

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 : **SCIENCE DE LA MATIERE**

Filière : **CHIMIE**

Spécialité : **CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire de Master

Thème

**Traitement des eaux de végétation par coagulation – floculation
et procédé d'oxydation avancée**

Présenté par : **OUKACI Ouerdia**
DAHMANI Nawel

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

Mme FERRAG	Fatiha	MCA	UMMTO	Présidente
Mme ALI	Oumessaad	MCB	UMMTO	Examinatrice
Mme CHEIKH	Assira	MCB	UMMTO	Promotrice

Session 2021 / 2022

Remerciements

Tout d'abord, Nous tenons à remercier notre promotrice Madame CHEIKH Assira, maître de conférences, à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou d'avoir accepté de nous encadrer, de nous diriger, on tient à vous dire un grand merci pour votre confiance, votre gentillesse et votre patience. Merci pour toute l'aide et le soutiens dans tous les instants, merci pour tout l'amour que vous nous avez transmis pour notre travail, aucun mot ne suffit pour vous exprimer notre reconnaissance et gratitude.

Nos remerciements vont aussi à madame FERRAG Fatiha, maître de conférences à l'UMMTO, qui a accepté de présider le jury, mais aussi pour son aide, sa générosité et ses encouragements continus.

Nous souhaitons aussi remercier Madame ALI Oumessaad, maître de conférences à l'UMMTO, qui nous a fait l'honneur d'examiner, d'évaluer notre travail, et pour ses judicieux conseils, sa bienveillance ainsi sa grande contribution.

Nos sincères remerciements vont aux ingénieurs de laboratoire (Ounissa, Rabeaa, Fouzia, Houria et djidji) qui nous ont énormément aidées lors de notre travail, aussi à karim le magasinier qui a mis à notre disposition les différents matériels et produits nécessaires.

Un grand remerciement pour nos camarades présents au sein du laboratoire pour l'entente, la bonne ambiance et l'aide qu'ils nous ont apportée.

Enfin, nous voudrions tout autant exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A ma chère maman

Quoi que je fasse ou que je dise je ne saurai pas à la hauteur de te remercier comme il se doit, tu m'as encouragé et soutenu tout au long de mon cursus, tes prières m'ont toujours accompagné, que dieu te protège et te garde pour nous.

A la mémoire de mon père

Que dieu t'accueille dans son vaste paradis

A mes chères sœurs :

Malika, Nassima et Lemya

A mes chers frères :

Djilali, Samir, Aghilas et Zidane

A mes chers neveux et nièces

Que dieu vous protège et vous guide vers le bon chemin

A toute ma famille

A tous mes amis

A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment

Ouerdia

Sommaire

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique :

I.1 Margine et environnement	4
I.1.1 L'oléiculture dans le monde	4
I.1.2.L'oléiculture en Algérie	4
I.1.3. L'oléiculture à Tizi-Ouzou	5
I.1.4. Extraction de l'huile d'olive	6
I.1.5. Sous produits de l'oléiculture	8
I.1.6. Les caractéristiques physico-chimiques des margines	8
I.1.6.1. Les constituants majeurs des margines	8
I.1.6.2. Les facteurs influents sur la qualité et la quantité des margines	9
I.1.7. Effets des margines sur l'environnement.....	9
I.1.7.1. Pollution des cours eaux	10
I.1.7.2. Pollution de l'air	10
I.1.7.3. Pollution du sol	10
I.2. Procédés de traitements des margines	10
I.2.1. Procédé de coagulation-floculation	11
I.2.1.1.Coagulants usuels.....	13
I.2.1.2. Optimisation de la Coagulation	14
I.2.1.3. Les paramètres qui influencent sur la coagulation floculation	14
I.2.2 Procédé d'oxydation avancé POA	15
I.2.2.1. Définition	15
I.2.2.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles	15
I.2.2.3. Principaux procédés d'oxydation avancée	16
I.2.2.4. Le Procédé Fenton	17

I.2.2.4.1. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	17
I.2.2.5. Couplage (H ₂ O ₂ /UV)	17
I.2.2.6. Procédé photo-Fenton	18
I.2.2.7. Le persulfate (PS)	18
I.2.2.8. Activation du persulfate	18
I.2.2.9. Réactivité du radical SO ₄ ^{-•}	20
I.2.2.10. Application de la technologie des micro-ondes en chimie	21
I.2.2.11. Applications de la photolyse Irradiation solaire	22

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Echantillonnage	24
II.2. Caractérisation des margines	24
II.3. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation.....	25
II.3.1 Réactifs	26
II.3.2 Appareillage.....	26
II.3.3. Procédure de coagulation-floculation	27
II.3.3.1. Détermination de la dose optimale des coagulants FeCl ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ et Ca(OH) ₂	27
II.3.3.2. Optimisation du pH en fixant la dose optimale du coagulant	27
II.3.3.3. Optimisation de la vitesse d'agitation	27
II.3.3.4. Optimisation du temps d'agitation rapide de coagulation	27
II.4. Traitement par le procédé d'oxydation avancé	28
II.4.1. Activation micro-onde	28
II.4.2. Activation par photolyse	28
II.5. Couplage Coagulation-floculation – POA	28
II.5.1. Activation par micro onde pour Al ₂ (SO ₄) ₃ et Ca(OH) ₂ et FeCl ₃	29
II.5.1.1. Effet de la puissance d'irradiation	29
II.5.1.2. Effet de la dose d'oxydant (K ₂ S ₂ O ₈)	29
II.5.2. Activation par les UV pour Al ₂ (SO ₄) ₃ et Ca(OH) ₂ : La Photolyse.....	29
II.5.3. Activation par UV pour FeCl ₃ : La Photon-Fenton	30

Chapitre III Résultats et discussion

III.1. Caractérisation physico-chimique des margines	33
III.2. Interprétation des paramètres importants	33
III.3. Essai de traitement des margines par coagulation-floculation	35
III.3.1 Application du coagulant sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$	35
III.3.1.1 Optimisation de la dose du sulfate d'aluminium et le temps de décantation:	35
III .3.1.2. Optimisation du pH	40
III .3.1.3 : Optimisation de la vitesse d'agitation	41
III.3.1.4. Optimisation du temps d'agitation rapide dans la phase de coagulation	42
III.3.2. Application du coagulant la chaux $Ca(OH)_2$	43
III.3.2.1. Optimisation du temps de décantation et de la dose $Ca(OH)_2$	43
III .3.2.2. Optimisation de la vitesse d'agitation de la chaux	46
III.3.2.3. Optimisation du temps d'agitation rapide de coagulation pour la chaux	47
III.3.3. Application du coagulant du chlorure ferrique $FeCl_3$	47
III.3.3.1. Optimisation de la dose et le temps de décantation	47
III.3.3.2. Optimisation de la vitesse d'agitation	51
III.3.3.3. Optimisation du temps d'agitation rapide de coagulation	52
III.4. Traitement des margines par oxydation avancée	53
III.4.1. Activation micro-onde	53
III.4.2. Activation par photolyse UV	55
III.5. Couplage Coagulation-floculation – POA	57
III.5.1. Activation par micro onde pour $Al_2(SO_4)_3$ et $Ca(OH)_2$ et $FeCl_3$	57
III.5.1.1. Cas du $Al_2(SO_4)_3/K_2S_2O_8$	57
III.5.1.2. Cas du $Ca(OH)_2/K_2S_2O_8$	59
III.5.1.3. Cas du $FeCl_3/K_2S_2O_8$: Procédé Fenton.....	62
III.5.2. Activation par rayonnement UV solaire :	64
III.5.2.1. Cas du $Al_2(SO_4)_3/K_2S_2O_8$	64
III.5.2.2. Cas du $Ca(OH)_2/K_2S_2O_8$	64
III.5.2.3. Cas du $FeCl_3/K_2S_2O_8$: Procédé photo-Fenton :	65
Conclusion générale	67
Références bibliographiques	69

Liste des figures

Figure I.1: Répartition du verger mondial en 2017.....	4
Figure I.2 : Zone oléicole en Algérie	5
Figure I.3 : Les processus d'extraction de l'huile d'olive	7
Figure I.4 : Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule	12
Figure I.5 : Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation	13
Figure I.6 : Classification des procédés d'oxydation avancée.	16
Figure I.7: Spectre électromagnétique	22
Figure III.1 : Variation de la DCO en fonction des doses du sulfate d'aluminium à différents temps de décantation	36
Figure III.2 : Taux d'abattement la DCO en fonction des doses du $Al_2(SO_4)_3$ pour 60 min de décantation.	37
Figure III.3 : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH. Concentration totale en $Al^{3+} = 1,85 \times 10^{-6}$ mol /L (0,5 mg/L).	38
Figure III.4 : Suivi du pH et de la conductivité en fonction des doses du sulfate d'aluminium ..	38
Figure III.5 : Variation de la DCO et des boues en fonction des doses de $Al_2(SO_4)_3$	39
Figure III.6 : Variation de la DCO en fonction du pH	40
Figure III.7 : Evolution du pH final en fonction du pH initial	40
Figure III.8 : Variation de la DCO en fonction des vitesses d'agitation	41
Figure III.9 : Variation de la DCO en fonction du temps de coagulation $Al_2(SO_4)_3$	42
Figure III.10 : Variation de la DCO en fonction du temps de décantation et des doses de la chaux	43
Figure III.11 : Taux d'abattement de la DCO en fonction des doses de la chaux à 60min.....	44
Figure III.12 : Suivi du pH et de la conductivité en fonction des doses de la chaux	44
Figure III.13 : Variation de la DCO et des boues en fonction des doses de la chaux	45
Figure III.14 : Variation de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation de $Ca(OH)_2$	46
Figure III.15 : Variation de la DCO en fonction du temps de coagulation de $Ca(OH)_2$	47
Figure III.16: Variation de La DCO en fonction des doses du Chlorure ferrique à différents temps de décantation.	48

Figure III.17 : Taux d'abattement de la DCO en fonction des doses du chlorure ferrique à 30min.....	48
Figure III.18 : Suivi du pH et la Conductivité en fonction des doses du Chlorure Ferrique.	49
Figure III.19 : Diagramme de solubilité du fer (Gregory, 2006)	50
Figure III.20: Variation de la DCO et des boues en fonction des doses de FeCl ₃	50
Figure III.21 : Variation de la DCO en fonction des vitesses d'agitation pour FeCl ₃	51
Figure III.22 : Variation de la DCO en fonction du temps de coagulation de FeCl ₃	52
Figure III.23 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.....	53
Figure III.24 : Variation de la DCO en fonction du temps pour les différentes puissances micro-onde.....	54
Figure III.25 : Variation du pH en fonction du temps pour les différentes puissances micro-onde	55
Figure III.26 : variation de la DCO en fonction du temps d'exposition aux UV solaire	56
Figure III.27 : Variation de la DCO en fonction du temps pour les différentes puissances micro-onde de Al ₂ (SO ₄) ₃ /K ₂ S ₂ O ₈	57
Figure III.28: Variation de la DCO en fonction des doses de K ₂ S ₂ O ₈ pour la puissance de 450W	58
Figure III.29 : Variation des polyphénols de AL ₂ (SO ₄) ₃ /K ₂ S ₂ O ₈ en fonction du temps pour la puissance 450 W.	59
Figure III.30 : Variation de la DCO en fonction du temps pour les différentes puissances micro-onde de Ca(OH) ₂ / K ₂ S ₂ O ₈	60
Figure III.31 : variation des polyphénols de Ca(OH) ₂ /K ₂ S ₂ O ₈ en fonction du temps de la puissance 150W d'radiation micro-onde.....	60
Figure III.32: Variation de la DCO en fonction des doses de K ₂ S ₂ O ₈ pour la puissance de 150W	61
Figure III.33: Variation de la DCO de FeCl ₃ /K ₂ S ₂ O ₈ en fonction du temps pour les différentes puissances micro-onde du procédé Fenton.....	62
Figure III.34: Spéciation des espèces de Fe ³⁺ en fonction du pH	62
Figure III.35 : variation des polyphénols de FeCl ₃ /K ₂ S ₂ O ₈ en fonction du temps de la puissance 650W d'radiation micro-onde.....	63
Figure III.36 : variation de la DCO de AL ₂ (SO ₄) ₃ /K ₂ S ₂ O ₈ en fonction du temps d'exposition aux UV	64

Figure III.37: variation de la DCO de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps d'exposition aux UV	64
Figure III.38 : variation de la DCO de $\text{FeCl}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps d'exposition aux UV	65
Figure III.39: variation de la DCO en fonction du temps d'exposition aux UV	66

Liste des images

Image II.1 : JAR TEST	25
Image II.2 : micro-onde	28
Image II.3 : Exposition aux UV	29
Image III.1 : Surnageant et boue de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	39
Image III.2 : Surnageants et boues de la chaux	46
Image III.3 : Surnageant et boue de FeCl_3	51
Image III.4 : Comparaison entre les trois surnageants	52
Image III.5 : Surnageant avec différentes doses de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10, 20 et 40 g/L du plus foncé au plus clair)	58
Image III.6 : Surnageant du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avant et après le POA	61

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition chimique des margines.....	8
Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	9
Tableau I.3: différentes procédés de traitements des margines.....	11
Tableau II.1: Quelques paramètres de caractérisation des margines.....	25
Tableau III.1.1Caractéristiques chimiques des margines utilisées.....	33
Tableau III.2: Résumé global des résultats obtenus.....	53

Liste d'abréviation

DCO : Demande chimique en oxygène (mg d'O₂/L) ;

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène au bout de 5 jours (mg d'O₂/L) ;

MES : Matière en suspension ;

MVS : Matière volatile en suspension (g/L) ;

MS : Matière sèche (g/L) ;

MM : Matière minérale (g/L) ;

tr/mn : tours par minute ;

POA : procédé d'oxydation avancée ;

OH· : Radicaux hydroxyles ;

SO₄⁻²· : Radicaux persulfates ;

UV : Rayonnement Ultraviolet ;

W : Watt;

US EPA : U.S Environment Protection Agency

Introduction générale

L'industrie oléicole est l'une des activités primordiales pour l'homme à cause de sa production de l'huile d'olive. Elle se concentre principalement dans les pays méditerranéens. Cette activité engendre en plus de l'huile d'olive deux autres résidus l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines). Cette dernière est appelé aussi eaux de végétation.

Elles sont constituées d'eau contenue dans les cellules de la drupe, des eaux de lavage, et celles liées au processus de traitement.

A cause de leur charge organique très élevée, leur acidité ainsi que leur teneur en phénols et polyphénols difficilement dégradables, ces effluents posent d'importants problèmes pour leur élimination.

En Algérie ne subissant aucun traitement, ces margines sont souvent rejetées dans le milieu naturel.

Afin d'éliminer ou réduire la pollution causée par les margines, plusieurs techniques physiques, chimique, ou biologique ont été mises au point. Cependant, souvent à cause de contraintes économiques et de complexité de certains procédés, elles sont moins valorisés et mal considérés et ne trouvent pas une réelle application industrielle. Il est donc nécessaire d'approfondir la recherche sur le développement de nouvelles méthodes et technologies sur le traitement des margines avec divers procédés en vue de réduire leur impact sur l'environnement.

Parmi ces procédés, la coagulation-floculation semble être une technique adaptée à ce genre de rejet, elle permet l'élimination d'une charge importante de la pollution. Cependant, vu la quantité de produit utilisé, son application est restreinte. De plus, elle ne permet pas une élimination totale de la pollution.

Une autre technologie est en plein essor c'est les procédés d'oxydation avancée, POA. ces derniers sont basés sur la production et l'utilisation d'oxydant très réactif, non sélectif, le radical hydroxyle et persulfate. Les molécules organiques complexes sont ainsi soit transformées en sous produits d'oxydation plus avancées que les composés d'origine ou bien complètement minéralisées en CO₂ et H₂O. Son principal inconvénient est que les POA sont généralement recommandés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (DCO < 5 g d'O₂/L)

Etant donné que chaque procédé mis en œuvre individuellement génère des inconvénients, nous nous sommes intéressés au couplage de procédé physico – chimique qui est la coagulation – floculation et le procédé d’oxydation avancée.

Pour cela, nous avons structuré notre document de la manière suivante ;

Un chapitre théorique constitué de deux parties. Dans la première partie nous avons mis en places des généralités sur les déchets liquides de l’industrie oléicole qui sont les margines, leurs caractéristiques, leurs impact sur l’environnement ainsi que les différentes techniques de traitement.

Dans la seconde partie, nous avons mis l’accent sur la coagulation floculation et les procédés d’oxydation avancée utilisés dans notre étude.

Le deuxième chapitre sera consacré à la technique expérimentale que nous avons adopté pour le traitement des margines, le matériel utilisé ainsi que la méthodologie analytique.

Le troisième et dernier chapitre portera sur l’interprétation des résultats obtenus lors de notre travail.

Ce manuscrit s’achèvera par une conclusion générale.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique :

I.1 Margine et environnement :

I.1.1 L'oléiculture dans le monde :

Le patrimoine oléicole mondial est estimé actuellement à 900 millions d'oliviers plantés sur une superficie de 11 millions d'hectares. Les pays méditerranéens comptent plus de 850 millions d'oliviers sur une superficie d'environ 8,16 millions d'hectares, soit 80% du patrimoine mondial. [1] La majorité des olives produites sont transférées vers les huileries, traditionnelles ou modernes, pour l'extraction l'huile d'olive, dont la production mondiale en 2021/22 a été estimée à 3.100.000 tonnes [2].

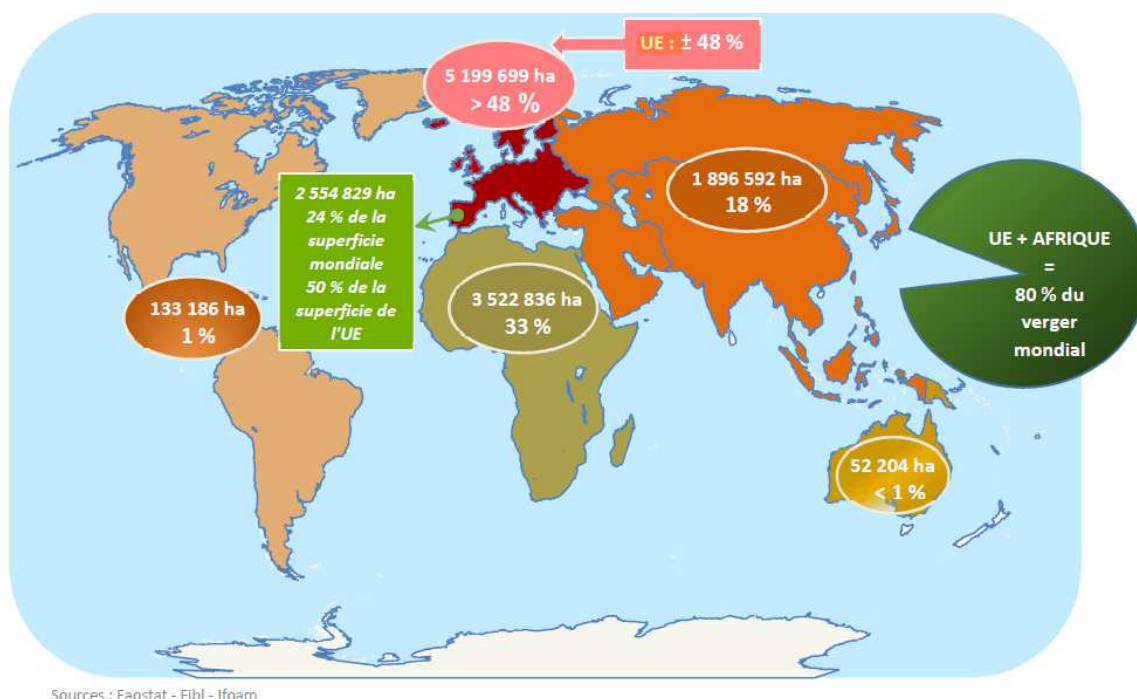


Figure I.1: Répartition du verger mondial en 2017. [3]

I.1.2.L'oléiculture en Algérie :

L'oléiculture représente la culture fruitière la plus répandue en Algérie. C'est l'un des pays du bassin méditerranéen dont les conditions climatiques favorisent la culture de l'olivier. Il ne faut pas oublier que même pendant la période coloniale, l'oléiculture était une filière totalement algérienne [4]. Le patrimoine oléicole Algérien est estimé à 32 millions d'oliviers, ce qui représente 4,5% du patrimoine mondial. Depuis 2014, l'offre Algérienne d'huile d'olive a augmenté de 1,8% sur un an. Avec 92 mille tonnes métriques en 2019, le pays était classé au 6ème rang en comparant aux autres pays en matière d'approvisionnement [2].

Les rapports du NADP (Plan National de Développement Agricole) indiquent que l'Algérie possède une superficie totale de 420 000 ha [5].

L'oléiculture est concentrée exclusivement au niveau de 6 principales wilayas, trois wilayas de la région du Centre, qui représente plus de 50% de la surface oléicole nationale (Bejaia, Tizi-Ouzou, Bouira) et trois de la région Est (Bourdj Bou Arreridj, Sétif et Jijel). Quant au reste du verger oléicole plutôt consacré à la production d'olives de table, il se trouve essentiellement dans trois autres wilayas (Tlemcen, Mascara et Relizane) [6].



Figure I.2 : Zone oléicole en Algérie [7]

I.1.3. L'oléiculture à Tizi-Ouzou :

La production d'huile d'olive réalisée à Tizi-Ouzou durant la campagne oléicole 2021/2022 est satisfaisante en dépit des incendies ravageurs de l'été dernier qui ont détruit une partie importante de l'oliveraie de la wilaya, a rapporté l'APS, citant la Direction locale des Services Agricoles (DSA). La production d'huile d'olive réalisée à Tizi-Ouzou durant la saison oléicole 2021/2022, clôturée en mars, est estimée donc à plus de 11,9 millions de litres, selon les chiffres communiqués à l'APS par la chargée de la filière oléicole auprès de la direction locale des services agricoles.

Le volume de l'huile d'olive réalisé représente une quantité de 723 368 quintaux d'olives récoltées et triturées avec le rendement moyen de 16 litres/quintal, soulignant que la production de l'huile d'olive réalisée durant cette campagne a connu ainsi une hausse par rapport à la saison précédente.

En dépit de la perte d'une superficie de 19 000 hectares d'oliviers dans les incendies du mois d'août 2021, la hausse de la production s'explique également par les conditions climatiques favorables pendant la période de floraison et l'entrée en production des jeunes plantations. [8]

I.1.4. Extraction de l'huile d'olive :

La technique d'extraction d'huile d'olive a subi de nombreuses évolutions au cours du temps qui peuvent être regroupées en deux grandes catégories : les évolutions relatives au broyage des olives et les évolutions relatives à la séparation des différentes phases. Entre ces deux grandes étapes, la pâte d'olive est malaxée afin d'être homogénéisée et de permettre la coalescence des gouttelettes d'huile.

La phase liquide est un mélange d'eau et d'huile qu'il faut séparer. Cela se fait soit par simple décantation gravitationnelle, soit par centrifugation. Dans les deux cas la phase aqueuse aussi appelée « margines » est séparée de l'huile et constitue le second coproduit de la fabrication de l'huile d'olive. La phase grasse est l'huile d'olive pure ; comme aucun traitement ni aucune réaction chimique supplémentaire n'est nécessaire, l'huile d'olive est comestible en l'état. [9]

La figure suivante (figure I.3) présente les principales étapes de l'extraction de l'huile d'olive, ainsi que les sous-produits générés au cours de ce processus.

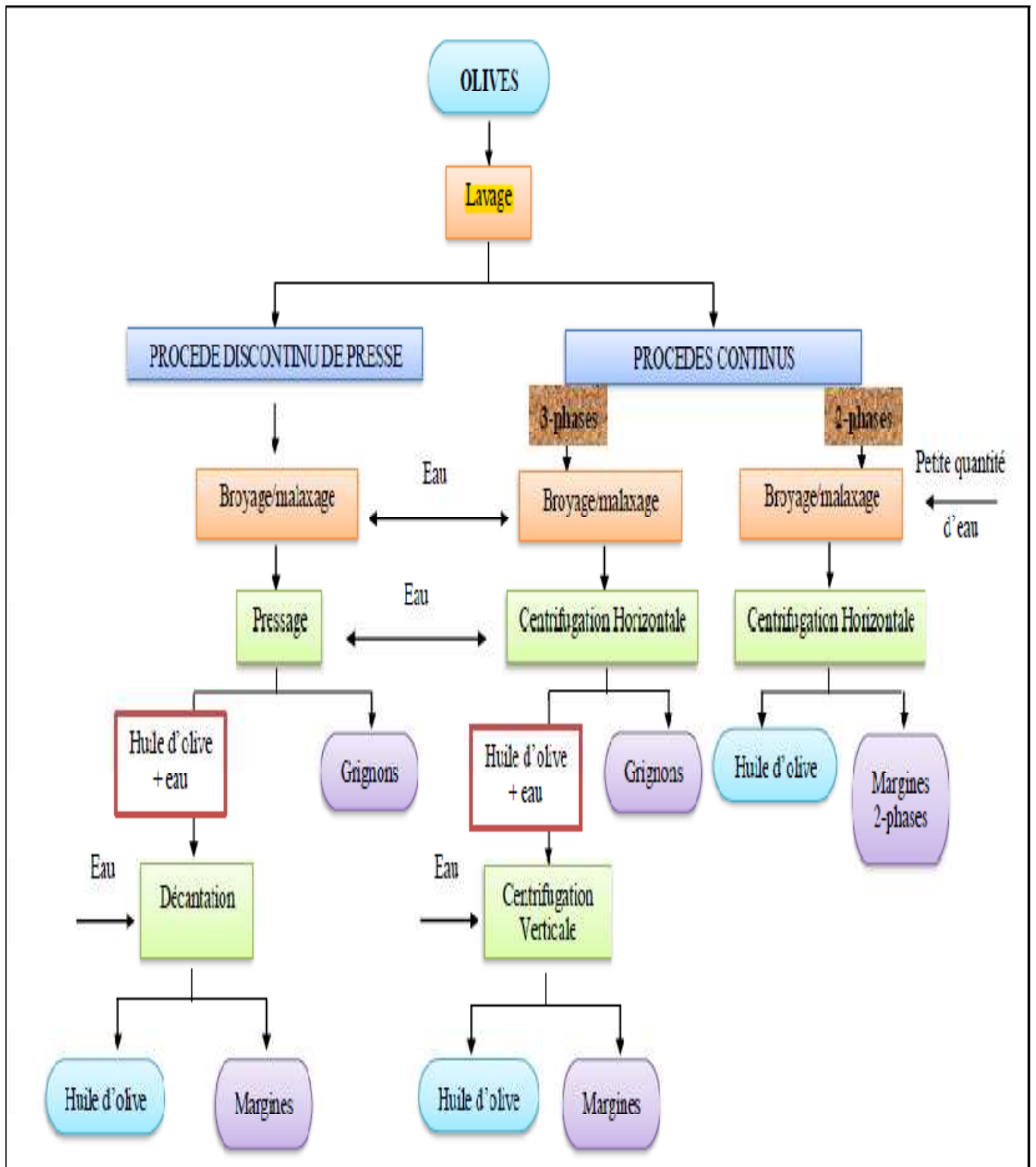


Figure I.3 : Les processus d'extraction de l'huile d'olive [10]

I.1.5. Sous produits de l'oléiculture :

Durant la fabrication des huiles d'olive on obtient deux co-produits liquides (margine) et solide (grignon)

I.1.5.1. Les grignons d'olives : Les tourteaux, plus communément appelés grignons, sont les résidus solides récupérés à la suite de la première pression ou centrifugation (peau de l'olive, noyaux, etc.). Ce produit peut être transformé en un produit destiné à l'alimentation animale, en engrais, ou subir une extraction chimique afin de produire de l'huile de grignons d'olive pour la fabrication du savon.

I.1.5.2. Les margines ou eau de végétation : ce sont la phase aqueuse issue de la centrifugation. Elles sont très abondantes dans l'extraction à trois phases du fait de l'injection d'eau à la pâte avant centrifugation. Les margines contiennent encore de l'huile et sont traitées une deuxième fois pour en extraire un maximum d'huile [11]. Cette grande quantité engendre un grand problème environnemental, c'est l'objectif principal de notre travail.

I.1.6. Les caractéristiques physico-chimiques des margines

I.1.6.1. Les constituants majeurs des margines

Des recherches ont été réalisées sur la composition pondérale typique des margines au niveau de quelques pays producteurs des huiles d'olives situés au niveau du bassin méditerranéen. Les résultats étaient comme suit :

Tableau I.1 : Composition chimique des margines [12].

Désignation	Valeurs
Eau	83-88 %
Matière organique	10,5-15 %
Matière minérale	1,5-2 %
Polyphénols	4,5-6,5 %
Matière azotée	1,25-2,4 %
Matière grasse	0,03-1 %

I.1.6.2. Les facteurs influents sur la qualité et la quantité des margines

La qualité physico-chimique et la quantité des margines est en fonction de plusieurs paramètres à savoir :

- Le système d'extraction mis en jeu ;
- La variété d'olive ;
- La quantité d'eau utilisée ;
- la période de cueillette ;
- Les conditions climatiques. [11]

La composition des eaux de végétation ou margines sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques des margines [13].

Paramètres	Valeurs
DCO (mg d'O ₂ /l)	60000-180000
DBO ₅ (mg d'O ₂ /l)	20000-55000
pH	4,5 - 6
Chlorures (mg/l)	5000-6000
Phosphore (mg/l)	50-70
Phosphate (mg/l)	170-190
Azote ammoniacal (mg/l)	100-150
Azote nitrique (mg/l)	3-4
Azote nitreux (mg/l)	5,5-6,5
Phénols (mg/l)	4-5
Potassium (mg/l)	4000-6000
Sodium (mg/l)	15-25

I.1.7. Effets des margines sur l'environnement

Ces eaux fortement polluées causent de sérieux dégâts à l'environnement. En Algérie, les margines sont couramment déversées à l'état brut dans le milieu naturel pour atterrir dans les cours d'eau. Leurs différents impacts sur la nature sont:

I.1.7.1. Pollution des cours eaux

La charge en matières organiques des margines empêche les eaux de s'auto-épurer, ainsi la pollution peut s'étendre sur de très longues distances. Leur teneur en matières grasses provoque la formation d'un film imperméable qui empêche la pénétration de la lumière et de l'oxygène dans les eaux. A ces effets, s'ajoute leur acidité élevée qui est responsable de l'asphyxie de la faune et la flore marine. [14]

I.1.7.2. Pollution de l'air

Cette pollution est généralement engendrée par la décomposition des margines. La teneur élevée en sels de ces eaux de végétation, leur forte charge organique et leur acidité sursaturent les milieux récepteurs et engendrent des conditions d'anaérobiose adéquates au dégagement d'odeur désagréable liée à la formation d'hydrogène sulfureux (H₂S) lors du processus de fermentation.

I.1.7.3. Pollution du sol

L'épandage des margines a pour conséquence la réduction de la qualité des sols. Elles ont pour effets l'augmentation de la salinité ainsi que la diminution du pH de ces derniers [15]. Certaines substances toxiques des margines, telles que les composés phénoliques peuvent inhiber l'activité microbienne et détruire la microflore du sol [16].

I.2. Procédés de traitements des margines :

Dans le tableau I.3, on citera les procédés les plus employées pour le traitement des margines

Tableau I.3: différentes procédés de traitements des margines

Type de traitement	Le procédé
Traitement physique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Centrifugation ✓ Différentes filtrations ✓ Procédé thermique : évaporation naturelle, évaporation forcée, distillation ✓ Technique membranaire : UF, NF, OI.. ✓ Incinération
Traitement chimique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Adsorption ✓ Photocatalyse
Traitement physico-chimique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Coagulation-Floculation ✓ Electrocoagulation
Traitement biologique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Aérobie ✓ Anaérobie ✓ Par lagunage
Traitement d'oxydation avancée	<ul style="list-style-type: none"> ✓ photochimique ✓ non photochimique
Traitement combiné	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ultrafiltration-oxydation avancé ✓ Oxydation avancée-traitement biologique ✓ Coagulation-Oxydation avancée

Il est primordial de choisir un traitement adéquat aux caractéristiques des margines, c'est donc pour cela que notre choix s'est focalisé sur le traitement physico-chimique qui est la coagulation-floculation et sa combinaison avec les procédés d'oxydation avancée ci-dessous nous allons détailler leurs principes.

I.2.1. Procédé de coagulation-floculation :

L'eau contient de nombreux composés qui peuvent se regrouper en trois catégories

- *Matières en suspension MES* : Ces produits peuvent être d'origine minérale ou organique. A ces composés s'ajoutent les micro-organismes. Ces substances sont responsables en particulier, de la turbidité et de la couleur.

- *Matières colloïdales* (moins de 1 micro) ce sont des MES de même origine que les précédentes mais de plus petite taille, dont la décantation est excessivement lente. Elles sont également génératrices de turbidité et de couleur.
- *Matières dissoutes* (moins de quelques nanomètres) : Ce sont généralement des cations ou des anions, Une partie de la matière organique est également sous forme dissoute. On trouve aussi des gaz (O_2 , CO_2 , H_2S ,...).

Les colloïdes sont donc des particules impossibles à décanter naturellement En effet, les colloïdales sont soumis à deux grands types de forces :

- Force d'attraction de Van der Waals, liée à la structure et à la forme des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu (E_A).
- Force de répulsion électrostatique, liée aux charges superficielles des colloïdes (E_R).

La stabilité d'une suspension colloïdale dépend du bilan des forces d'attraction et de répulsion, dont le niveau énergétique est donné par : $E = E_A + E_R$

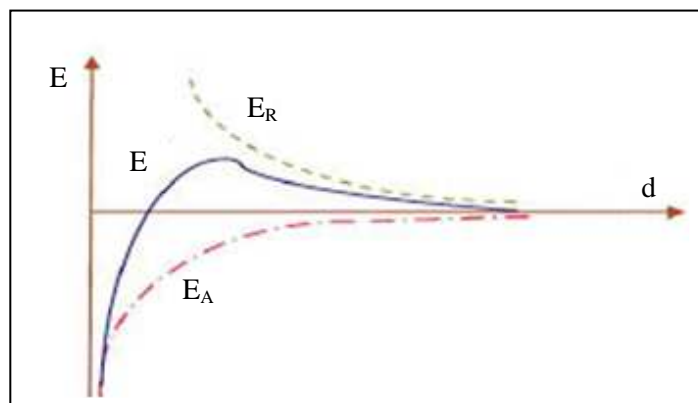


Figure I.4 : Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule [17]

Pour déstabiliser la suspension, il faut franchir la barrière énergétique, et pour cela afin de favoriser l'agglomération des colloïdes, il faut diminuer les forces de répulsion électrostatique, c'est la coagulation qui réalise cette déstabilisation.

La coagulation-floculation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension et colloïdales. Elle consiste à traiter les margines avec les produits tensioactifs ou certains coagulant [18].

En effet, ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui neutralise la charge négative des colloïdes (les polluants organiques) afin de former des floccs volumineux. Ces floccs s'agglomèrent et s'éliminent par décantation.

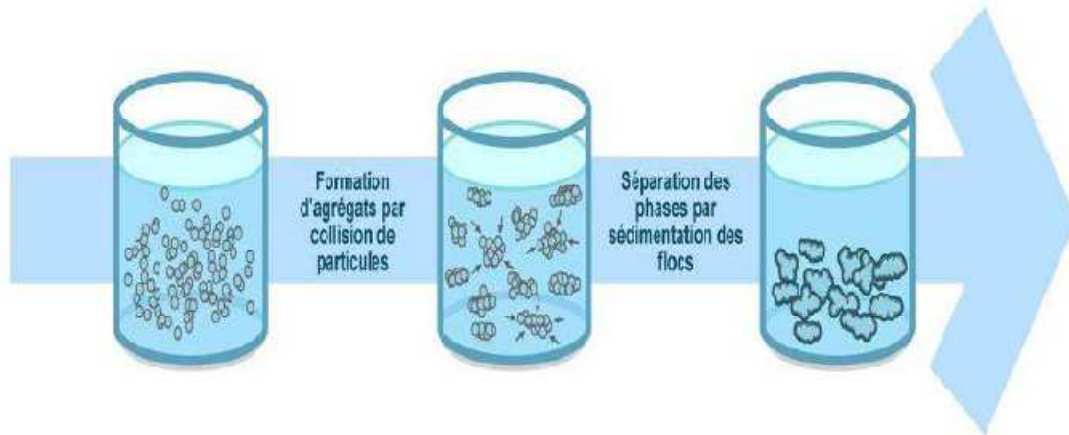


Figure I.5 : Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation

I.2.1.1. Coagulants usuels

Les coagulants sont le plus souvent des sels de métal trivalent (fer, aluminium) qui apportent beaucoup d'ions positifs (cations) [19]

a) Les sels de fer

Les sels de fer sont généralement plus coûteux que le sulfate d'aluminium, ce qui explique leur emploi plus restreint. Par ailleurs, ils se révèlent plus efficaces comme coagulants quant à l'abattement des substances humiques [20]

On peut citer :

- ✓ Le chlorure ferrique $[\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}]$
- ✓ Le chlore sulfate ferrique $[\text{FeSO}_4\text{Cl}]$,
- ✓ Le sulfate ferreux $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O}]$.

b) Les sels d'aluminium

Le sulfate d'aluminium (appelé communément alun) $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}]$, C'est le coagulant le plus utilisé, vu son efficacité et son prix relativement bas [21]

- c) **La chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$** : L'hydroxyde de calcium est un corps chimique minéral, composé ionique du cation calcium et de l'anion hydroxyde, de formule brute $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Elle entraîne l'augmentation du pH et elle favorise la formation et la décantation des hydroxydes.

I.2.1.2 Optimisation de la Coagulation

Lors de la coagulation, il faut chercher :

- La maximisation de la déstabilisation des particules et des colloïdes organiques pour faciliter leur agglomération et leur enlèvement subséquent, par un procédé de séparation solide-liquide.
- La minimisation de la concentration en coagulant résiduel.
- La minimisation de la production des boues.
- La minimisation des coûts d'opération.

I.2.1.3 Les paramètres qui influencent sur la coagulation floculation

a) Dose et nature du coagulant

La dose du coagulant à mettre en œuvre sont fonction de leur efficacité relative. Dans le cas des ions monovalents la quantité nécessaire est de 100 pour une dose de 1 pour les ions trivalents, par conséquent les coagulants utilisés sont des sels cationiques trivalents [22].

b) pH

C'est la variable la plus importante à prendre en considération au moment de la coagulation. Pour chaque effluent à traiter il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement, plage qui est fonction du coagulant utilisé. Lorsque la coagulation se produit hors de cette plage optimale, il faut augmenter la quantité du coagulant [22].

c) Sels dissous :

Selon leurs qualités et leurs quantités, les sels présents dans l'effluent à traiter exercent certaines influences sur la coagulation - floculation:

- Modification de la plage de pH ;
- Modification du temps requis pour la floculation ;
- Modification de la quantité de coagulant requis

d) Température

La température de l'effluent à traiter influe sur sa viscosité et de ce fait sur la décantation. La diminution de la température de l'eau entraîne une augmentation de sa viscosité [22]. A de très basses températures la décantation des floes devient très délicate.

e) Influence du temps et de la vitesse du mélange

Au cours de la coagulation - floculation, on procède au mélange des produits chimiques en deux étapes : mélange rapide à courte durée suivie d'un mélange lent à longue durée. Les temps nécessaires pour les réactions de coagulation et de floculation sont des paramètres essentiels. La cinétique est influencée par la nature du milieu, la température, la concentration en colloïdes, la présence inhibiteurs etc...

La mise en œuvre de ces réactions peut être caractérisée par le paramètre adimensionnel qui est le temps de contact.

La vitesse est aussi nécessaire du fait qu'un mélange rapide inadéquat et très énergétique risquera de briser les floccs, à cause des forces de cisaillement qui s'exercent sur eux [22].

I.2.2 Procédé d'oxydation avancé POA :

C'est dans le but de développer des techniques de traitement destructif et rapide qui ont pour but la minéralisation totale des polluants en CO₂, H₂O et composés inorganiques, moins coûteux et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

Les procédés d'oxydations avancées répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- Ne pas induire de pollution secondaire ;
- Ne pas être toxique ;
- Ne pas être corrosif pour les équipements ;
- Être le plus rentable possible ;
- Être relativement simple à manipuler.

I.2.2.1. Définition

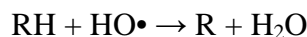
Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux HO• pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime.

I.2.2.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles

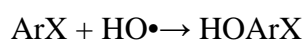
Il existe trois possibilités d'attaque des radicaux hydroxyles sur les composés organiques :

a) Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)

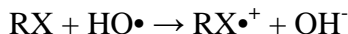
Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.

**b) Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)**

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles ou hydroxyariles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.

**c) Transfert d'électrons (oxydoréduction)**

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité des réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène, il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires $\text{R}\cdot$;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires $\text{R}\cdot$ qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombinaison entre eux.

II.2.2.3. Principaux procédés d'oxydation avancée :

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération : Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur l'organigramme suivant:

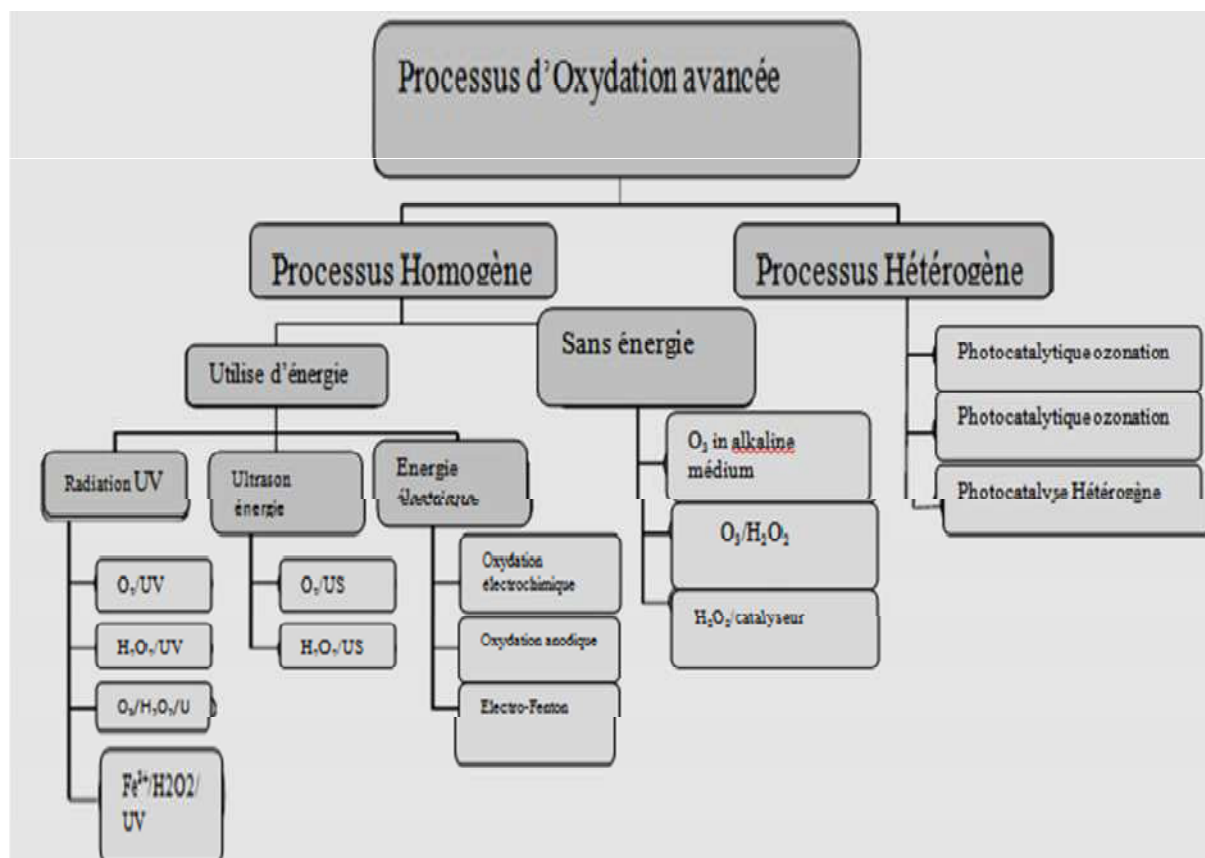


Figure I.6 : Classification des procédés d'oxydation avancée [23].

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes :

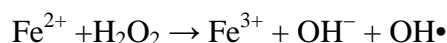
- les procédés d'oxydation chimique ou photochimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV et O_3/UV),
- les procédés photocatalytiques en phase homogène ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$) et/ou hétérogène (UV/TiO_2),
- les procédés d'oxydation électrochimique et
- les procédés d'oxydation sonochimique.

Dans cette partie nous nous sommes focalisés sur les principes des procédés d'oxydation chimiques et les techniques photochimiques en phase homogène qui sont la base de cette étude.

I.2.2.4. Le Procédé Fenton :

La réaction de Fenton correspond au système d'oxydation radicalaire le plus connu. Il permet d'éliminer une grande variété de polluants en solution. Ce procédé consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels ferreux ou ferriques pour un pH acide :

Les réactions du réactif de Fenton sont amorcées par l'interaction d'ions ferreux avec l'excédent de peroxyde d'hydrogène selon la formule suivante :



I.2.2.4.1. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton :

a) Effet du pH :

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 3,5. En effet, en dehors de cet intervalle l'efficacité de ce procédé diminue.

b) Effet de température :

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de rejet d'huileries sur une large gamme de température en (gamme de 11 à 41°C) [24].

c) Influence de la concentration des réactifs :

Une forte concentration de Fe^{2+} comme catalyseur accélère la cinétique sans influencer le rendement de la réaction. Cela est due à la réaction parasite entre $\text{HO}\bullet$ et Fe^{2+} .

Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique de celle-ci.

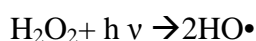
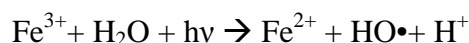
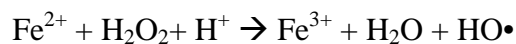
I.2.2.5. Couplage (H_2O_2 /UV) :

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O — O de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Les procédés photochimiques constituent autre type de procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie.

I.2.2.6. Procédé photo-Fenton :

Le procédé photo-Fenton est un couplage entre l'irradiation UV/Visible et la réaction de Fenton H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur). L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse du Fe^{3+} . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV/Visible selon les formules suivantes :



Cependant l'irradiation UV ne conduit pas seulement à la formation supplémentaire des radicaux $\text{HO}\bullet$ mais aussi au recyclage du catalyseur Fe^{2+} par réduction de Fe^{3+} , ce qui entraîne l'augmentation des Fe^{2+} par conséquent l'accélération de la réaction.

Dans notre étude, nous avons utilisé les persulfates de potassium comme oxydant avec comme mode d'activation les irradiations aux micro-ondes, le fer et la photolyse.

I.2.2.7. Le persulfate (PS)

Le persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) répond le plus aux caractéristiques d'un meilleur oxydant. Il n'est pas coûteux, disponible commercialement, donne des ions sulfates comme produits terminaux qui ne sont pas toxiques (dose fixée par USEPA dans l'eau = 250 mg L^{-1}) [25].

Le PS est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Il apparaît ainsi que les procédés d'oxydation basés sur l'ion ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) constituent une technologie pour l'oxydation des composés les plus récalcitrants [26].

I.2.2.8. Activation du persulfate

Pour obtenir les radicaux sulfates qui sont des espèces oxydantes très puissantes et qui ont des propriétés très similaires à celles des radicaux hydroxyles $\text{HO}\bullet$, il faut activer le persulfate. Cette activation se fait par quatre voies:

a) Activation thermique

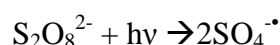
L'activation thermique du PS résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O. Cette liaison O-O, a une énergie de 120 à 140 kJ M⁻¹ [27, 28].



Cette énergie de liaison relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du PS sera lente à température ambiante et ce dernier présente des capacités limitées pour oxyder les composés organiques dans ces conditions [29, 30].

b) Activation par photolyse

Le persulfate peut être activé par photolyse pour donner des radicaux sulfates [31, 32].



Les longueurs d'onde de photo transformation rencontrées pour l'activation de persulfate sont comprises entre 193 et 351 nm [33] avec un maximum d'absorption à 215 nm [34].

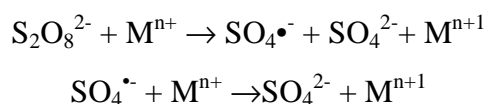
c) Activation par l'électron

La réaction d'un électron avec l'ion S₂O₈²⁻ peut aussi l'activer et conduire à la formation d'un radical sulfate SO₄^{•-} et d'un anion sulfate.



d) Activation par les métaux

La décomposition de PS peut aussi se faire en présence des métaux. Durant l'activation par les métaux, ces derniers sont impliqués à la fois dans la génération et dans l'inhibition de ces radicaux, [35] il faut donc trouver les conditions optimales pour l'ajout des métaux.



Les métaux les plus utilisés dans les applications *in situ* sont le Fe²⁺ et le Fe³⁺ grâce à leurs abondances dans la nature. Mais il faut optimiser leurs quantités d'ajout car s'ils sont en excès, la 2^{ème} réaction sera favorisée et on diminuera la réactivité du système.

I.2.2.9 Réactivité du radical SO₄^{•-}

C'est un puissant oxydant (couple SO₄^{•-}/SO₄²⁻) qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques puisque son pouvoir oxydant est proche de celui du radical hydroxyle OH[•] avec un potentiel d'oxydation de 2,6V.

Le pH joue un rôle important pour les radicaux sulfates. Des études montrent que les radicaux sulfates prédominent dans la photolyse du persulfate en milieu neutre ou acide. Alors qu'en milieu alcalin ($\text{pH} > 8,5$), les radicaux sulfates se reconvertissent rapidement en radicaux OH^\bullet et les radicaux hydroxyles deviennent les radicaux prépondérants à $\text{pH} > 10,7$ [36].

En résumé :

- $\text{pH} < 7$: $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est le radical prédominant
- $\text{pH} = 9$: $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et OH^\bullet sont présents en solution
- pH (*i.e.* 12) : OH^\bullet est le radical prédominant.

De plus à pH basique, la formation du radical OH^\bullet entraîne une dégradation plus rapide du Persulfate [36].

I.2.2.10. Application de la technologie des micro-ondes en chimie

La technologie micro-ondes est une technique mature qui trouve une large application dans les domaines de la science des matériaux, les télécommunications, technologies de l'information. Elle est aussi utilisée dans diverses applications environnementales, y compris les procédés d'extraction, la décontamination des sols [37], l'assainissement des déchets dangereux et radioactifs, la désulfuration du charbon, [38], le traitement des boues [39], la catalyse chimique et la synthèse organique [40].

En outre, comme rapporté dans la littérature [37, 41, 42], la technique micro-onde peut être couplée avec les procédés d'oxydation avancée [43, 44, 45]. Le principal avantage de cette combinaison est la stimulation de la production de radicaux libres oxydants et la rapide polarisation des molécules polluantes [46].

Cette combinaison conduit à une obtention d'une température de réaction désirée en un délai plus court par rapport à la méthode d'oxydation thermique ou catalytique traditionnelle. Ce qui favorise la dégradation rapide des polluants.

Les deux oxydants les plus utilisés sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) [37].

Le mécanisme de la polarisation est responsable de l'amélioration de la dégradation des polluants dans les systèmes micro-onde et oxydant. Ce mécanisme augmente la température rapidement par rapport aux méthodes conventionnelles de chauffage, ce qui provoque la décomposition de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en augmentant la concentration en radicaux persulfates.

La technique des micro-ondes combinée avec les procédés Fenton est considérée comme une technologie prometteuse pour la réduction la concentration des eaux polluées.

I.2.2.11. Applications de la photolyse Irradiation solaire :

Les radiations extraterrestres ont une intensité de 1367 W.m^2 et une longueur d'onde comprise entre 200 et 50000 nm, mais réduite entre 280 et 4000 nm, lorsqu'elles atteignent la surface de la terre en raison de l'absorption par les différents composants de l'atmosphère (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les nuages) [47].

Le spectre solaire (figure I.7) est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde ou «couleurs». En effet, elle est composée de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation de Planck suivante :

$$E = h \nu = hc/\lambda$$

Avec :

h : constante de Planck ;

ν : fréquence (Hz)

C : vitesse de la lumière (m.s^{-1})

λ : longueur d'onde (cm^{-1})

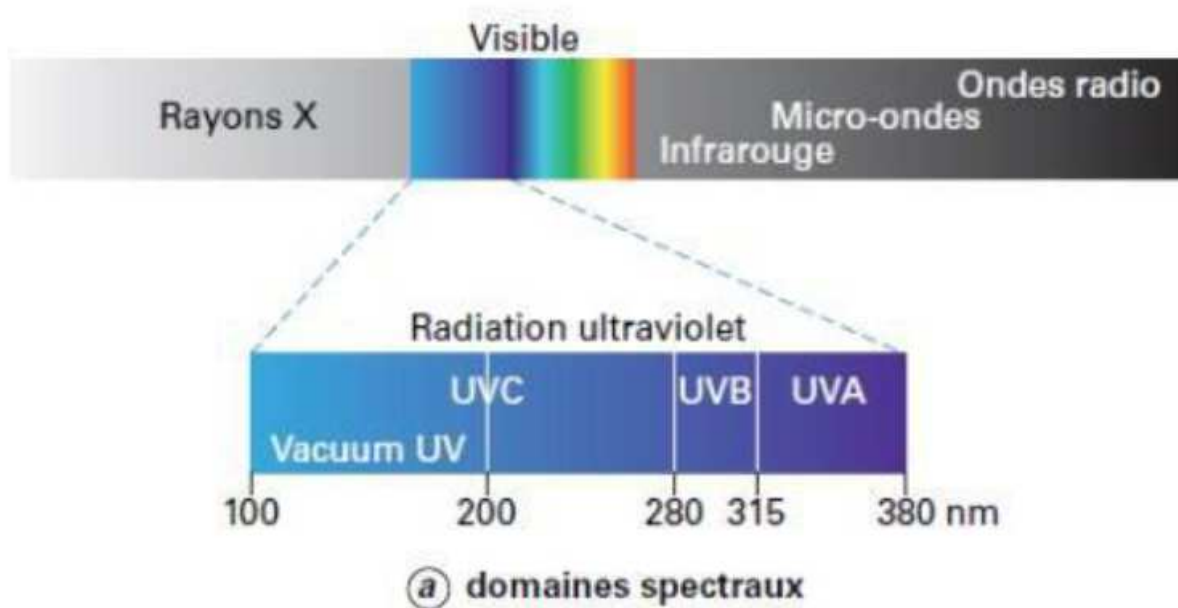


Figure I.7: Spectre électromagnétique [48].

- **L'ensoleillement en Algérie :**

L'Algérie possède un climat méditerranéen au Nord et désertique sec au sud. En général, le temps en Algérie est ensoleillé, avec un total de 3650 heures d'ensoleillement par an. [49].

Chapitre II

Matériels et méthodes

Afin d'évaluer dans quelle mesure le couplage Coagulation-floculation et POA peut effectivement apporter une solution vis à vis de la problématique de la pollution des eaux par les margines, notre travail va articuler de la façon suivante :

Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de la coagulation-floculation en utilisant différents coagulants chimiques en cherchant les conditions optimales pour les mettre en œuvre tout en suivant plusieurs paramètres.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux traitements des margines par le procédé d'oxydation avancée où le persulfate de potassium est utilisé comme oxydant et dont son activation sera assurée par différentes techniques (irradiation micro-onde, photolyse et fenton).

Enfin, le couplage Coagulation-floculation-POA sera réalisé pour traiter les surnageants issus du premier procédé.

Ce chapitre décrit de façon détaillée le matériel et les méthodes expérimentales utilisés.

II .1. Echantillonnage :

L'étude expérimentale de notre travail a été réalisée dans le laboratoire de Chimie de l'environnement à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Les margines de cette étude ont été obtenues à partir d'une huilerie moderne située dans la région d'Azazga dans le chef-lieu de la Wilaya de Tizi-Ouzou, Algérie. Elle est munie d'un système moderne d'extraction à trois phases et aucun additif chimique n'est employé pendant la production de l'huile d'olive.

L'échantillon a été prélevé dans des bocaux en plastique, bien fermés en mois de **Février 2022**, puis a été conservé à l'abri de la lumière à 4°C pour une utilisation ultérieure.

II.2. Caractérisation des margines :

La caractérisation de nos margines sera effectuée dans le but de savoir sa composition pour mieux les traiter. Elle est basée sur la détermination des paramètres suivants : acidité (pH), conductivité, matières en suspension (MES), matière sèche (MS), matière volatile(MV), demande chimique en oxygène (DCO), composés phénoliques, et éléments minéraux (nitrates, nitrites,.. etc). Ils sont présentés dans le tableau II.1:

Tableau II.1: Quelques paramètres de caractérisation des margines

Paramètres	Unités	Appareil / principe	Normes
Température	°C	Sonde thermique du conductimètre	-
pH	-	pH mètre	NF – T 90-008
Conductivité	mS /cm	Conductimètre	NF – T 90-008
Turbidité	UTN	Turbidimètre	-
MES	g/L	Séchage à 105°C	NF – T 90-015
MM	g/L	Calcination à 550°	NF – T 90-015
MVS	g/L	Calcination à 550°	NF – T 90-015
DCO	gO ₂ /L	Oxydation par le bichromate	MA.315-DCO 1.1
DBO ₅	gO ₂ /L	OxiTop mètre	-
Chlorures	g/L	Méthode au sel de MOHR	NF-T 90-014
Nitrates	g/L	Colorimétrique	NF T 90-012
Nitrites	g/L	Colorimétrique	NF T 90-013
Phosphates	mg/L	Colorimétrique	NF T 90-023
Polyphénols	g/L	Colorimétrique	-

II .3. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation :

Les essais de coagulation ont été réalisés au laboratoire à une température ambiante avec des échantillons de margines. Ces essais ont été effectués en utilisant un Jar-test de marque VELP scientifica (**image II.1**).

**Image II.1 : JAR TEST**

II. 3.1 Réactifs

Les divers réactifs utilisés dans nos essais se regroupent comme suit :

a) **Effluents à traiter :** Margine;

b) **Coagulants utilisés :** Chlorure ferrique FeCl_3 (200g/L);
Sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (200g/L);
Chaux (hydroxyde de calcium) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (200g/L).

c) **Réactifs pour ajuster le pH :** solution de NaOH 2N.

II.3.2 Appareillage

- Verrerie courante de laboratoire ;
- Balance de précision ;
- Jar teste ;
- Moteurs agitateurs ;
- Spectrophotomètre ;
- pH mètre ;
- Conductimètre ;
- Turbidimètre
- Etuve
- Four
- Bloc chauffant (DCO mètre);

II.3.3. Procédure de coagulation-floculation

II.3.3.1. Détermination de la dose optimale des coagulants FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

Dans une série de quatre bécher (Jar test) ;

- Introduire 1000 ml de margines;
- Ajouter des doses croissantes de coagulants (5g/L à 20g/L)
- Mettre sous agitation rapide (240 tr/min) pendant 30 secondes.
- Réduire l'agitation à 50 tr/min, et laisser le mélange sous agitation lente pendant 20 min.
- Arrêter l'agitation et laisser décanter.
- Effectuer des prélèvements de surnageant après 30mn, 45 mn et 60mn de décantation, sur lesquels différentes mesures seront effectuées (DCO, pH, MES et conductivité)
- Déterminer la quantité de boue obtenue après décantation.

II.3.3.2. Optimisation du pH en fixant la dose optimale du coagulant :

Après avoir fixé les doses optimales de coagulant le même protocole expérimental utilisé précédemment a été suivi, mais cette fois ci le pH de notre échantillons a été ajusté de 6 à 9 et ce afin de trouver la plage de pH optimale pour une meilleure réduction des polluants.

A la fin, des analyses du surnageant sont réalisées pour la détermination de la DCO.

II.3.3.3. Optimisation de la vitesse d'agitation :

Après avoir fixé la dose du coagulant et la plage de pH optimale, en utilisons des moteurs agitateurs nous allons suivre le même protocole expérimental utilisé précédemment en variant les vitesses d'agitations (120tr/min à 240).

Après chaque temps de décantation pour les différents coagulants, des prélèvements ont été effectuée pour déterminer l'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO).

II.3.3.4. Optimisation du temps d'agitation rapide de coagulation :

Après avoir fixé la dose de coagulant, la plage de pH optimale et la vitesse d'agitation optimale, nous allons suivre le même protocole expérimental utilisé précédemment en variant le temps d'agitation rapide de coagulation (0,5 à 4min).

A la fin, des analyses du surnageant sont réalisées pour la détermination de la DCO.

II .4. Traitement par le procédé d'oxydation avancé :

Les expériences d'oxydation ont été menées dans des béchers contenant 200 mL margine diluée et une certaine dose d'oxydant (persulfate de potassium). Le mélange est mis sous agitation et l'activation de l'oxydant se fait selon différents modes : irradiation micro-onde et photolyse.

II .4.1. Activation micro-onde :

Cette méthode consiste à introduire le bécher contenant margine + persulfate dans un micro onde de marque Brandt (image II.2) et les soumettre sous différentes puissances (150W à 800W), des prélèvements ont été effectués afin de suivre l'évolution de certains paramètres : DCO, T° et pH.



Image II.2 : micro-onde

II.4.2. Activation par photolyse :

Nous avons aussi procédé à l'exposition aux UV, cette méthode consiste à introduire dans des béchers, 200ml de nos échantillons et les exposer à la lumière, des échantillons sont prélevés pour la détermination de la DCO.

II.5. Couplage Coagulation-floculation – POA :

Dans cette partie d'étude, nous avons récupéré les surnageants issus de l'étape de coagulation floculation et nous leur avons appliqué un traitement par POA tout en variant le mode d'activation de l'oxydant (irradiation micro – onde, photolyse et fenton). Le protocole expérimental est le suivant :

II.5.1. Activation par micro onde pour $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et FeCl_3 :

II.5.1.1. Effet de la puissance d'irradiation :

Dans une série de béchers ;

- Introduire 200 ml d'échantillon de surnageant ;
- Ajouter une dose de 40g/L d'oxydant ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)
- Mettre sous agitation.
- introduire dans le micro-onde à différentes puissances de (150W à 800W)
- Effectuer des prélèvements de (0 à 10 min) sur lesquels des mesures (DCO et pH) seront effectuées.

II.5.1.2. Effet de la dose d'oxydant ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) :

Après avoir fixé la puissance d'irradiation micro-onde adéquate pour les deux coagulants $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le même protocole expérimental utilisé précédemment a été suivi sauf que cette fois ci nous avons varié la dose d'oxydant $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 10, 20 et 40g/L. Des mesures de DCO et de polyphénols seront effectuées.

II.5.2. Activation par les UV pour $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$: La Photolyse

Dans une série de béchers ;

- Introduire 200 ml d'échantillon;
- Ajouter une dose de 40g/L d'oxydant ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)
- Mettre sous agitation.
- exposés à la lumière (UV) (image II.3)
- Effectuer des prélèvements avec un intervalle de temps important sur lesquels la mesure de la DCO sera effectuée



Image II.3 : Exposition aux UV

II.5.3. Activation par UV pour FeCl₃ : La Photon-Fenton

- Introduire 200 ml d'échantillon;
- Ajouter une dose de 40g/L d'oxydant (K₂S₂O₈)
- Mettre sous agitation.
- exposés à la lumière (UV)
- Effectuer des prélèvements avec un intervalle de temps important sur lesquels la mesure de la DCO sera effectuée.

Chapitre III

Résultats et discussion

Rappelons que notre travail a pour but la réduction de la charge polluante que contiennent les margines et ce en les traitant par un procédé physico-chimique qui est la coagulation - floculation et un procédé d'oxydation avancée en utilisant différents mode d'activation.

De façon plus spécifique, nos objectifs sont :

1. Optimisation des paramètres pouvant influencer le procédé de coagulation - floculation ;
2. Possibilité d'appliquer un procédé d'oxydation avancée sur un échantillon de margine sans traitement préalable
3. Améliorer le taux d'abattement de la charge polluante par la combinaison entre la coagulation – floculation et le POA.

Ce chapitre présente donc les résultats obtenus à l'issue de cette étude. Cette présentation est synthétisée en trois parties :

Dans la première partie nous allons optimiser les différents paramètres pouvant améliorer l'abattement de la charge polluante (DCO).

La deuxième partie sera consacrée à l'application du POA avec différents mode d'activation de l'oxydant sur des échantillons de margines sans traitement chimiques.

Une fois tous les paramètres optimisés, le couplage entre la coagulation – floculation et le POA sera entamé dans la troisième partie.

Cependant avant d'appliquer ces différents procédés, une caractérisation de ces margines est indispensable.

III.1. Caractérisation physico-chimique des margines :

Les margines utilisées dans notre étude renferme de nombreux contaminants organiques et minéraux souvent très toxiques. Afin de les caractériser, des analyses physico-chimiques ont été effectuées et qui sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1.1 Caractéristiques chimiques des margines utilisées

Paramètres	Unités	Margine	Normes de rejet
pH	-	4,85	6,5-8,5
Température	°C	19 à 20	
Conductivité à 25°C	mS /cm	9,79	2,8
Couleur	-	Marron	-
Texture	-	Moyennement dense	-
MES	g/L	34,55	35
MS	g/L	88,46	
MM	g/L	24,16	
MVS	g/L	64,3	
DCO brute	mgO ₂ /L	175875	120
DBO₅	mg d'O ₂ /L	540	35
Chlorures (Cl⁻)	g/L	4,5	
Nitrates (NO₃⁻)	mg/L	4,335	
Nitrites (NO₂⁻)	mg/L	0,87	
Orthophosphates (PO₄³⁻)	mg de P/L	289,41	10
Polyphénols	mg/L	18578,1	0,3

III.2. Interprétation des paramètres importants :

III.2.1. pH : Le pH des margines est de 4,85. Cette valeur enregistrée dans notre étude se trouve dans la fourchette citée par la littérature (4,5 à 6) [50].

Notre marge est caractérisée par un pH acide, en raison de la présence des acides organiques (acides gras et les acides phénoliques qui est expliqué par les réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques.

III.2.2. Conductivité électrique: La conductivité prélevée de nos margines est de : 9,79 mS /cm. Cette teneur élevée est due à l'ajout des chlorures de sodium lors de la conservation des olives avant leur trituration. Ces valeurs sont comparables à ceux trouvées dans la littérature [50]. Elles donnent une idée générale sur la teneur élevée en sel présents dans l'effluent qui se caractérise par leur richesse naturelle en sels minéraux dissous, principalement, les ions potassium, chlorures, calcium et magnésium.

III.2.3. Paramètres organoleptiques : Nos margines se présentent comme un liquide moyennement dense, de couleur marron signe de sa richesse en polyphénols et surtout les tannins et dégageant une odeur d'olive.

III.2.4. DCO brute : La matière polluante de notre effluent est de 175,875 g d'O₂/L. Notre résultat est supérieur à ceux cités dans la littérature [50]. Cette valeur est due à la richesse de notre margine en substances organiques tel que les polyphénols.

III.2.5. DBO₅ : Les margines se caractérisent par une DBO₅ de 540 mg d'O₂/L indiquant la présence de substances organique.

III.2.6. Rapport DBO₅/DCO : La valeur du rapport est de 0,003 ce qui fait que les déchets sont classés difficilement biodégradables, d'où la nécessité d'appliquer un traitement physico-chimique.

III.2.7. MES : La concentration en matière en suspension est de l'ordre de 34,55 g/L. Cette teneur élevée est due à la dilution des pâtes d'olive (pulpe+noyau) avec de l'eau chaude.

III.2.8. MM : La teneur en matière sèche minérale est de 24,16 g/L, cela est due à la présence de sels minéraux.

III.2.9. MVS : La teneur en matières sèches volatiles est de 64,3 g/L, cela est du aux matières organiques contenus dans notre margine

III.2.10. Chlorures : La teneur en Chlorures est de : 4,5 g/L, cette forte teneur provient du chlorure de sodium ajouté pour la conservation des olives.

III.2.11. Polyphénols : Les teneurs en composés phénolique est de 18,5781 g/L. Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. Leur solubilisation dans l'huile est cependant bien inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée détectée dans les margines

III.3. Essai de traitement des margines par coagulation-floculation :

Selon le rapport DBO_5/DCO (<0.3), nos margines sont difficilement biodégradables, avec une charge polluante très élevée d'où la nécessité d'appliquer un traitement physico-chimique.

Afin de diminuer cette charge, nous avons procédé en premier lieu à un traitement préliminaire de ce rejet en le diluant (x10), ensuite nous allons appliquer le traitement par coagulation – floculation. L'objectif de cette partie, est de chercher les conditions optimales pour mettre en œuvre les trois coagulants chlorure ferrique, sulfate d'aluminium et la chaux pour un meilleur abattement de la DCO. Les différents paramètres à optimiser sont :

- La dose du coagulant.
- Le temps de décantation.
- Le pH
- La vitesse d'agitation dans la phase de coagulation.
- Le temps d'agitation rapide.

III.3.1 Application du coagulant sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$:

Il est attendu un effet positif et majoritaire de la dose du coagulant, il s'agit en effet du premier facteur influençant la coagulation floculation. Cependant plusieurs auteurs mentionnent un effet de saturation et donc l'existence d'un optimal de concentration.

Le temps de décantation est aussi indispensable car il faut une durée suffisamment importante pour que toutes les particules se rencontrent et puissent s'agglomérer, mais pas trop grande non plus pour éviter le phénomène inverse, et la remise en suspension de ces particules[51].

Pour toutes ces raisons, les premiers paramètres à optimiser sont la dose du coagulant ainsi que le temps de décantation.

III.3.1.1 Optimisation de la dose du sulfate d'aluminium et le temps de décantation:

Afin de déterminer la dose optimale du coagulant $Al_2(SO_4)_3$ sur le processus de coagulation-floculation, des séries d'essais ont été effectuées à plusieurs doses de coagulants (5g/L à 20g/L) sur notre échantillon. La variation de la DCO en fonction des différentes doses appliquées, est représentée sur la figure suivante :

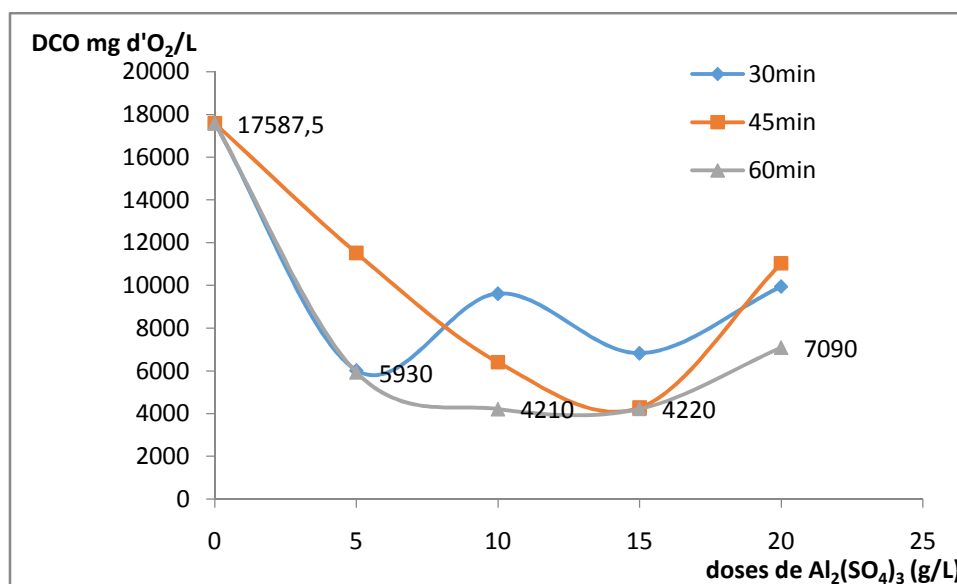


Figure III.1 : Variation de la DCO en fonction des doses du sulfate d'aluminium à différents temps de décantation

D'après la Figure III.1, la valeur initiale de la DCO est de 17587,5 mg d' O_2 /L, et l'addition progressive des doses de coagulant de $Al_2(SO_4)_3$ a entraîné une diminution de cette valeur et ce pour les différents temps de décantation.

Nous constatons aussi que plus le temps de décantation augmente plus la valeur de DCO finale diminue jusqu'à 4210 mg d' O_2 /L, valeur minimale pour une concentration de 10 g/L de coagulant et 60 minutes de décantation.

Au delà de cette valeur, nous remarquons une augmentation progressive de la DCO. Cela revient à la surdose des particules qui entraîne une demande d'oxygène plus importante [51], la DCO représente quasiment tout ce qui est susceptible de consommer de l'oxygène dans l'effluent, comme les sels minéraux et les composés organiques. Donc, l'introduction de particule du coagulant piège ces matières et fait diminuer par la suite la demande en oxygène. A 10 g/L de coagulant, une proportion non négligeable de colloïdes sont piégés ce qui explique la faible valeur de la DCO.

En effet, les particules du coagulant déstabilisent les colloïdes négativement chargés présents dans l'effluent, en neutralisant les charges qui génèrent les forces de répulsion entre colloïdes.

A La dose optimale les cations apportés par le coagulant ont englobé presque la totalité des suspensions colloïdales tandis que pour la concentration inférieure pourrait s'expliquer du fait que la dose est insuffisante.

Alors que l'augmentation de la DCO est due à la surdose du coagulant qui provoque le phénomène inverse. il existe donc un seuil à partir duquel la tendance s'inverse. Il dispose à la surface des particules des charges positives qui provoquent ainsi la re-dispersion des particules [51].

Nous avons calculé le taux d'abattement de la DCO et les résultats sont portés sur la figure III.2.

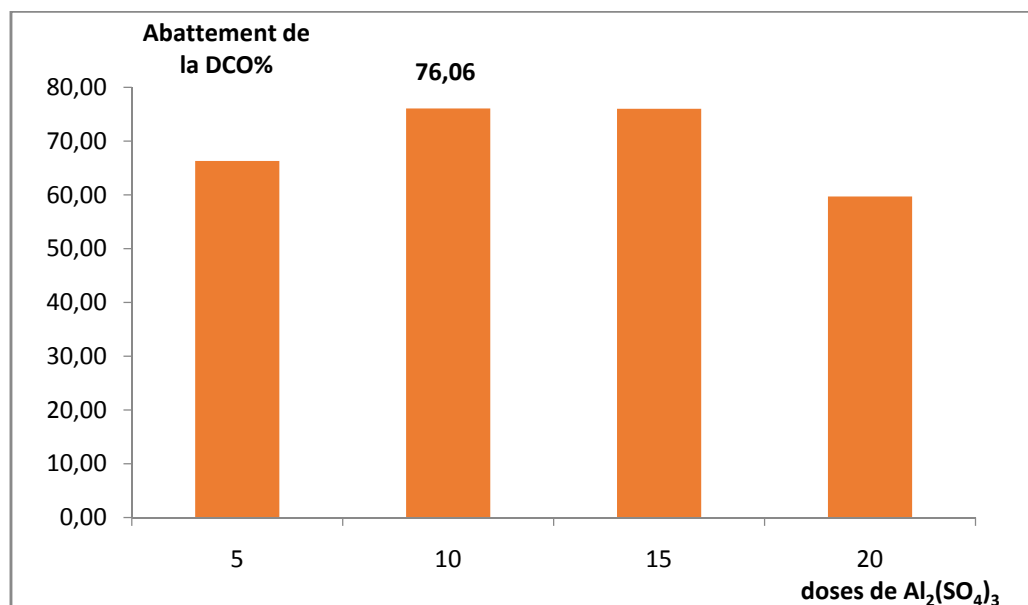


Figure III.2 : Taux d'abattement la DCO en fonction des doses du $Al_2(SO_4)_3$ pour 60 min de décantation.

D'après les résultats expérimentaux représentés sur la figure III.2 nous pouvons confirmer que la concentration optimale pour l'élimination de la DCO se situe autour de 10g/L et qu'un maximum d'abattement de la DCO de 76,06 % a été observé avec cette dose. L'augmentation du taux d'abattement de la DCO est dû à la neutralisation de charge par les espèces cationiques de l'aluminium (Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)^{2+}$) (figure III.3) qui prédominent dans le domaine de pH relevé dans notre essai. En effet le suivi de ce paramètre montre une baisse importante de la valeur initiale de ce dernier de 4,85 à 3.17 (figure III.4).

Alors que les faibles taux d'abattement, peuvent être attribués soit à l'absence de la forme floculante du coagulant $Al(OH)_3$ qui emprisonnerait les espèces neutralisées, soit à la fonction OH liée aux polyphénols qui semble avoir tendance à diminuer le pouvoir complexant vis-à-vis de l'aluminium.

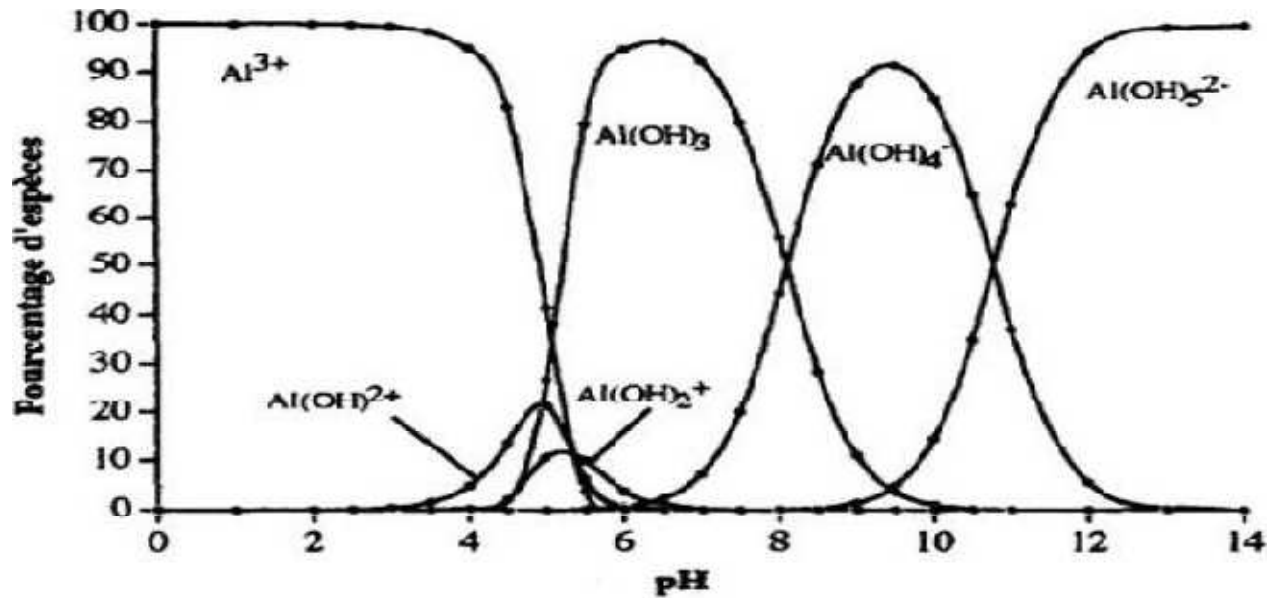


Figure III.3 : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH. Concentration totale en $Al^{3+} = 1,85 \times 10^{-6}$ mol /L (0,5 mg/L) .

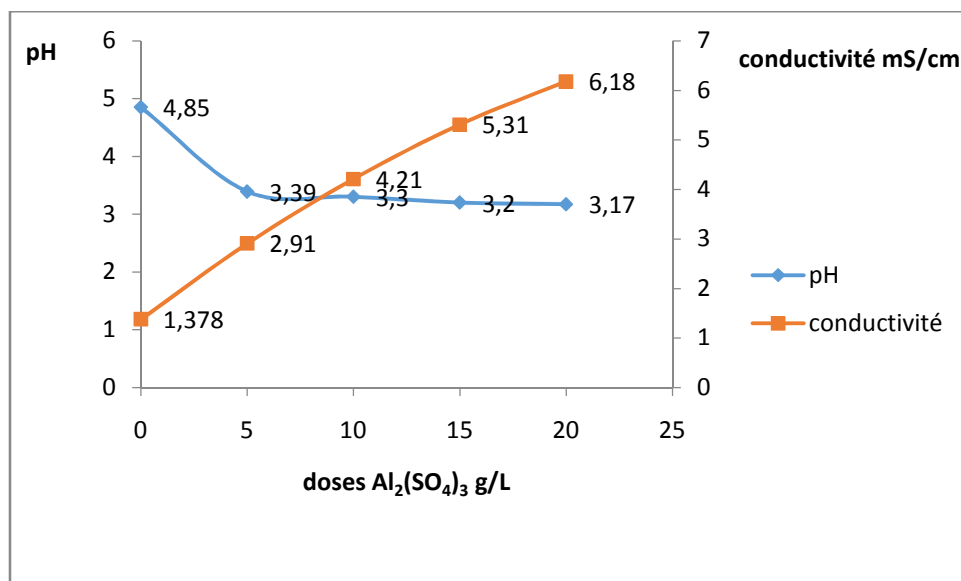
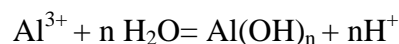


Figure III.4 : Suivi du pH et de la conductivité en fonction des doses du sulfate d'aluminium

Pour la diminution des valeurs de pH, elle est suite aux réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium selon l'équation suivante :



De plus, nous avons suivie l'évolution de la conductivité en fonction des doses (figure III.4) et nous constatons que cette dernière augmente progressivement de 1,378 mS/cm à 6,18 mS/cm ceci est dû à l'ajout de sels d'aluminium (notre coagulant)

Les masses de boues produites par le coagulant sulfate d'aluminium sont aussi suivies lors de notre étude. Leurs variations sont présentées sur la figure suivante

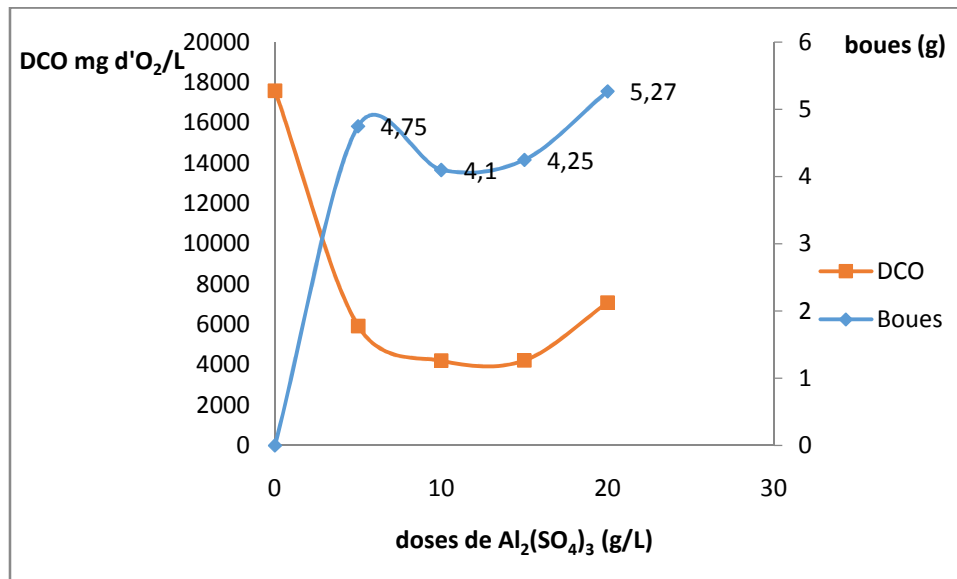


Figure III.5 : Variation de la DCO et des boues en fonction des doses de $Al_2(SO_4)_3$

D'après la figure nous constatons une augmentation de la boue qui est proportionnelle à la diminution de la DCO. La boue formée (image III.1) est de couleur brune, très amorphe qui devient pâteuse après filtration. Le poids maximal obtenu est de l'ordre de 5 g.



Image III.1 : Surnageant et boue de $Al_2(SO_4)_3$

Enfin pour le suivi des MES, nous avons obtenu des masses très négligeables c'est pour cette raison qu'il n'y a pas eu de suivi de leurs variations pour ce coagulant.

III .3.1.2. Optimisation du pH :

Pour chaque effluent à traiter il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement, plage qui est fonction du coagulant utilisé. Il nous a paru utile, donc, d'étudier l'influence de ce paramètre sur notre procédé. Pour cela une série d'expérience a été effectuée en ajustant le pH de 6 à 9, la dose du coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ était fixée à sa valeur optimale (10 g/L) et le temps de décantation à 60 min. L'évolution de la DCO en fonction du pH est représentée par la figure III.6.

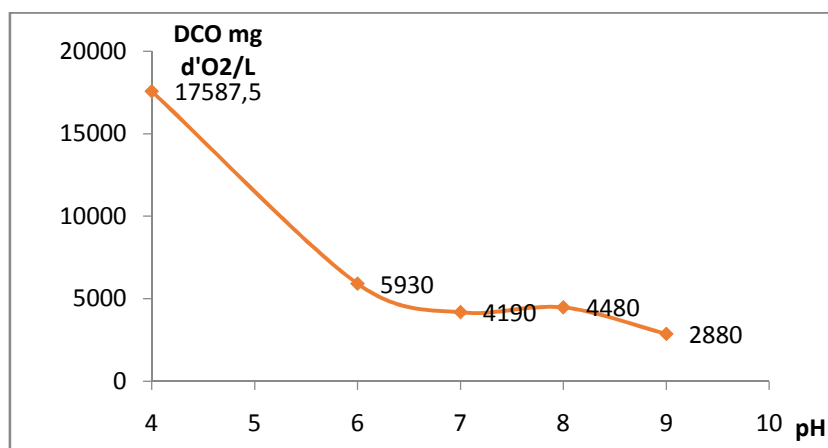


Figure III.6 : Variation de la DCO en fonction du pH

D'après la figure nous observons que plus la valeur du pH augmente, plus la valeur de la DCO diminue jusqu'à une valeur minimale de 2880 mg d'O₂/L pour un pH=9. Soit un taux d'abattement de 83%

Nous avons noté aussi le pH final de chaque essai et le tracé de ces valeurs montre une forte baisse de ce dernier après traitement (figure III.7).

Alors du point de vue économique, nous choisissons de travailler à pH libre. La différence des rendements est très minime. Augmenter le pH de 4,8 jusqu'à 9 pour obtenir 7% d'amélioration n'est pas très significatif (justifiable).

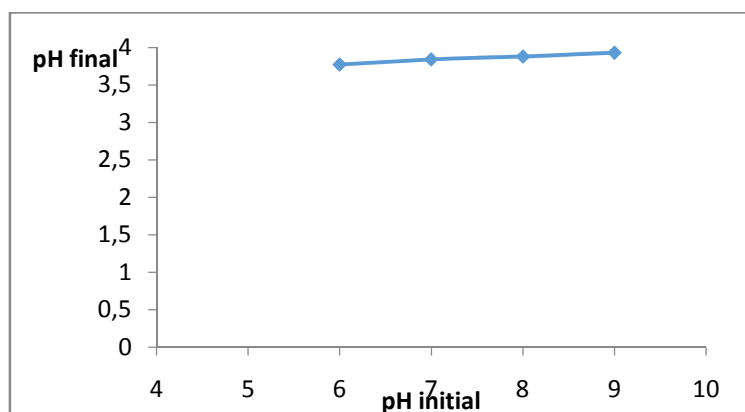


Figure III.7 : Evolution du pH final en fonction du pH initial

III .3.1.3 : Optimisation de la vitesse d'agitation :

L'agitation permet d'homogénéiser la solution. Il est important de dissocier vitesse d'agitation durant la phase de coagulation et durant la phase de floculation.

La vitesse de l'agitation agit sur la probabilité de rencontre des particules. Il faut qu'elle soit suffisamment élevée pour permettre aux particules de se rencontrer. Cependant, si elle devient trop élevée, les floccs subissent un cisaillement mécanique entraînant leur fragmentation.

En pratique, ça consiste à mettre en œuvre deux séquences d'agitations : une rapide qui favorise le mélange des réactifs et la déstabilisation des particules (phase de coagulation) et une lente pour favoriser les collisions entre les particules déstabilisées et ainsi entraîner leur agrégation (phase de floculation).

Lors de la phase de coagulation, un mélange efficace est obtenu si la solution est placée en régime turbulent, pour cela, nous avons choisi de la l'optimiser en la variant de 120 à 240 tr/min et nous avons suivi la DCO finale. Le résultat est sur la figure III.8

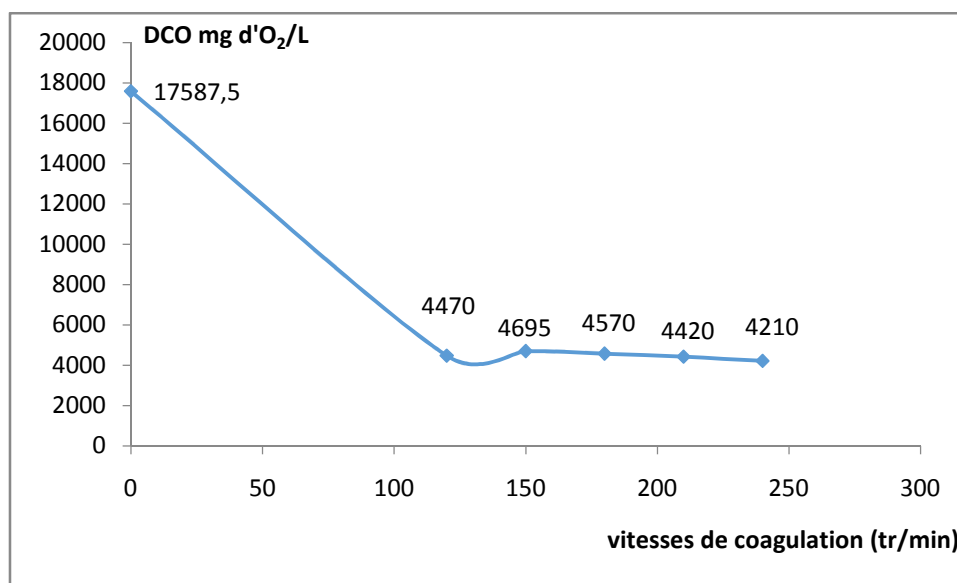


Figure III.8 : Variation de la DCO en fonction des vitesses d'agitation

De la figure III.8, nous constatons une diminution de la DCO de sa valeur initiale et l'obtention d'un palier indiquant une stabilisation de cette dernière.

Nous constatons aussi que pour toutes les vitesses étudiées, la valeur se stabilise au tour de 4400 mg d'O₂/L. d'où le choix de fixer la vitesse d'agitation à 120 tr/min.

Cette dernière est suffisamment élevée pour disperser notre coagulant, homogénéiser notre effluent et permettre aux particules de se rencontrer. Rajoutant que les vitesses supérieures ne sont pas nécessaires car elles n'apporteraient que des gains non significatifs et une consommation d'énergie.

III.3.1.4. Optimisation du temps d'agitation rapide dans la phase de coagulation :

Dans le procédé de coagulation floculation, le temps d'agitation dans la phase de coagulation (vitesse très rapide) est très important et varie selon la charge que contient le rejet. Lors de nos essais préliminaires, nous avons travaillé avec 30 seconde d'agitation (temps conventionnel dans les procédures de coagulation –floculation), mais vu la charge que contient notre effluent, nous avons voulu voir si l'augmentation du temps d'agitation peut améliorer l'élimination de la pollution.

Pour cela, nous avons fixé la dose du coagulant, le temps de décantation et la vitesse d'agitation à leurs valeurs optimales et nous avons travaillé avec 4 autres temps d'agitation 1min, 2 min, 3 min et 4min. Le suivie de la variation de la DCO est présenté sur la figure III.9

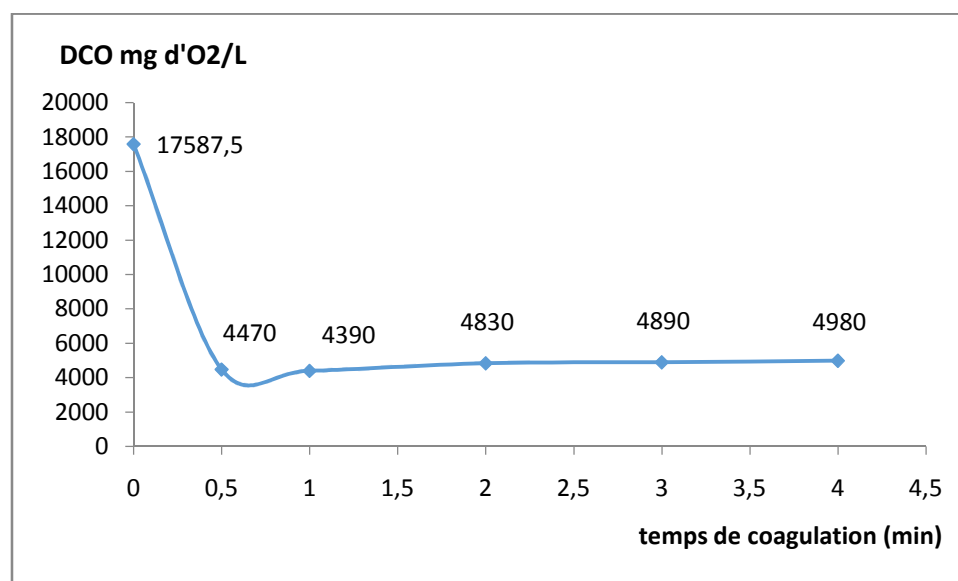


Figure III.9 : Variation de la DCO en fonction du temps de coagulation $Al_2(SO_4)_3$

De la Figure III.9 nous observons aussi une baisse de la DCO et une stabilisation de sa valeur. Nous constatons que l'augmentation du temps de coagulation n'améliore guère le taux d'abattement de la DCO. Nous estimons que 30 secondes était suffisantes pour la déstabilisation de particules colloïdales et la neutralisation de leurs charges.

III.3.2. Application du coagulant la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

III.3.2.1. Optimisation du temps de décantation et de la dose $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

De même, nous avons voulu étudier l'effet de la chaux sur le processus de coagulation-floculation. Donc des séries d'essais ont été effectuées à plusieurs doses de coagulant (5g/L à 20g/L). La variation de la DCO en fonction des différentes doses appliquées est présentée sur la figure suivante :

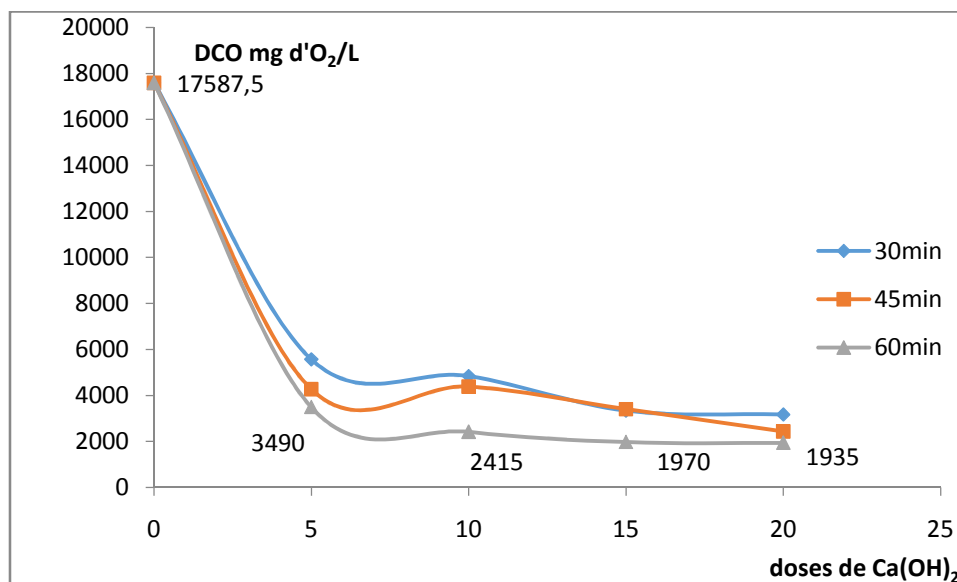


Figure III.10 : Variation de la DCO en fonction du temps de décantation et des doses de la chaux

D'après la Figure III.10, nous constatons que l'ajout progressif de la chaux fait diminuer la DCO de sa valeur initiale qui est de 17587,5 mg d' O_2 /L et que plus le temps de décantation augmente, plus l'élimination de la charge polluante s'améliore. Elle est optimale pour 60 min de décantation.

La figure III.10 montre aussi que 20 g/L de chaux permettent une bonne élimination de la DCO. Cette élimination se fait par une précipitation en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par emprisonnement et adsorption de la matière dissoute sur les floes.

Le calcul du taux d'abattement de la DCO en fonction des différentes doses (figure III.11) montre qu'à partir de 10 g/L de chaux les valeurs sont très proches. D'où le choix de fixer la dose à cette valeur.

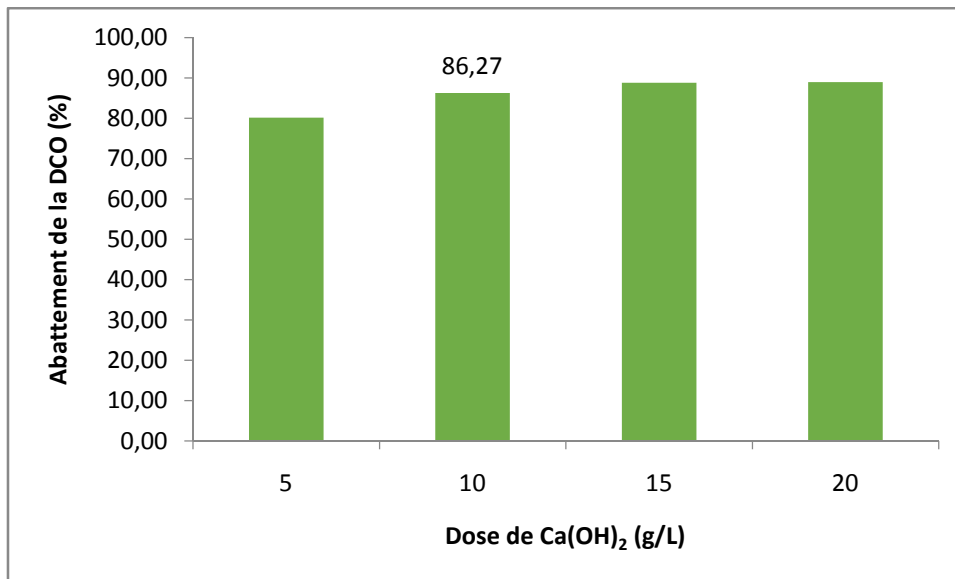


Figure III.11 : Taux d'abattement de la DCO en fonction des doses de la chaux à 60min

Le suivi du pH et de la conductivité qui est présenté sur la figure III.12 montre que l'augmentation de la concentration de la chaux entraîne une augmentation de ces deux paramètres. L'ajout du Ca(OH)_2 rend notre effluent alcalin et au delà de la dose de 10g/L, sa valeur se stabilise autour de 12.

Pour la conductivité, cette dernière augmente de 1,378 mS/cm à 8,53 mS/cm dû aux sels de coagulant.

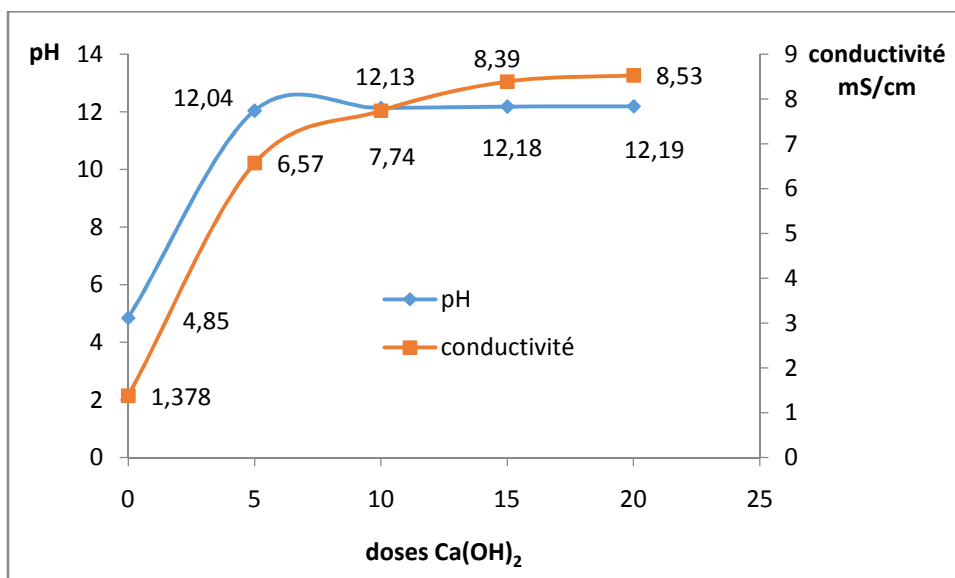


Figure III.12 : Suivi du pH et de la conductivité en fonction des doses de la chaux

Les masses de boues produites par le coagulant Ca(OH)_2 sont aussi suivies lors de notre étude leurs variations sont présentées sur la figure III.13 :

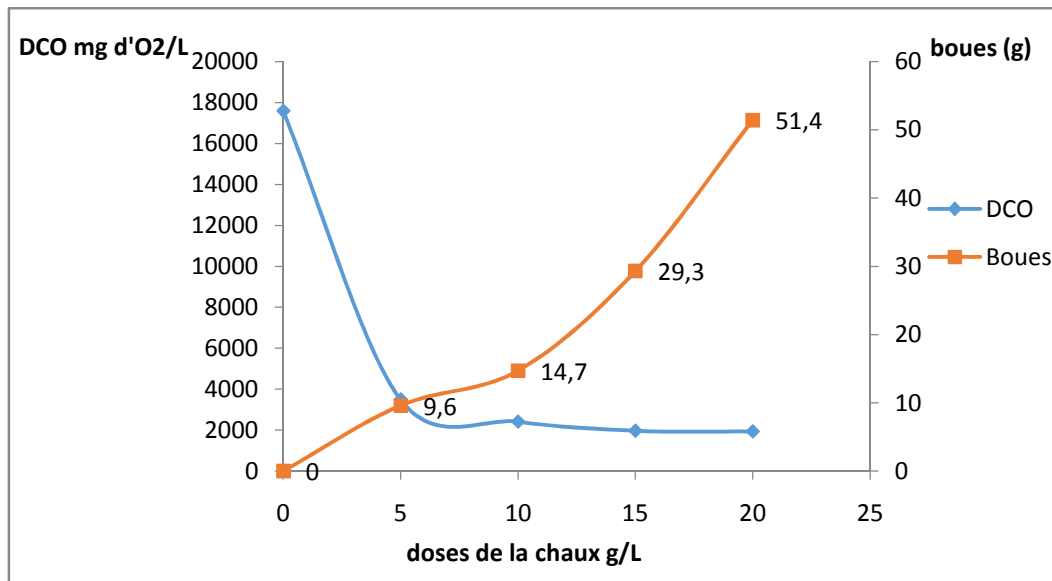


Figure III.13 : Variation de la DCO et des boues en fonction des doses de la chaux

D'après la figure III.13 : nous constatons que la variation progressive des doses de la chaux permettant d'avoir des meilleurs résultats entraîne une importante production des boues.

A la dose 20g/L on obtient une masse de 51,4 g de boue tandis qu'à la dose 10g/L on obtient 14,7g ce qui nous permet d'appuyer sur le choix de notre dose optimale qui est de 10g/L.

Visuellement parlant et comparativement aux autres coagulants appliqués (Sulfates d'aluminium et chlorure ferrique) l'application de la chaux permet d'avoir une meilleure élimination des MES comme le montre l'image III.2. En effet, nous obtenons un surnageant très clair et limpide qui mène à une production de boue importante pouvant atteindre les 50 g/L. Cette dernière contient en plus d'une quantité du réactif utilisé sous forme de précipité, une fraction particulaire et colloïdale décantable enlevée des marges, notamment de la matière organique et des polyphénols. Une valorisation en agriculture s'avérant très difficile, il faudrait donc prévenir des modes d'élimination comme l'incinération ou la mise en décharge.



Image III.2 : Surnageants et boues de la chaux

III .3.2.2. Optimisation de la vitesse d'agitation de la chaux :

De même que pour le $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, nous avons étudié la variation de la vitesse d'agitation dans la phase de coagulation pour ce coagulant où nous avons fixé sa dose à sa valeur optimale (10 g/L) et nous avons varié la vitesse de 120 tr/min à 240 tr/min par pas de 30. Le temps de décantation est fixé à 60 minutes. Les résultats qui sont reportés sur la figure III.13 représentent la variation de la DCO en fonction des vitesses d'agitation.

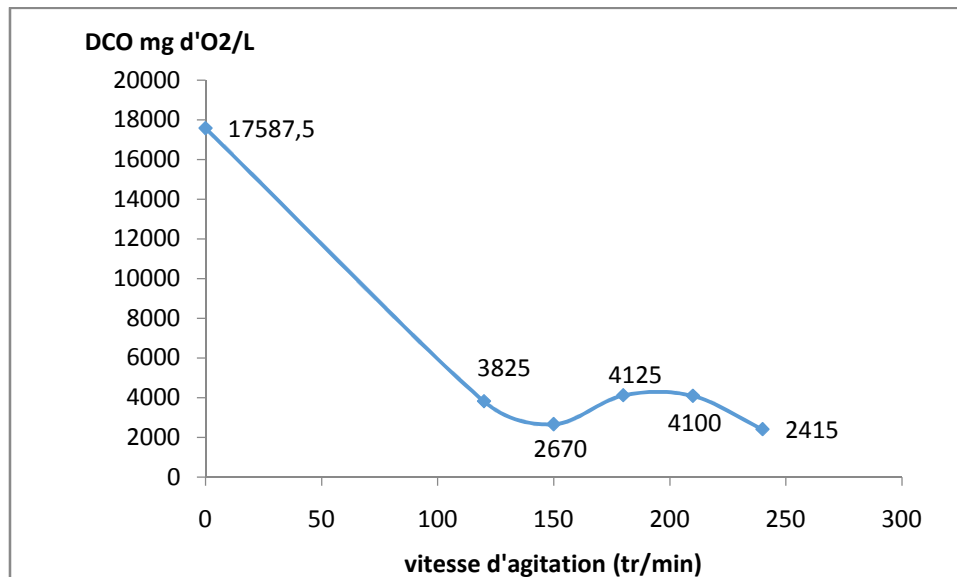


Figure III.13 : Variation de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

De cette figure, nous remarquons une diminution de la DCO de sa valeur initiale pour atteindre une valeur minimale de 2415 mg d'O₂/L soit un abattement de 86%. Cependant, nous obtenons un taux d'abattement similaire (85%) pour une vitesse de 150 tr/min

correspondant à une DCO de 2670 mg d'O₂/L. Nous estimons, donc, qu'une vitesse de 150 tr/min est suffisante pour assurer une bonne coagulation et neutralisation maximale des charges négatives de notre effluent.

III.3.2.3. Optimisation du temps d'agitation rapide de coagulation pour la chaux :

Pour l'optimisation de temps d'agitation dans la phase de coagulation, nous avons suivie la même procédure expérimentale que celle pour le sulfate d'aluminium tout en fixant les paramètres déterminés précédemment à leur valeur optimale. Le suivie de la DCO est porté sur la figure III.14 où nous constatons une diminution de cette dernière jusqu' une valeur de 2670 et l'apparition d'un palier indiquant qu'augmenter le temps n'apporte aucune amélioration.

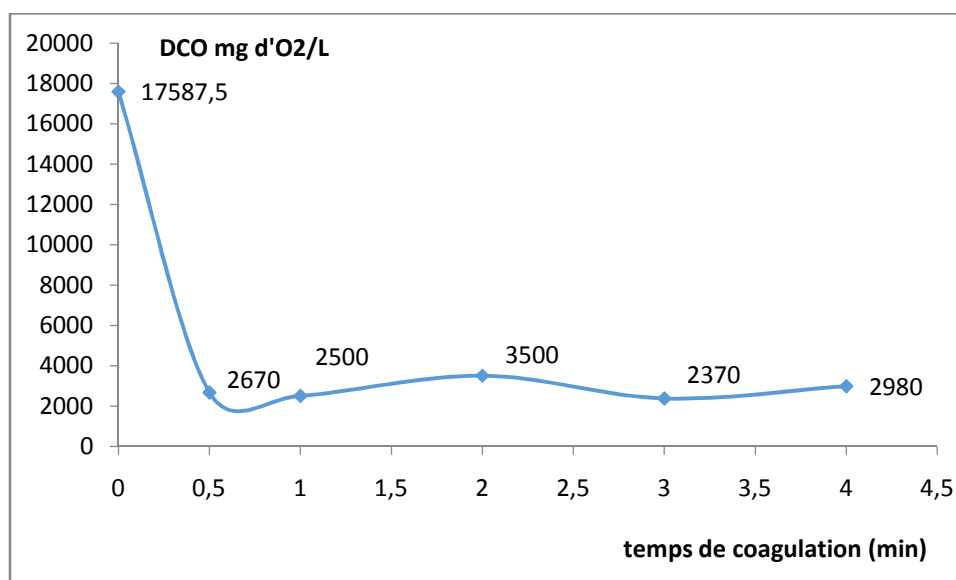


Figure III.15 : Variation de la DCO en fonction du temps de coagulation de CaOH₂

De la Figure III.15 nous observons aussi une baisse de la DCO et une stabilisation de sa valeur. Nous constatons que l'augmentation du temps de coagulation n'améliore guère le taux d'abattement de la DCO. Nous estimons que 30 secondes était suffisantes pour la déstabilisation de particules colloïdales et la neutralisation de leurs charges.

III.3.3. Application du coagulant du chlorure ferrique FeCl₃

III.3.3.1. Optimisation de la dose et le temps de décantation

Les sels de fer sont généralement très efficaces comme coagulants. Pour étudier l'effet de ce dernier, nous avons effectué une série d'essais où nous avons varié la dose FeCl₃ de 5g/L à 20g/L, et nous avons suivie la DCO à différents temps de décantation, le pH et la conductivité. La variation de la DCO en fonction des différentes doses appliquées, est représentée sur la figure III.16.

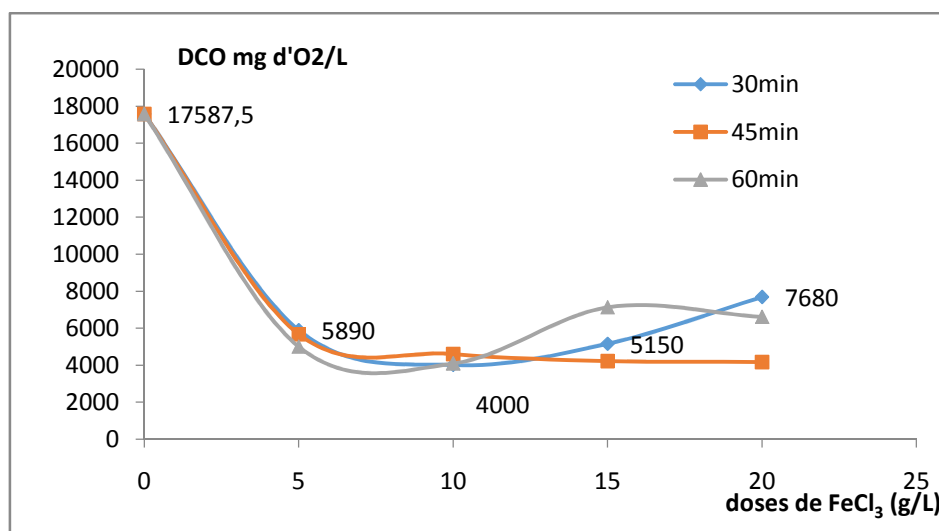


Figure III.16: Variation de La DCO en fonction des doses du Chlorure ferrique à différents temps de décantation.

Il ressort de la figure III.16, que l'addition progressive des doses de coagulant a entraîné une diminution de la valeur de la DCO de 17587,5 mg d'O₂/L jusqu'à une valeur minimale de 4000 mg d'O₂/L, qui a été obtenue pour une dose de 10g/L à 30 min de décantation. Au-delà, nous remarquons une légère augmentation de la DCO à nouveau. Cela revient à la surdose des particules qui entraîne une demande d'oxygène plus importante.

Nous remarquons aussi que les courbes des différents temps de décantations se superposent, cela revient à dire qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter le temps au delà de 30min.

Le calcul du taux d'abattement (figure III.17) confirme nos remarques puisque nous obtenons un maximum de 77,26% à une dose de 10g/L.

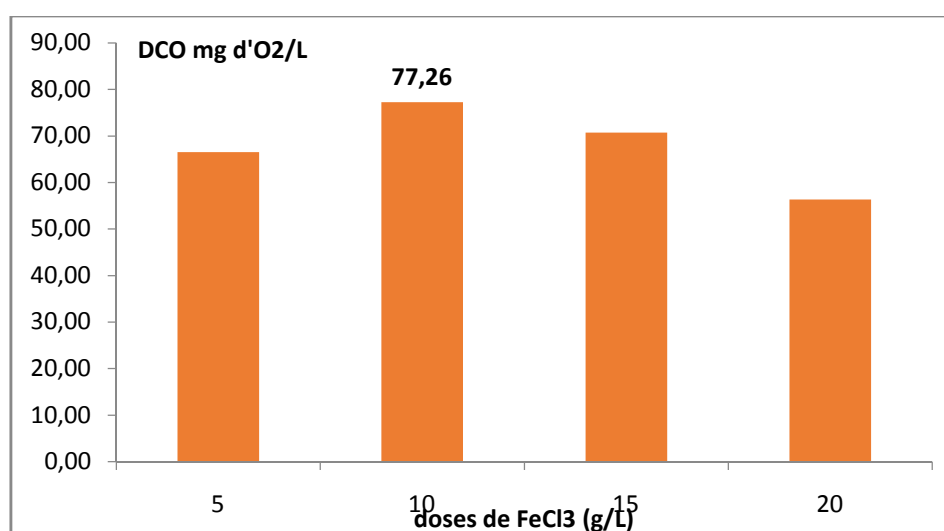


Figure III.17 : Taux d'abattement de la DCO en fonction des doses du chlorure ferrique à 30min

En effet, le chlorure de ferrique (FeCl_3) est un sel de fer largement utilisé dans le traitement des eaux. Les mécanismes ayant lieu lors de la coagulation sont donc la neutralisation des charges et ensuite l'adsorption des colloïdes neutralisées sur un précipité d'hydroxyde de fer [51]. Dans notre cas, à 10 g/L, le maximum de la charge polluante a été neutralisé et éliminé par décantation.

Le suivi du pH et de la conductivité en fonction des différentes doses du coagulant est présenté sur la figure suivante :

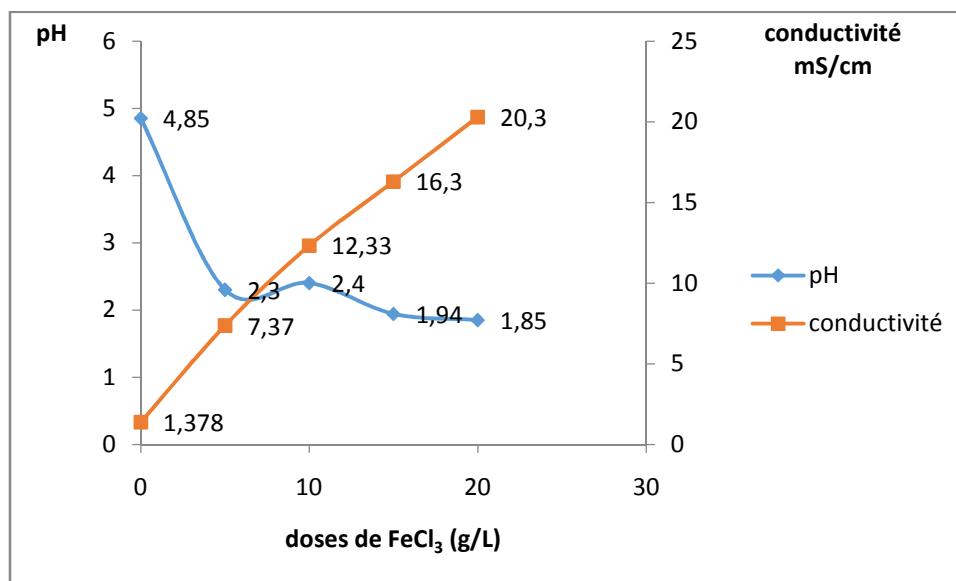
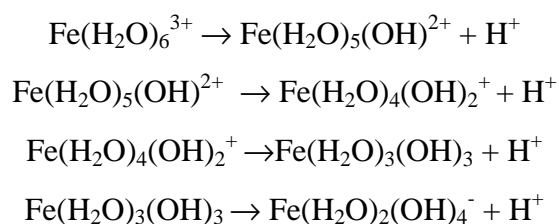


Figure III.18 : Suivi du pH et la Conductivité en fonction des doses du Chlorure Ferrique.

Nous constatons que l'ajout progressif de Chlorure Ferrique aux margines a provoqué une baisse considérable de pH de 4,85 à 1,85. En effet, la réaction de dissolution lors de l'ajout de l'ion Fe^{3+} dans l'eau est la formation du précipité d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) par hydrolyse avec apparition d'acidité. $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$

En réalité, il n'y a pas seulement la formation du précipité mais aussi de plusieurs intermédiaires (figure III.19). Le cation Fe^{3+} s'hydrate en $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et ensuite s'hydrolyse pour former différents complexes selon le pH de la solution :



Les espèces en solution sont donc $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ et le précipité $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ rendant ainsi le milieu fortement acide [51].

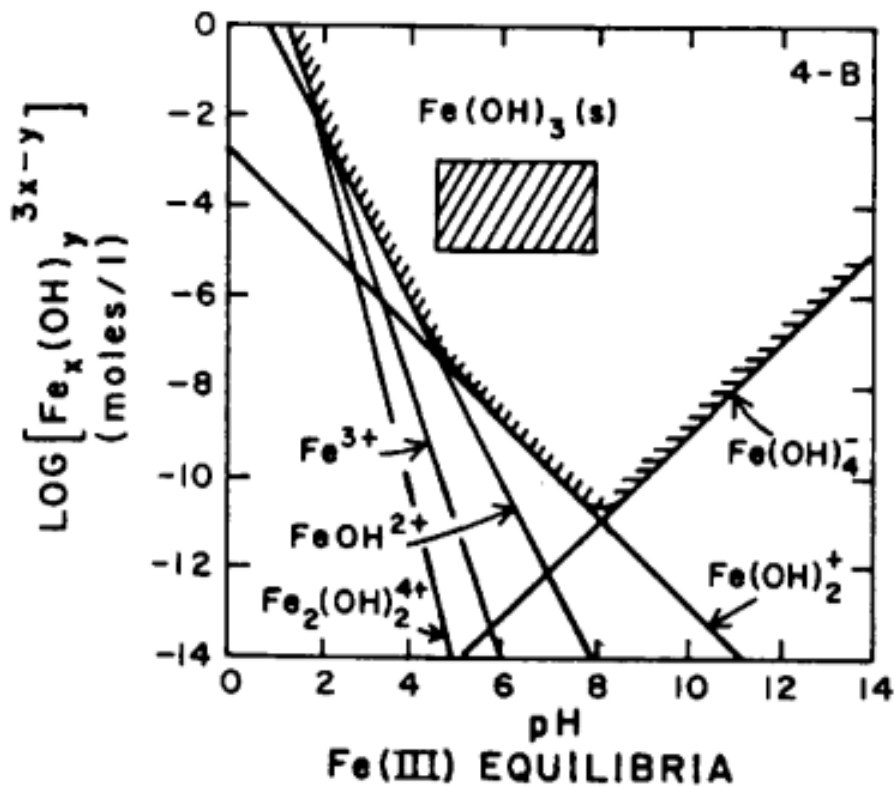


Figure III.19 : Diagramme de solubilité du fer (Gregory, 2006)

Nous constatons aussi une augmentation de la conductivité de 1,378 mS /cm jusqu'à 20,3 mS /cm dû à l'ajout FeCl_3 qui est un sel de fer

Les masses de boues produites par le coagulant chlorure ferrique sont aussi suivie lors de notre étude leurs variations sont présentés sur la figure III.20.

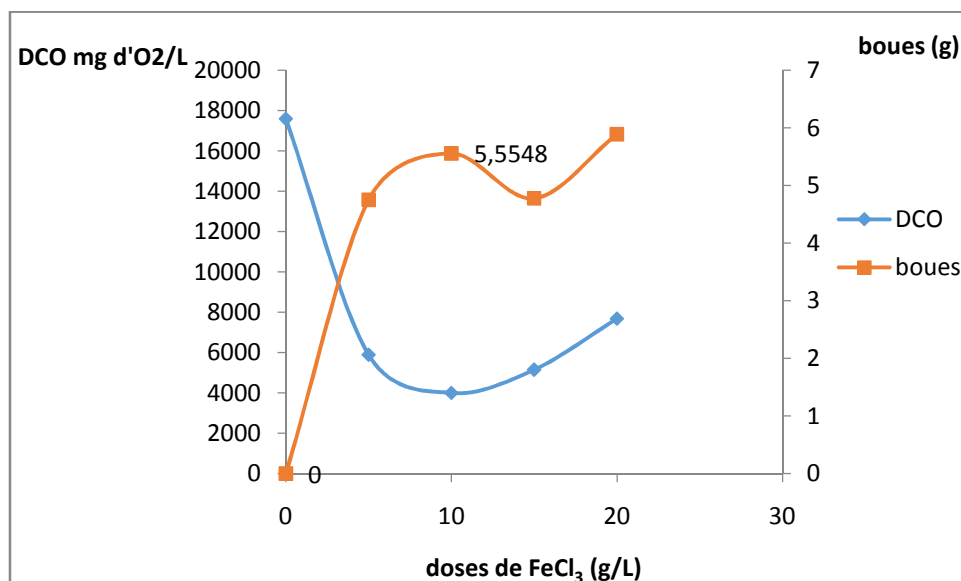


Figure III.20: Variation de la DCO et des boues en fonction des doses de FeCl_3

D'après la figure III.20 nous constatons l'augmentation de la dose de coagulant induit à une production de boue de masse relativement basse (6 g) pour un litre de margine traitée. Le surnageant obtenu est de couleur très foncée (Image III.3) qui est due probablement à la présence de fer. Cependant la quantité de matière en suspension était très négligeable.



Image III.3 : Surnageant et boue de FeCl_3

III.3.3.2. Optimisation de la vitesse d'agitation

Les résultats de la variation de la vitesse d'agitation dans la phase de coagulation (figure III.21) montrent que la valeur de la DCO diminue et qu'un optimum est obtenu pour une vitesse de 120 tr/min.

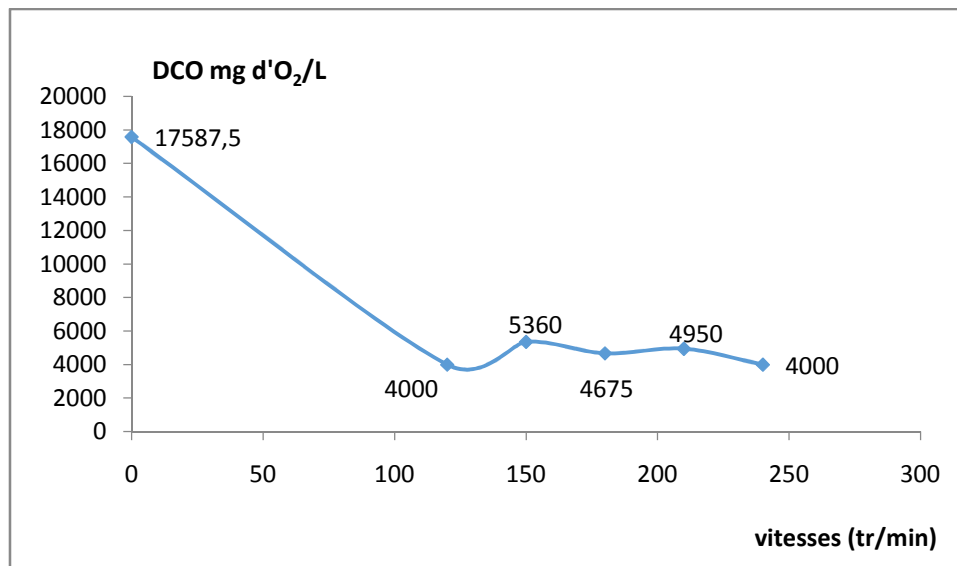


Figure III.21 : Variation de la DCO en fonction des vitesses d'agitation pour FeCl_3

III.3.3.3. Optimisation du temps d'agitation rapide de coagulation

Pour la variation du temps d'agitation rapide. Le suivi de la DCO (figure III.22), indique que nous obtenons le même résultat que celui des autres coagulants où 30 secondes sont largement suffisantes pour une bonne déstabilisation et neutralisation des charges négatives et élimination de ce fait de notre pollution.

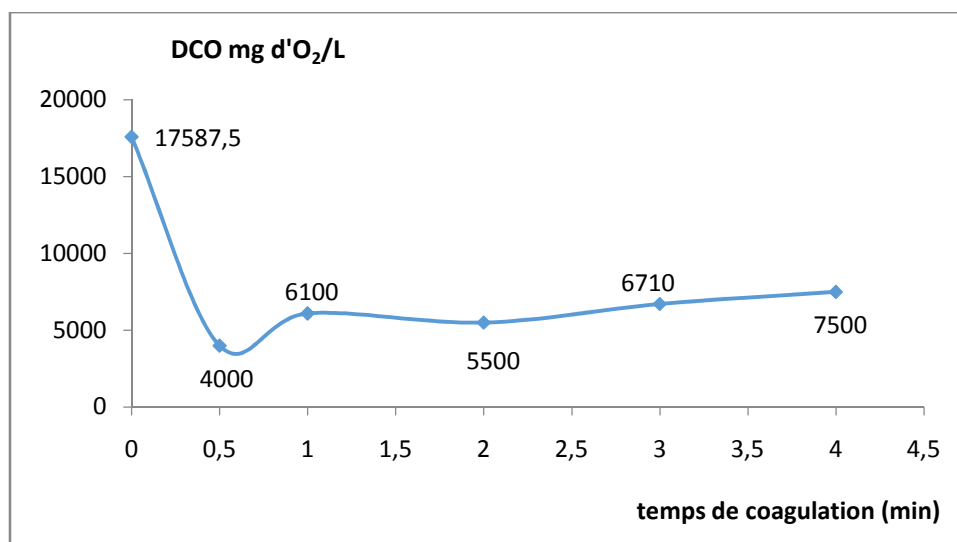


Figure III.22 : Variation de la DCO en fonction du temps de coagulation de FeCl₃

Conclusion

Les essais de traitement par coagulation-floculation ont montré que ces derniers permettent de débarrasser les marges brutes de leurs matières en suspension et de diminuer de leur charge organique en DCO avec production plus ou moins de boue.

En comparant entre les différents essais cités précédemment (Image III.4), nous avons reporté sur le tableau III.2 un récapitulatif des paramètres que nous avons optimisés.



Image III.4 : Comparaison entre les trois surnageants

Tableau III.2: Résumé global des résultats obtenus.

Coagulant	Al ₂ (SO ₄) ₃	Ca(OH) ₂	FeCl ₃
Dose optimale (g/L)	10	10	10
Temps de décantation (min)	60	60	30
Vitesse d'agitation (tr/min)	120	150	120
Temps d'agitation (secondes)	30	30	30
Taux d'abattement (%)	76,06	84,82	77,26
Doses en polyphénols (g/L)	4,73	1,57	8,50

Nous constatons un taux d'abattement assez important de la charge organique exprimé en DCO et des polyphénols, mais malgré ces résultats, la coagulation-floculation reste un traitement partiel qui ne peut réduire la charge polluante aux normes de rejet. De ce fait nous allons essayer de traiter ces margines par une autre technique qui est le procédé d'oxydation avancée.

III.4. Traitement des margines par oxydation avancée :

Afin de traiter nos margines, nous avons appliqué le procédé d'oxydation avancée (POA) en utilisant le K₂S₂O₈ comme oxydant en l'activant selon deux procédés : activation aux micro-ondes POA par micro-onde et par rayonnement UV : la photolyse.

III.4.1. Activation micro-onde :

Sachant que l'application des POA est restreinte à des échantillons dont la valeur de la DCO ne dépasse pas les 5000 mg d'O₂/L (figure III.23) car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités des réactifs [50, 51], nous avons procédé à une dilution de nos margines pour réduire de leur charge initiale que rappelons-la est de 175875mg d'O₂/L.

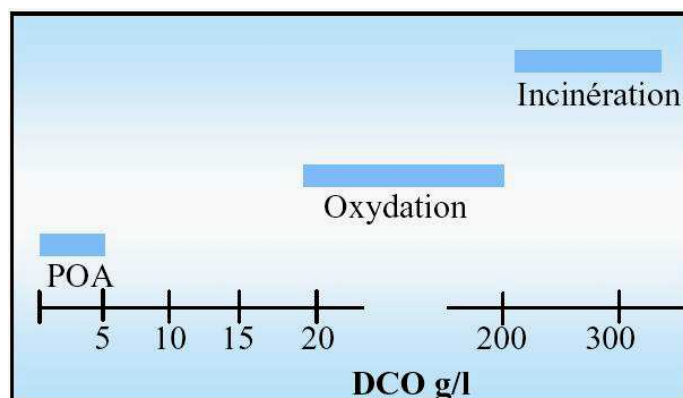


Figure III.23 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [52]

Pour étudier l'influence des radiations micro-onde sur l'activation du $K_2S_2O_8$, une série d'essais a été effectuée sur notre échantillon à différentes puissances (150W à 800W) avec une dose de 40g/L de $K_2S_2O_8$ pour une durée de 10 minutes. La variation de la DCO exprimée par le rapport C/C_0 en fonction du temps pour les différentes puissances appliquées, est présentée sur la figure III.24 :

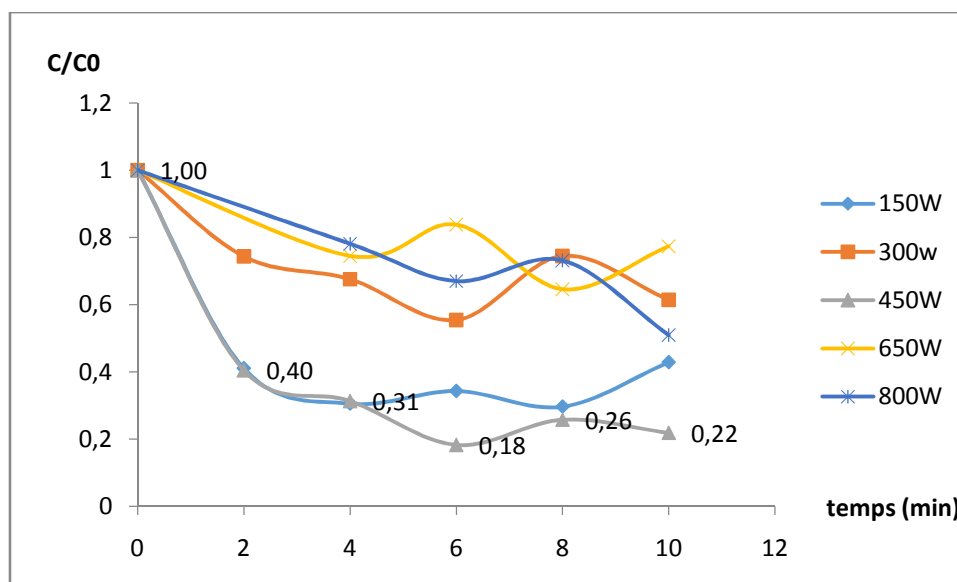


Figure III.24 : Variation de la DCO en fonction du temps pour les différentes puissances micro-onde

Selon la figure III.24, nous constatons un abattement de la DCO pour toutes les puissances appliquées. Et que plus le temps augmente plus la valeur de la DCO diminue. En effet le couplage entre le micro onde et l'utilisation d'oxydant stimule la production de radicaux libres oxydants et permet une polarisation rapide des molécules polluantes. Quand le radical $SO_4^{\bullet-}$ est en contact avec des composés organiques, il peut induire à une série de réactions radicalaires en chaîne menant à l'oxydation ou à la minéralisation du composé organique. Ces réactions sont présentées ci-dessous:

- 1) **Initiation:** $S_2O_8^{2-} + \text{activation} \rightarrow 2SO_4^{\bullet-}$ ou $S_2O_8^{2-} + \text{activation} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-}$
- 2) **Propagation:** $SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow \bullet OH + HSO_4^-$
- 3) **Terminaison:** $SO_4^{\bullet-} + RH \rightarrow R\bullet + HSO_4^-$ ou $\bullet OH + RH \rightarrow R\bullet + H_2O$

De plus, la combinaison (micro-onde – oxydant) conduit à l'obtention d'une température de réaction désirée en un délai plus court par rapport à la méthode d'oxydation thermique ou catalytique traditionnelle. Ce qui favorise la dégradation rapide des polluants. Effectivement le suivi de la température au cours de nos manipulations montre que cette dernière augmente avec l'augmentation des puissances des radiations et le temps d'exposition.

Nous observons aussi que pendant les quatre premières minutes les courbes correspondants aux puissances 150W et 450W se superposent, cependant les meilleurs résultats sont obtenus pour la puissance de 450 W avec un rendement de 78% au bout de 10 minutes de manipulation

Nous avons aussi suivi la variation du pH en fonction du temps pour toutes les puissances de radiation micro-onde les résultats sont présentés sur la figure III.25.

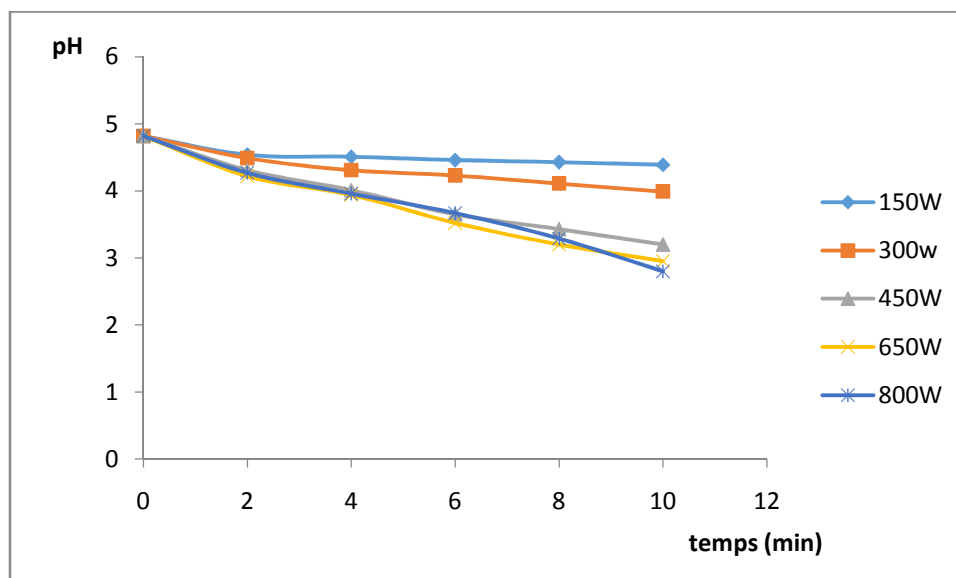


Figure III.25 : Variation du pH en fonction du temps pour les différentes puissances micro-onde

D'après cette figure, nous observons une maintenance de la valeur de pH à la puissance 150W tandis qu'il y a une forte baisse pour les autres surtout pour les grandes puissances. Cette diminution indique la conversion des composés constituant les margines en acides.

III.4.2. Activation par photolyse UV :

Dans cette partie nous avons procédé au traitement des margines diluées par photolyse pour cela un mélange de margine avec de $K_2S_2O_8$ (40 g/L) était exposé aux rayons UV solaire. La variation de la DCO exprimée en rapport C/C_0 en fonction du temps d'exposition au soleil est présentée sur la figure III.26.

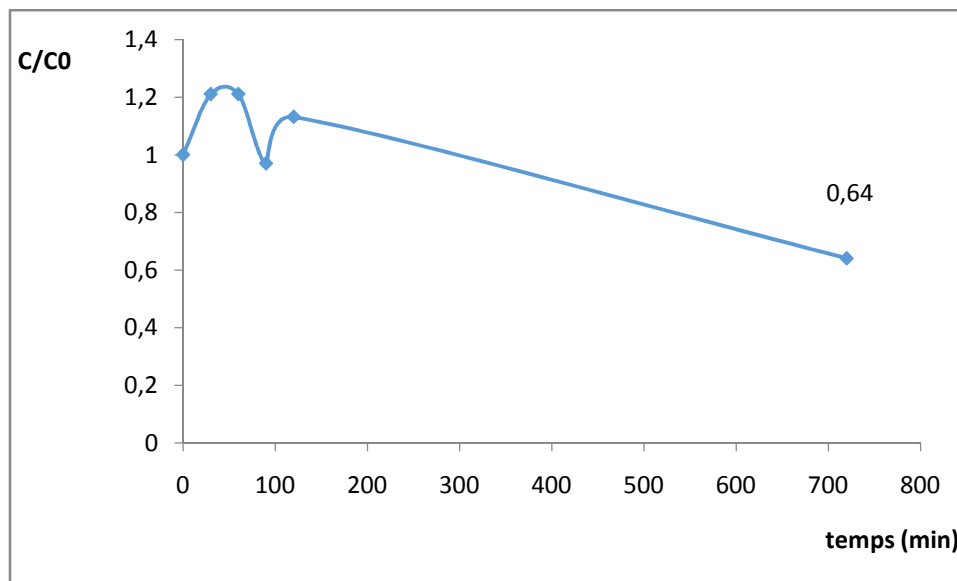
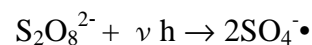


Figure III.26 : variation de la DCO en fonction du temps d'exposition aux UV solaire

D'après la figure III.26, nous constatons un abattement de la DCO avec un taux de 36% obtenu au bout de 720 min. ce qui confirme que les rayons UV ont effectivement activé le persulfate pour avoir des radicaux libres responsables de la dégradation de la matière organique.

En effet la lumière UV transmet de l'énergie à l'anion persulfate, ce qui entraîne le clivage de la liaison persulfate et la formation de deux radicaux sulfate selon l'équation suivante :



De ces deux modes d'activations, nous constatons l'obtention d'un rendement d'élimination de la DCO avec un taux assez élevé en un temps réduit (10 minutes) par l'application des radiations micro-onde que par l'activation solaire. Le POA semble bien être applicable pour traiter notre rejet. Cependant, sa limitation aux faibles charges organiques et la forte demande d'oxygène de notre effluent, implique une grande consommation d'eau.

Il faut donc trouver un compromis entre le fait de traiter des effluents à fortes charges par des procédés rapides et efficaces qui permettent un abattement remarquable de la pollution. Pour toutes ces raisons, nous avons opté pour un traitement combiné. Il s'agit d'appliquer sur nos margines, un traitement par coagulation – floculation, en premier lieu le procédé, et ce afin de réduire la DCO aux valeurs acceptées par le POA et d'appliquer ce dernier en second lieu.

III.5. Couplage Coagulation-floculation – POA :

Les essais de couplage que nous avons effectués étaient réalisés sur des surnageants obtenus avec les paramètres optimaux lors de la coagulation-floculation. Pour chaque essai, un volume de 200 mL de surnageant est mis en contact avec $K_2S_2O_8$ (40 g/L) et il est soumis aux différents modes d'activation. Des prélèvements ont été effectués à des temps réguliers pour la détermination de la DCO et des polyphénols.

III.5.1. Activation par micro onde pour $Al_2(SO_4)_3$ et $Ca(OH)_2$ et $FeCl_3$:

III.5.1.1. Cas du $Al_2(SO_4)_3/K_2S_2O_8$:

a) Effet de la puissance des radiations :

La variation de la DCO exprimée par le rapport C/C_0 en fonction du temps pour les différentes puissances appliquées (150W à 800W) est présentée sur la figure III.27.

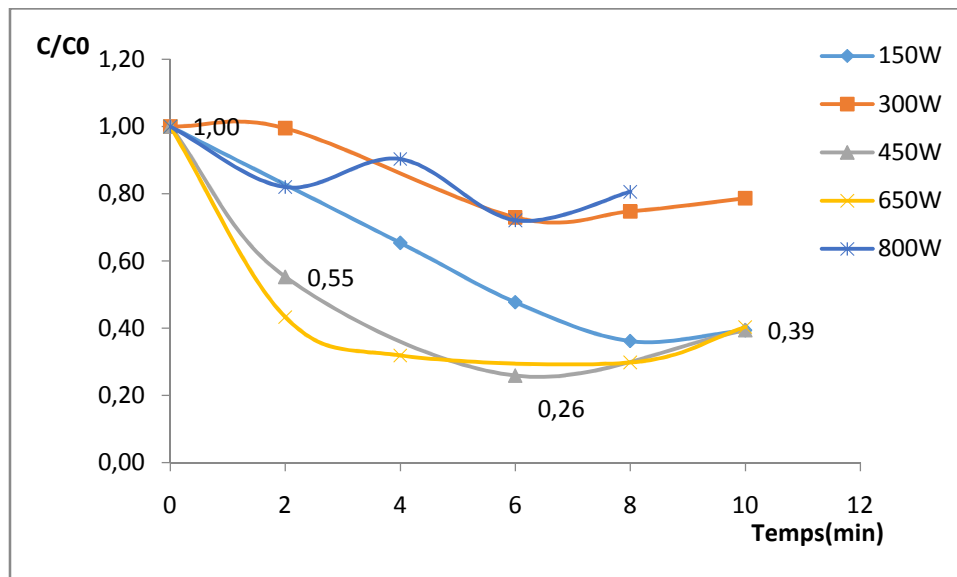


Figure III.27 : Variation de la DCO en fonction du temps pour les différentes puissances micro-ondes de $Al_2(SO_4)_3/K_2S_2O_8$

Selon la figure III.27, nous constatons un abattement de la DCO pour toutes les puissances appliquées. Et que plus le temps augmente plus la valeur de la DCO diminue. Nous observons aussi que les courbes correspondant aux puissances 450W et 650W se superposent. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la puissance de 450W avec un rendement de 74% au bout de 6 min seulement de manipulation.

b) Effet de la dose de $K_2S_2O_8$:

Après avoir fixé la puissance des radiations micro-ondes à 450W nous avons voulu étudier l'effet de la dose de l'oxydant. Pour cela, des séries d'essais ont été effectuées sur notre échantillon à différentes doses (10, 20 et 40g/L) avec une la puissance de radiation

optimale. La variation de la DCO exprimée par le rapport C/C_0 en fonction des doses de $K_2S_2O_8$ pour la puissance de 450W est présentée sur la figure III.28.

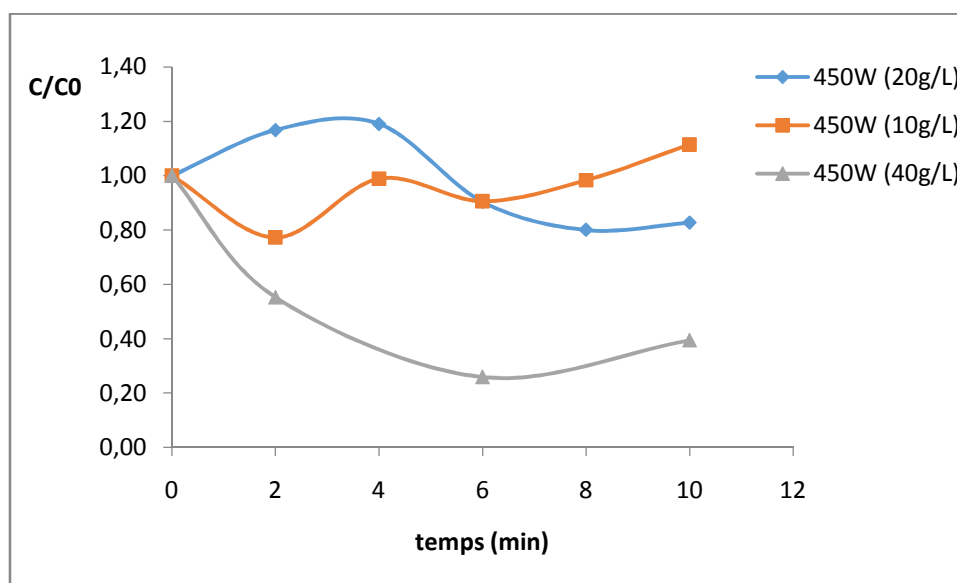


Figure III.28: Variation de la DCO en fonction des doses de $K_2S_2O_8$ pour la puissance de 450W

Selon la figure III.28, nous observons une stabilité de la valeur de la DCO aux doses 10g/L et 20g/L cela s'explique par le fait que ces dernières sont insuffisante pour la dégradation (image III.5).



Image III.5 : Surnageant avec différentes doses de $K_2S_2O_8$ (10, 20 et 40 g/L du plus foncé au plus claire)

Tandis qu'à la dose de 40g/L nous observons la diminution de la valeur de la DCO et un rendement de 74% au bout de 6 minutes seulement. Cela est dus au fait que la dose de 40g/L a permis une augmentation de radicaux persulfate qui dégrade aux mieux notre surnageant.

Nous avons aussi suivi la variation des polyphénols en fonction du temps pour la puissance de 450W à la dose de 40g/L. Les résultats exprimés par le rapport C/C_0 sont présentés sur la figure suivante III.29 :

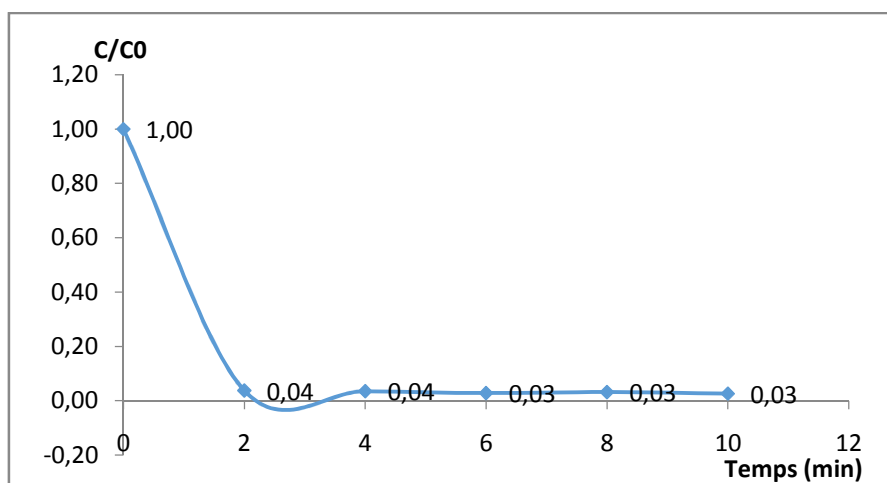


Figure III.29 : Variation des polyphénols de $AL_2(SO_4)_3/K_2S_2O_8$ en fonction du temps pour la puissance 450 Watt.

Selon cette figure nous observons une diminution de la valeur des polyphénols dès les premières minutes et l'obtention d'un palier indiquant une stabilisation de cette dernière.

En effet, un taux d'élimination de polyphénols de 97% au bout de 2 mn est obtenu. L'addition de $K_2S_2O_8$ à notre échantillon et son exposition aux radiations micro onde a permis l'augmentation de l'efficacité des persulfates et la dégradation élevée des composés phénoliques d'où la valeur finale est de 0,125g/L qui correspond parfaitement à la norme de rejet (<0,3).

Cependant, même si les polyphénols s'éliminent presque totalement dans les deux premières minutes, la DCO semble s'éliminer lentement. Au temps de 2 minutes, nous observons un taux d'abattement de cette dernière de 45%. Cela revient à dire que les radicaux libres commencent par attaquer les polyphénols surtout les tanins (composés responsables de la couleur) puisque nous obtenons des échantillons incolores dont la DCO est plus ou moins élevée suivis des composés plus complexes.

III.5.1.2. Cas du $Ca(OH)_2/K_2S_2O_8$

a) Effet de la puissance des radiations

La même procédure expérimentale a été suivie que pour le sulfate d'aluminium. Selon la figure III.30 qui représente la variation de la DCO en fonction du temps pour les différentes radiations appliquée, nous constatons une stabilité de la valeur de la DCO pour les deux puissances 300W et 450W et une diminution de celle-ci pour 150W et 800W. De plus, plus le temps augmente plus la valeur de la DCO diminue.

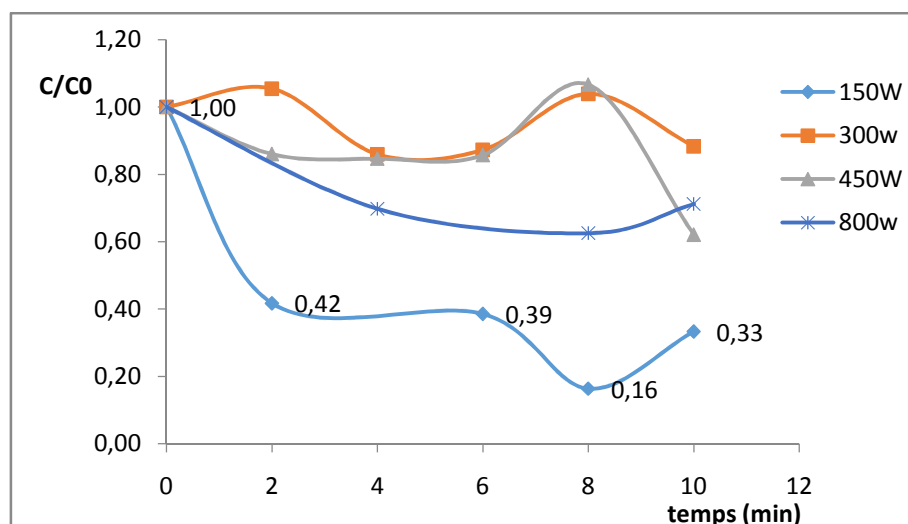


Figure III.30 : Variation de la DCO en fonction du temps pour les différentes puissances micro-onde de $\text{Ca(OH)}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Cependant les meilleurs résultats sont obtenus pour la puissance de 150W avec un rendement de 84% au bout de 8 min seulement de manipulation. Cette polarisation de la matière organique à cette puissance peut s'expliquer par la plage du pH de Ca(OH)_2 qui est supérieur à 10 et cela par la conversion du radical sulfate en radical hydroxyle en milieu basique.

Nous avons aussi suivi la variation des polyphénols pour $\text{Ca(OH)}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps pour la puissance de 150W à la dose de 40g/L. Les résultats exprimés par le rapport C/C_0 sont présentés sur la figure III.31.

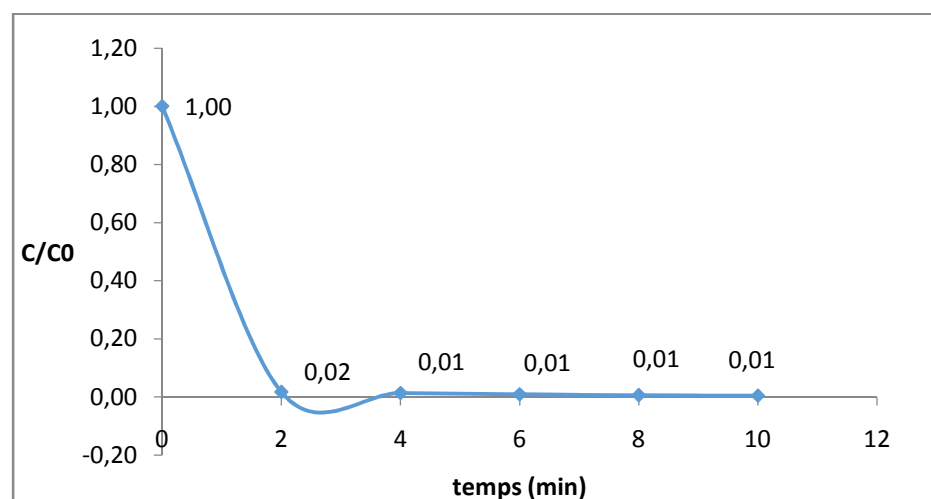


Figure III.31 : variation des polyphénols de $\text{Ca(OH)}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps de la puissance 150w d'radiation micro-onde

Selon la figure III.31, nous observons une diminution de la valeur des polyphénols dès les premières minutes et l'obtention d'un palier indiquant une stabilisation de cette dernière.

En effet, un taux d'élimination de polyphénols de 99,95% est obtenu au bout de 2 mn avec une concentration finale de 0,1 mg/L, concentration inférieure aux normes de rejet (0,3 mg/L).

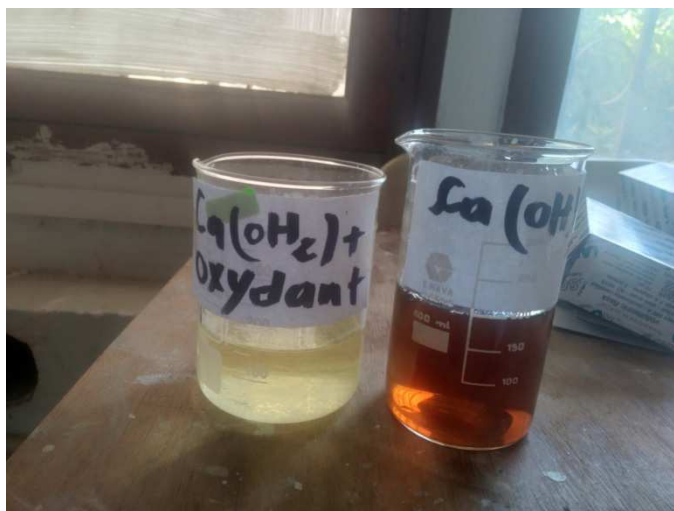


Image III.6 : Surnageant du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avant et après le POA

b) Effet de la dose du persulfate de potassium

Après avoir fixé la puissance d'radiation micro-onde à 150W nous avons voulu étudier l'effet de la dose de l'oxydant sur la variation de la DCO. Les différentes doses appliquées sont 10, 20 et 40 g/L. le résultat d'analyse de la DCO (figure III.32) montre une diminution de la valeur de la DCO pour toutes les doses et que plus le temps augmente plus la valeur de la DCO diminue. Pour arriver à la même concentration finale avec un taux d'abattement aux environs de 70%. Nous observons aussi que la dose 10 g/L est suffisante pour aboutir à ce taux. En effet, elle a permis à une production suffisante de radicaux persulfate qui dégradent aux mieux notre surnageant.

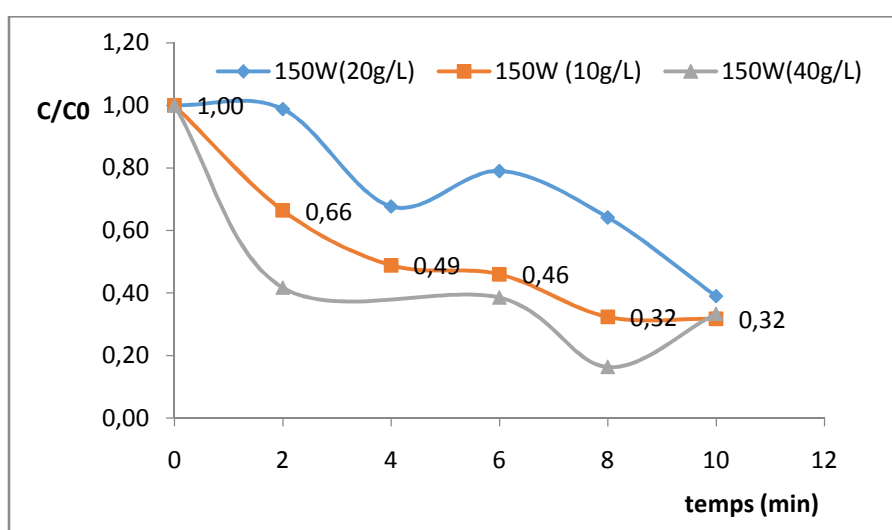


Figure III.32: Variation de la DCO en fonction des doses de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pour la puissance de 150W

III.5.1.3. Cas du $\text{FeCl}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: Procédé Fenton

a) Effet de la puissance des radiations

Pour le cas du FeCl_3 , la variation de la DCO en fonction du temps pour les différentes puissances étudiées (figure III.33) montre un abattement de celle-ci avec un maximum (87%) pour 650 W obtenu au bout de 6 minutes de manipulation. Et l'apparition d'un palier.

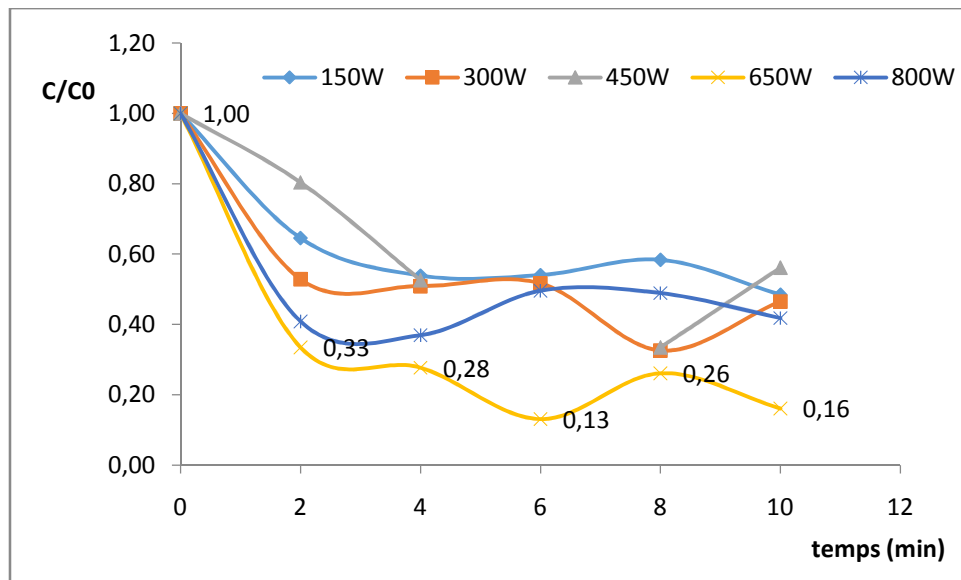


Figure III.33: Variation de la DCO de $\text{FeCl}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps pour les différentes puissances micro-onde du procédé Fenton

Vu la plage avoisinant 2 de notre pH nous observons une prédominance de Fe^{3+} comme le montre la figure III.34.

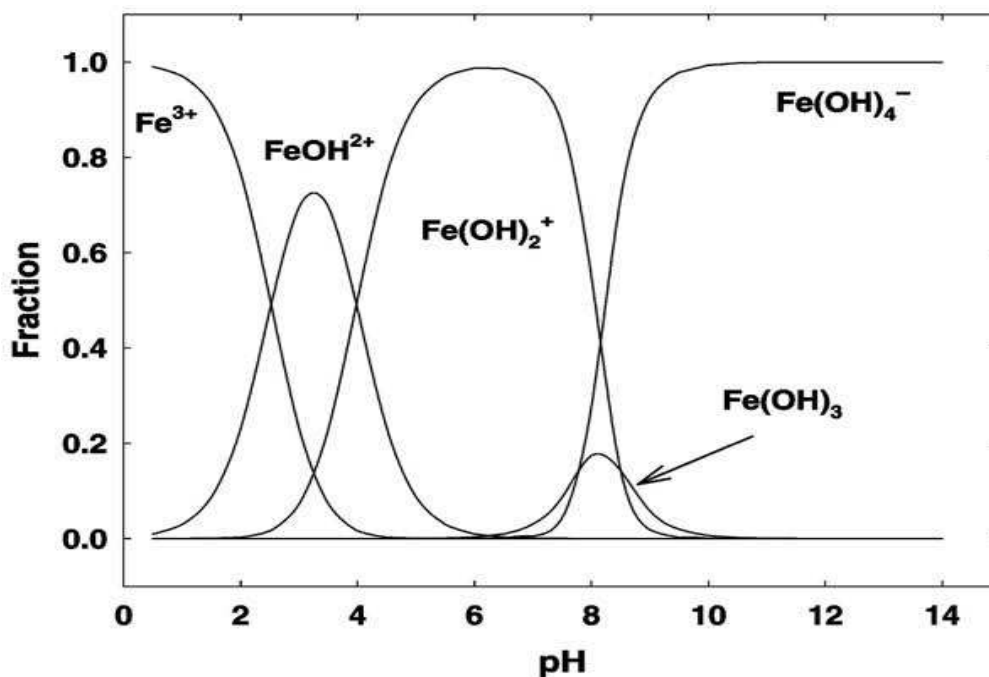
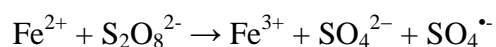
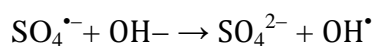


Figure III.34: Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH

En effet le Fe^{2+} est considéré comme catalyseur dans la réaction Fenton il est aussi un métal de transition couramment utilisé pour l'activation chimique du persulfate selon l'équation suivante :



Le radical OH^{\bullet} peut également être produit en solution aqueuse et en présence de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ par l'équation suivante :



Le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ prédomine dans des conditions acides et le OH^{\bullet} dans des conditions de température élevée [53]. Cependant la génération des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (notre pH est de 1,85) et OH^{\bullet} (température à la puissance 650W était élevée) ont permis la dégradation importante de la matière organique.

À 800W, il y a un effet inhibiteur des radicaux persulfates ou évaporation de notre échantillon.

Nous avons aussi suivi la variation des polyphénols en fonction du temps pour la puissance d'radiation micro-onde 650W à la dose de 40g/L les résultats exprimée par le rapport C/C_0 sont présentés sur la figure III.35 montrent une diminution de la valeur des polyphénols dès les premières minutes et l'obtention d'un palier indiquant une stabilisation de cette dernière.

En effet, on observe un taux d'élimination de polyphénols de 99,98% au bout de 2 mn correspondant à une concentration finale de 0,056g/L.

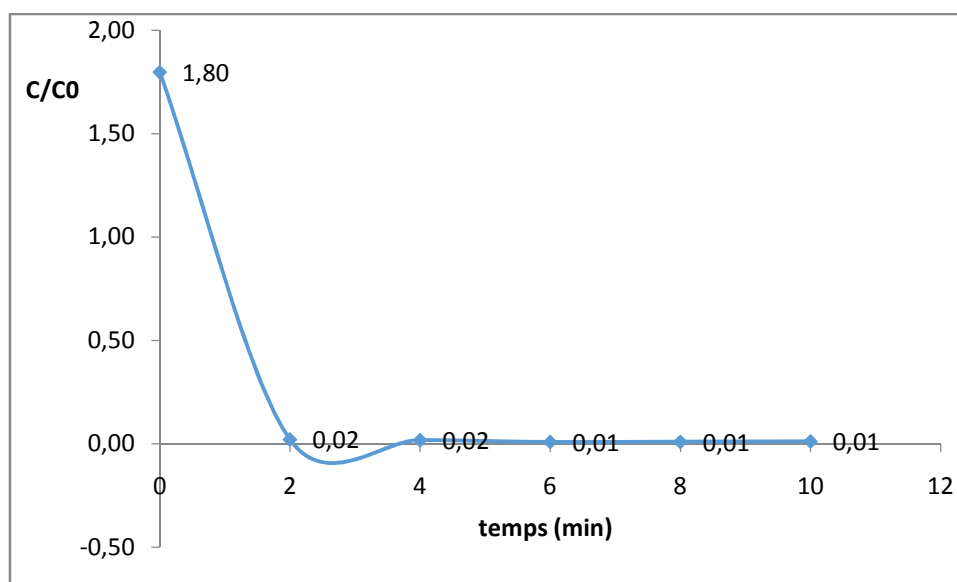


Figure III.35 : variation des polyphénols de $\text{FeCl}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps de la puissance 650w d'radiation micro-onde

III.5.2. Activation par rayonnement UV solaire :

III.5.2.1. Cas du $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$:

Dans cette partie nous avons procédé au traitement par photolyse de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pour cela notre mélange était exposé aux rayons UV. Les résultats obtenus (figure III.36) montrent une diminution de la DCO de 43% durant les deux premières heures (120 minutes) suivie d'une dégradation lente pour le reste du temps (53% au bout de 720 minutes)

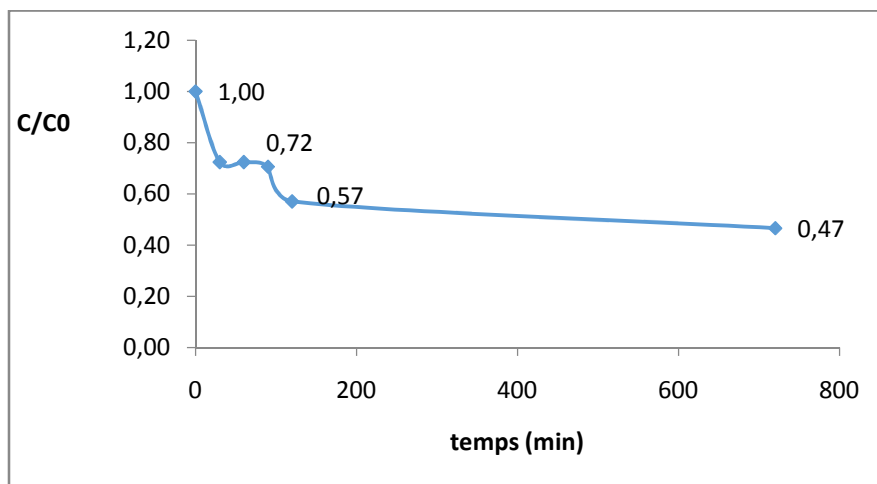


Figure III.36 : variation de la DCO de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps d'exposition aux UV

III.5.2.2. Cas du $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Dans cette partie nous avons procédé au traitement de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ par photolyse pour cela notre mélange était exposé aux rayons UV. Nous obtenons un rendement de la DCO de 53% au bout de 720min (figure III.37).

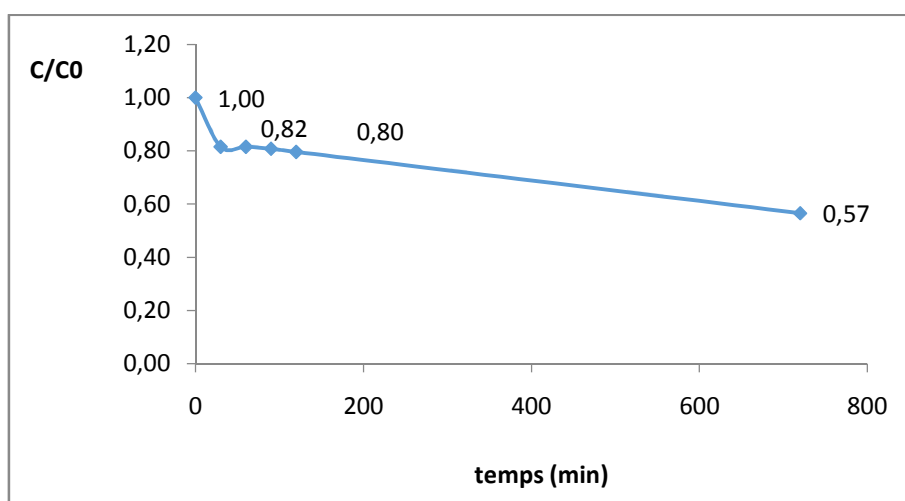


Figure III.37: variation de la DCO de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps d'exposition aux UV

III.5.2.3. Cas du $\text{FeCl}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: Procédé photo-Fenton :

C'est le procédé combinant le réactif de Fenton, un mélange de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et d'un sel ferreux (surnageant FeCl_3), avec des radiations UV. Pour cela deux essais ont été effectués sur notre échantillon exposé au soleil (avec et sans agitation) avec une dose de 40g/L. La variation de la DCO est présentée sur la figure III.38.

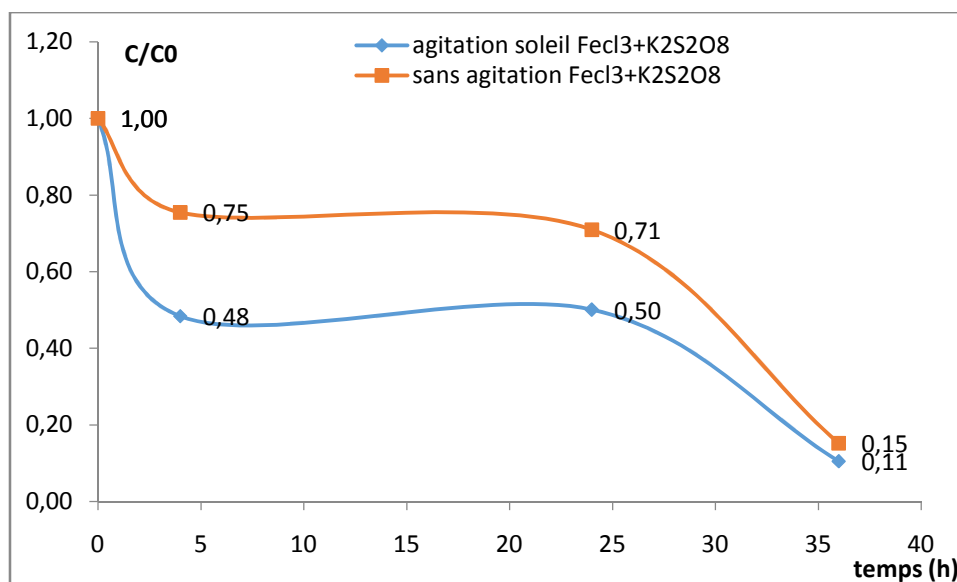


Figure III.38 : variation de la DCO de $\text{FeCl}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps d'exposition aux UV

Selon la figure III.38, nous constatons une diminution lente de la valeur de la DCO pour les deux courbes avec des rendements de 89 et 85% pour des margines avec et sans agitation respectivement.

Nous observons aussi les meilleurs résultats sont obtenus pour le système avec agitation.

En effet, lorsque l'échantillon est irradiée par les UV ou la lumière visible, la photolyse des complexes Fe^{3+} favorise la régénération de Fe^{2+} (photo réduction des ions Fe^{3+} générés par la réaction de Fenton) et donc une production des radicaux persulfates supplémentaires et une forte dégradation des polluants organiques.

❖ Cas margines brut diluées :

Enfin dans le dernier point nous avons voulu testé l'effet des persulfates sur notre margine brute diluée (x10) exposé aux rayons UV (traitement par photolyse). Pour cela un essai a été effectué sur notre échantillon exposé au soleil avec une dose de 40g/L. Selon la figure III.39, nous constatons une diminution de la DCO au bout de 36h avec un rendement de 77%

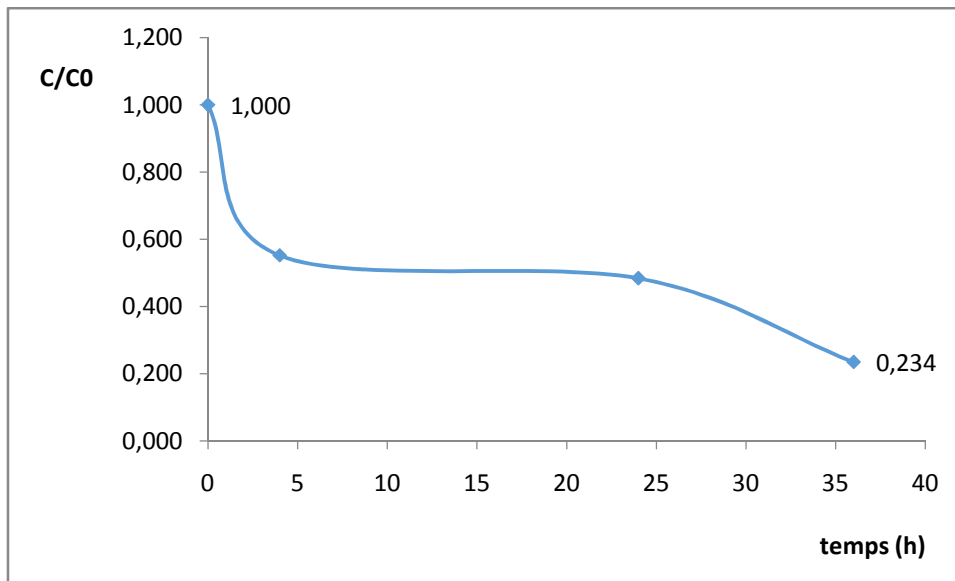


Figure III.39: variation de la DCO en fonction du temps d'exposition aux UV.

Nous constatons aussi, que certes l'application de l'oxydant seul peut réduire la pollution organique. Cependant pour améliorer le système, il serait intéressant d'utiliser plus mode d'activation comme le procédé photo-fenton.

Conclusion générale

Les margines sont des effluents liquides de l'industrie oléicole. Leur déversement dans les milieux naturels provoque de sérieux problèmes environnementaux.

Ce travail a eu pour objectif d'évaluer leur degré de pollution et proposer une méthode efficace de traitement pour remédier à cette pollution.

L'analyse physico-chimique des margines, indique que les normes algériennes définissent les limites des rejets d'effluents liquides industriels et qui sont largement dépassées pour de nombreux paramètres et par conséquent, le traitement de ces effluents s'impose.

La première partie de ce travail s'est focalisé sur la caractérisation physico-chimique des margines étudiées. Celle-ci a révélé que l'effluent est acide. De plus, il renferme des quantités importantes de matière organique (DCO) ainsi des composés phénoliques.

La deuxième partie, été consacré sur le traitement des margines par coagulation-floculation en variant trois coagulants, leurs doses, leurs temps d'agitation et leurs vitesses d'agitation dans le but de déterminer les conditions optimales permettant un meilleur abattement de la pollution.

Les effluents obtenus après application de ce procédé ont montrés une baisse de la pollution, du fait que les teneurs en DCO et en polyphénols ont été faibles comparant à celle de l'échantillon brut.

Cependant l'obtention de 84,82% d'élimination de la charge en matière organique et 91,5% des polyphénols demeurant toujours supérieurs aux normes de rejets.

La troisième partie, concerne le procédé d'oxydation avancée POA avec l'application du persulfate sur l'échantillon brut couplé à la technologie micro-onde et les irradiations UV, des résultats satisfaisants ont étaient également obtenus cependant le majeur inconvénient de cette technique été la dilution importante d'ou la grande consommation de l'eau. De la nous avons fait appel à la combinaison des POA et la coagulation floculation appliquée à divers systèmes, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, le $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et le $\text{FeCl}_3 / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Procédé Fenton) sous micro-onde, et sous lumière $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{UV}$, le $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{UV}$ et le $\text{FeCl}_3 / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{UV}$ (photo Fenton).

Les effluents obtenus ont montrés une élimination considérable des composés phénoliques et une amélioration vis-à-vis de la charge en matière organique.

La combinaison des POA et la coagulation-floculation nous a permet d'avoir un effluent correspondant aux normes de rejet algérienne.

Références bibliographiques

- [1] France Agimer, Marchée de l'huile d'olive –Monde, Europe, France (2017/2018), édition 2020.
- [2] COI : Conseil Oléicole International. <http://www.internationaloliveoil.org>
- [3] Faostat (www.fao.org/faostat/fr#data), FiBL (Institut de recherche de l'agriculture biologique), IFOAM(international federation of organic agriculture movements).
- [4] Ait Mouloud M. Terroirs en méditerranée : concepts, Théorie, pratique et perspectives de la valorisation de l'huile d'olive de la région kabyle : la valorisation de la qualité de l'huile d'olive de la région kabyle : quel signe de qualité mettre en place ?- P69-, 2014 .
- [5] Benrachou N, B., Plardet J., Pinatel C., Artaud J & Dupuy N. Fatty acid compositions of olive oils from six cultivars from east and south-western algeria. Openvention publishers –P2- , 2017 .
- [6] Lamani O., Ilbeert H. Spécificités de l'oléiculture en montage (région kabyle en Algérie) : pratiques culturels et enjeux de politique oleicole publique. Montpellier : CiHEAM –P151- , 2017 .
- [7] Orreggoia M., Marinelli L. FLOS OLEI. Del tribunal di roma. Italie,2017.
- [8] DSA, direction locale des services agricoles, 4 avril 2022.
- [9] Veillet S. Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : entre tradition et innovation. France ,2010.
- [10] Morillo JA ,Antizar-Ladislao B., Monteoliva-Sa´Nchez M., Ramoscormenzana A., Russell NJ. Bioremediation and biovalorisation of olive mill wastes. ApplMicrobiolBiotechnol, 82:25- 39p,2009.
- [11] Lablaoui Dj. Impact socio-économique et environnemental du modèle d'extraction des huiles d'olives à deux phases et possibilités de sa diffusion dans la région de Bouira (Algérie). Algérie,2017.
- [12] Benyahia, N. et zein K. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de Sustainable Buisness Associates (suisse) a SESEC II, 2-7 pages ,2003.
- [13] Amirantes. Nuove tecnologie di estazioneeloro, influenza sullutilizzo dei sottoprodotti , 1999.

- [14] Mebirouk, M. Rejets des huileries, Développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des polyphénols dans la margine. CMPP News, n°11,2002.
- [15] Fiestas Ros de Ursinos, J.A. Différentes utilisations des margines. Actes du Séminaire Internatinal sur la valorisation des sous produits de l'olivier. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO). 93 – 110, 1981.
- [16] Mekki, A., Dhouib, A., Sayadi, S. Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 84, 134 - 140,2007.
- [17] Bensadok, K. Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile- Cas particulier d'émulsions d'huile de coupe, Thèse de Doctorat d'Etat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne. Alger, 2007.
- [18] Hamaz Karima ,Hammache Naima, Traitement d'une margine par adsorption sur la cellulose et les nanoparticules d'oxyde de fer,04/10/2016
- [19] Thebault.P Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surfaces : rôles et efficacité des coagulants, Thèse de docteur-Ingénieur, I.N.P.L,1978
- [20] Seghiri R. élimination des substances humiques extraites de l'eau de la retenue de Hammam-Ghrouz par coagulation avec le fer ferrique et les sels d'aluminium, Thèse de magister, université de constantine,1996
- [21] R. Desjardins, le traitement des eaux 2nd Montreal, presses internationales, 1990.
- [22] Bendjedou Marwa, Selaimia Assia, Analyses et traitement des effluents des huileries d'olives, Septembre 2020.
- [24] Rivas.F.J, Beltràn.F.J, Gimeno.O, Frades.J. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2001,49,1873-1880.
- [25].Lau, T. K., Chu, W., & Graham, N. J. D. The aqueous degradation of Butylated Hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environmental Science & Technology*, 41(2), 613-61, 2006.
- [26]. Block, P.A., Brown, R. A., & Robinson, D. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation. Proceedings of the fourth international conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. California,2004.
- [27] Yang, S., Yang, X., Shao, X., Niu, R., & Wang, L. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 659-666,2014.
- [28] Kolthoff, I. M., & Miller, I. K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and

mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *Journal of the American Chemical Society*, 73(7), 3055-3059,1951.

[29] Huang, K.-C., Couttenye, R. A., & Hoag, G. E. . Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, 49(4), 413-420,2002.

[30] Waldemer, R. H., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L., & Nurmi, J. T. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 1010-1015,2007.

[31]Tsao, M.-S., & Wilmarth, W. K. The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I.The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidenceregarding the Sulfate-Hydroxyl radical interconversion equilibrium. *The Journal of PhysicalChemistry*, 63(3), 346-353,1959.

[32]Maurino, V., Calza, P., Minero, C., Pelizzetti, E., & Vincenti, M. Light-assisted 1,4-dioxane degradation. *Chemosphere*, 35(11), 2675-2688,1977

[33].Criquet, J.,Contribution des radicaux sulfates dans l'élimination d'acides carboxyliques par photolyse et radiolyse de solutions aqueuses en présence d'ions persulfate.

Thèse, Université de Poitiers-France ,2009.

[34] Ivanov, K. L., Glebov, E. M., Plyusnin, V. F., Ivanov, Y. V., Grivin, V. P., & Bazhin, N. M.(2000). Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 133(1-2), 99-104.

[35]Tsitonaki A., Petri B., Crimi M., Mosbaek H., Siegrist, R., & Bjerg P. In Situ Chemical Oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40(1), 55-91,2010.

[36]Liang, C., & Su, H.-W. (2009). Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermallyactivated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11), 5558-5562.of activated carbons by microwaves, *advances in colloid and interface science* 149, 19-27,2009.

[37]-Neelancherry Remya, Jih-Gaw Lin, Current status of microwave application in wastewater treatment. A review, *Chemical Engineering Journal*, 166, 2011, 797-813.

[38]-Foo Keng Yuen, B.H. Hameed, Recent developments in the preparation and regeneration

[39]-QiangYu, Hengyi Lei, Guangwei Yu, XinFeng, Zhaoxu Li, Zhicheng Wu, Influence of microwave irradiation on sludge dewaterability, *Chemical Engineering Journal* 155, 88-93,2009.

- [40]-G.Usha Rani , Sumit Mishra , Gautam Sen ,Usha Jha, Polyacrylamide grafted Agar:Synthesis and applications of Conventional and Microwave assisted technique, Carbohydrate Polymers, 90, 784-791.2012.
- [41]-Yu Yang, Peng Wang, Yuan Liu, Species distribution of ferric hydrolysates in microwave enhanced Fenton-like Process and possible mechanism, Journal of Hazardous Materials 178,293-297,2010.
- [42]-Xiaoyi Bi ,Peng Wang ,Chunyan Jiao ,Hailei Cao, Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO₂ catalytic oxidation process, Journal of Hazardous Materials 168, 895-900.2009.
- [43]-Zhihui A, Peng Y and Xiaohua L, Degradation of 4-Chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. Chemosphere 60, 2005, 824-827.
- [44]-Liu ZH, Tao CY, Du J, Sun DG and Li BZ, Microwave-assisted Fenton-like decolorization of methyl orange solution using chromium compounds. Journal of Chongqing University (English Edition) 7, 165-170,2007.
- [45]-Liu ZH, Du J, Tang J-J, Li Z-Q and Tao C-Y, Microwave assisted Cu²⁺ /H₂O₂ system for COD removal in landfill leachate. Journal of the Central South University of Technology 14, 396-398,2007;
- [46]-Feifang Zhang ,Ayfer Yediler, Xinmiao Liang, Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation, Chemosphere, 67, 712-717.2017.
- [47] C. Fröhlich, Solar Radiation and its variation in time. Solar Physics, 74 (1981) 209- 215.
- [48] K. Gairaa et Y. Bakelli, « Solar Energy Potential Assessment in the Algerian South Area: Case of Ghardaïa Region », *Journal of Renewable Energy*, p. 1-11, vol 2013.
- [49] Météo en Algérie: prévisions, climat, ensoleillement www.cityzeum.com
- [50] N. Morin-Crini et G Crini, Eaux industrielles contaminées, réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants. Collection : pratiques & techniques, éditeur : presses universitaires de Franche-Comté ,2017.
- [52] S. Chergui – Bouafia et R. Alloune, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007) 163 – 170.
- [53] Liang.C, Lee. IL , Hsu.IY, Liang.CP, Lin.YL. Oxydation de persulfate de trichloréthylène avec et sans activation par le Fer en milieu poreux. Chemosphere,2008,70,426-435.

Annexes

TECHNIQUES ANALYTIQUES

I. Dosage des nitrates : Méthode au réactif Sulfophénique (Norme AFNOR NF 90 012)

Le dosage des nitrates se fait par colorimétrie dans le visible.

I.1. Réactifs :

- Acide sulfurique (36N).
- Ammoniac.
- Phénol.

I.2. Préparation du réactif sulfophénique :

Dissoudre 12 grammes de phénol dans 140ml d'acide sulfurique dans un bain marie.

I.3. Appareillage :

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 440nm

I.4. Mode opératoire :

1. Prendre 5ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.
2. Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique.
3. Attendre 10minutes, puis ajouter 15ml d'eau distillée et 15ml d'ammoniac qui développe la couleur jaune.
4. Compléter à 50ml avec de l'eau distillée.
5. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 440\text{nm}$.
6. La teneur en nitrates de l'échantillon est déduite à partir de la courbe d'étalonnage.

II. Dosage des nitrites : Méthode au réactif de Diazotation

(Norme AFNOR NF T 90 013)

II.1. Réactif de diazotation :

- Acide orthophosphorique (H_3PO_4).
- Sulfaniamide ($C_6H_8O_2N_2S$).
- Dichlorure de N-(1-naphty) éthylène diamine ($C_{10}H_7NHCH_2CH_2, 2HCl$).

II.2. Préparation du réactif de diazotation :

- A 800 ml d'eau distillée, ajouter 100ml d'acide orthophosphorique concentré, et 40g de Sulfaniamide.
- Après dilution, ajouter 2g de dichlorure de N-(1-naphty) éthylène diamine
- Compléter à 1000ml avec de l'eau distillée.

II.3. Appareillage :

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 537nm.

II.4. Mode opératoire :

1. Prendre 50ml de l'échantillon à analyser.
2. Ajouter 1ml de réactif de diazotation.
3. Attendre 10minutes pour le développement de la couleur rose.
4. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 537nm$
5. La teneur en nitrites de l'échantillon est déduite à partir de la courbe d'étalonnage.

III. Dosage des chlorures : Méthode de MOHR (Norme AFNOR NF T 90 014)

III.1. Principe :

On fait agir un milieu neutre, une solution de nitrate d'argent sur une prise d'essai connue en présence de chromate de potassium comme indicateur.

III.2. Réactifs :

- Solution de nitrates d'argent à 4,79 g/l.
- Solution de chromate de potassium à 50 g/l.

III.3. Mode opératoire :

- Essai à blanc : le volume de nitrates d'argent nécessaire pour produire des virages sur une eau déminéralisée.
- Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 0,1 ml de solution chromate de potassium.
- Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de la coloration jaune à une faible teinte brunâtre.

III.4. Expression du résultat :

La teneur en chlorures de l'échantillon est donnée en milligramme d'ion Cl^-/l , suivant l'expression :

$$[(v - b) \times 1000] / (V \times K)$$

v : volume de solution de nitrate d'argent utilisé (ml)

b : volume de solution de nitrate d'argent consommé par l'essai à blanc (ml)

V : volume de la prise d'essai (10 ml)

K : facteur dépendant de la dilution

V. Dosages des orthophosphates :

Le dosage des orthophosphates se fait par colorimétrie dans le visible.

V.1. Réactifs :

- Acide sulfurique pur ($d = 1.84$) à 15% environ en volume.
- Acide ascorbique : solution à 50g/l.
- Tartrate de potassium et d'antimoine solution à 2.8g/l.
- Paramolibdate d'ammonium : solution à 40g/l.

V.2. Préparation des réactifs :

- Tartrate de potassium et d'antimoine : solution à 2.8g/l :

Dissoudre 0,28g de tartrate de potassium et d'antimoine ($K(SbO)$, $C_4H_4O_6$, $4H_2O$) dans de l'eau distillée et compléter à 100ml avec celle-ci.

- Paramolibdate d'ammonium : solution à 40g/l :

Dissoudre 20g de Paramolibdate d'ammonium ($(NH_4)_6 Mo_7O_{24}$, $4H_2O$) dans de l'eau distillée et compléter à 500ml avec celle-ci. Filtrer éventuellement. La solution obtenue peut être conservé à 4°C dans un flacon de polyéthylène.

- Acide ascorbique : solution à 50g/l.

Dissoudre 5g d'acide ascorbique dans de l'eau distillée et compléter à 100ml avec celle-ci. Préparer cette solution chaque jour.

- Réactif combiné :

Dans une fiole jaugée de 100ml, mélanger :

- 50ml d'acide sulfurique.
- 5ml de la solution de tartrate.
- 15ml de la solution de paramolybdate d'ammonium

Compléter au volume avec de l'eau distillée, Ce réactif peut être conservé à 4°C.

V.3. Appareillage :

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 700nm
- Cellule de dosage.
- Verrerie courante de laboratoire : doit être lavée à l'acide chlorhydrique et rincée à l'eau distillée.

V.4. Mode opératoire :

1. Vérifier le pH de l'échantillon qui doit être compris entre 2 à 7, l'ajuster si nécessaire.
2. Introduire 20ml de d'échantillon à analyser ou solution étalon dans une fiole jaugée de 25ml.
3. Ajouter 1ml de solution d'acide ascorbique, agiter, puis ajouter 4ml de réactif combiné, mélanger soigneusement.
4. Attendre 30minutes le développement et la stabilisation de la coloration bleue.
5. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 700$ ou 880nm.
6. La teneur en orthophosphates de l'échantillon est déduite à partir de la courbe d'étalonnage, et exprimée en milligramme par litre de phosphore.

VI. Dosage de la demande chimique en oxygène DCO :

VI.1. Appareillage :

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 600 nm.

VI.2. Réactif de digestion :

- Dissoudre 10.216g de $K_2Cr_2O_7$, préalablement chauffé à $103^\circ C$ pendant 2h, dans 500 ml d'eau distillée.
- Ajouter 167 ml de H_2SO_4 concentré + 33.3 $HgSO_4$, dissoudre à température ambiante et diluer à 1000 ml avec de l'eau distillée.

VI.3. Réactif d'acide sulfurique :

Ajouter Ag_2SO_4 à H_2SO_4 concentré avec un taux de 5.5g de Ag_2SO_4 /kg H_2SO_4 .

VI.4. Mode opératoire :

1. Prendre 1.5 ml de réactif de digestion + 3.5 ml de d'acide sulfurique dans des tubes spécifiques, après le mélange les tubes doivent être immédiatement bien fermés afin d'éviter toute évaporation suite à un fort échauffement dû à une réaction exothermique.
2. Bien mélange les tubes au vortex, et les laisser refroidir.
3. Mettre le bloc chauffant en marche à $148^\circ C$,
4. Ajouter 2,5 ml de l'échantillon à analyser pour le tube déjà préparé, fermer le tube et agiter ;
5. Positionner le tube dans le bloc chauffant probablement préchauffé, régler le minuteur sur 120 min.
6. Après minéralisation des tubes échantillon, le bloc s'arrête automatiquement de chauffer.
7. Sortir les tubes, les laisser refroidir ;
8. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 600nm$.
9. La DCO de l'échantillon est déduite de la courbe d'étalonnage.

VII . Dosage des composés phénoliques :

VII .1. Matériel, appareillage et réactifs :

- Tube à essais
- Pipete et pro pipete
- Spectrophotomètre
- Nos échantillons
- Le réactif de Folin-Ciocalteau
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3)
- Eau distillée

VII.2. Mode opératoire :

Préparer la solution Na_2CO_3 : mettre de l'eau distillée dans un bécher puis ajouter du carbonate de sodium sous agitation au fur a mesure jusqu'à ce qu'on remarque un trouble de notre solution (saturation)

blanc	échantillon
✓ 10,5 ml d'eau distillée	✓ 10 ml d'eau distillée+ 0,5ml d'échantillon
✓ Ajouter 0,5ml de réactif de Folin-Ciocalteau	✓ Ajouter 0,5ml de réactif de Folin-Ciocalteau
✓ Agiter et laisser reposer pendant 3minutes	✓ Agiter et laisser reposer pendant 3minutes
✓ Ajouter 1ml de solution Na_2CO_3 saturée	✓ Ajouter 1ml de solution Na_2CO_3 saturée
✓ Agiter et laisser reposer 30min à l'abri de la lumière	✓ Agiter et laisser reposer 30min à l'abri de la lumière
✓ Lecture de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV/V à 751 nm	✓ La lecture des absorbances contre le blanc à l'aide d'un spectrophotomètre UV/V à 751 nm

La concentration en composés phénoliques est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage.

Résumé :

Le principal objectif de notre travail est l'application d'un procédé physico-chimique (coagulation-floculation) et sa combinaison avec les procédés d'oxydation avancée pour traiter aux mieux des margines issues d'une huilerie moderne d'Azazga Tizi-Ouzou Algérie. Leurs caractéristiques physico-chimique ont montré qu'elles sont acides, fortement chargées en matières organiques et en composés phénoliques. Les margines ont été traitées par coagulation floculation en utilisant plusieurs coagulants; sulfate d'aluminium, chaux, chlorure ferrique et en variant plusieurs paramètres à savoir les doses, le temps de décantation, la vitesse d'agitation et le temps de coagulation, le meilleur taux d'abattement de la DCO est de 84,82%. Il été obtenu pour la chaux à une dose de 10g/L pour 30 secondes d'agitation à 150tr/mn et 60 minutes de décantation. Cependant l'élimination de la pollution demeure supérieure aux normes de rejets mais parfaitement adéquate au couplage avec les POA et cela en utilisant les persulfate de potassium avec divers processus a savoir : $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et $\text{Al}(\text{SO}_4)_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ activé par micro onde et par photolyse, ensuite le procédé Fenton et photo-Fenton, pour avoir un meilleur abattement de la DCO à et une dose de en composés phénoliques, d'où un but atteint et un effluent correspondant au normes de rejets.

Mots clés : Margine, coagulation floculation, DCO, procédé d'oxydation avancée, persulfate de potassium, micro onde, photolyse, composés phénoliques.

Abstract :

The main objective of our work is the application of a physico-chemical process (coagulation-flocculation) and its combination with advanced oxidation processes to best treat vegetable waters from a modern oil mill in Azazga Tizi-Ouzou. Algeria. Their physico-chemical characteristics have shown that they are acidic, highly loaded with organic matter and phenolic compounds. The vegetable waters were treated by coagulation flocculation using several coagulants; aluminum sulphate, lime, ferric chloride and by varying several parameters, namely the doses, the settling time, the stirring speed and the coagulation time, the best COD reduction rate is 84.82% . It was obtained for lime at a dose of 10g/L for 30 seconds of stirring at 150rpm and 60 minutes of settling. However the elimination of pollution remains higher than the standards of rejections but perfectly adequate for the coupling with the POA and that by using the potassium persulphate with various processes namely: $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ activated by microwave and by photolysis, then the Fenton and photo-Fenton process, to have a better COD reduction and a dose of phenolic compounds, hence a goal achieved and an effluent corresponding to the discharge standards.