

N° d'ordre

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

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
FACULTE DES SCIENCES



Domaine : Science de la matière

Mémoire de Master

Option : Chimie de l'Environnement

Thème

Traitement d'une margine par adsorption sur la cellulose et les
nanoparticules d'oxyde de fer

Présenté par :

HAMAZ Karima

HAMMACHE Naima

Soutenu le 04/10/2016 devant le jury composés par :

Mme OUABADI N. MCB UMMTO **Présidente**

Mlle MEZIANE D. MCA UMMTO **Promotrice**

Mme IBOUKHOULEF H. MCB UMMTO **Examinatrice**

Mme BAAZIZ B. MAA UMMTO **Examinatrice**

2015/2016

REMERCIEMENTS

Nos plus vifs remerciements vont aux personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de notre mémoire.

En premier lieu, nous tenons à remercier **Melle Meziane Dalila**, maître de Conférences classe A à l'Université Mouloud Mammeri de TiziOuzou pour nous avoir encadré et dirigé durant ce travail.

Nous sommes extrêmement reconnaissantes envers **Mme OUABADI Nadia**, maître de Conférences classe A à l'Université Mouloud Mammeri de TiziOuzou, pour avoir accepté d'examiner notre travail et de présider notre jury de soutenance.

Nos remerciements et profonde gratitude vont également aux membres du jury de soutenance. Nous remercions Madame **IBOUKHOULEF Hamida**, maître de Conférences classe B à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et Madame **BAZZIZ Bahia**, maître assistante classe A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour le temps qu'elles ont bien voulu consacrer à lire et à juger ce travail en tant qu'examinatrices.

C'est avec chaleur et sincérité qu'on salue les responsables du laboratoire de chimie de l'environnement et de la chimie physique, Merci à HALOUANE Fatima pour sa gentillesse et ses conseils.

A nos parents pour leurs conseils objectifs et pragmatiques, particulièrement à HAMAZ Mohend pour son aide inconditionnelle dans les moments les plus difficiles.

DEDICACE

Je dédie

Ce modeste travail à la mémoire de

Ma chère sœur Salîha que dieu lui

Accorde les portes de son

Vaste paradis.

Karima

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail
À mes très chers parents
À mes frères
À toute ma famille
À tous mes amis (es).

Naima

Liste des abréviations

a:Absorbance.

A% :Taux d'adsorption.

a₀ :Absorbance initiale

NP :Nanoparticules d'oxyde d fer.

Cel/NP :Cellulose combinée avec les nanoparticules d'oxydes de fer.

Cel:Cellulose

pH : Potentiel d'hydrogène

IR :Infra-Rouge

UV-visible:Ultra-Violet visible

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MS : Matière Sèche

d : Densité

Tc : Taux de cendre

MV : Matière volatile

Me : Masse d'eau

DCO : Demande Chimique en Oxygène

R(%) : Rendement d'élimination de la DCO

DCO_i :DCO initiale

DCO_f: DCO finale

NTU : Unité de Turbidité Néphélométrique

MES : Matières en suspension

C_{ad} :la concentration des composés phénoliques adsorbés

C₀ : la concentration initiale

Liste des abréviations

ϵ : le coefficient d'absorption molaire

C_f : la concentration finale

tr/mn : tours par minute

mS/cm: Milli siemens par Centimètre

Sommaire

Introduction	1
Partie bibliographique	
I. Margine	3
I.1. Origine des margines	3
I.2. Caractéristiques chimiques et microbiologiques des margines	3
I.2.1. Composition chimique des margines	3
• Fraction minérale	4
• Fraction organique	5
✚ Sucres	5
✚ Composés azotés	6
✚ Acides organiques	6
✚ Huiles	6
✚ Composés phénoliques	6
I.2.2. Caractéristiques microbiologiques	7
I.3. Problématique environnementale générée par les margines	8
I.3.1. Pollution de l'air	8
I.3.2. Pollution des eaux	8
I.3.3. Pollution du sol	8
I.4. Traitement des margines	8
I.4.1. Procédés physiques	9
I.4.1.1. Processus thermiques	9
• Evaporation	9
• Techniques membranaires	9
I.4.2. Procédés chimiques	9

Sommaire

• Coagulation-floculation.....	9
• Adsorption	9
I.4.3. Procédés biologiques	10
II. Adsorption	10
II.1. Définition	10
II.2. Types d'adsorption.....	10
II.2.1. Adsorption physique	10
II.2.2. Adsorption chimique	11
II.3. Facteurs influençant l'adsorption	11
II.3 .1. Température	11
II.3.2. pH	11
II.3.3. Surface spécifique	12
II.3.4. Masse de l'adsorbant	12
II.3.5. Polarité	12
II.4. Utilisations de l'adsorption	12
II.4.1. Séparation gazeuse	12
II.4.2. Séparation liquide.....	12
II.4.3. Traitement des eaux	12
III. Les adsorbants	12
III.1. Généralités sur les nanoparticules	13
III.1.1. Nanoparticules d'oxyde de fer.....	13
III.1.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer	14
III.1.2.1. Décomposition thermique	14

Sommaire

III.1.2.2. Réaction d'oxydation	14
III.1.2.3. Procédé sol-gel	14
III.1.2.4. Co-précipitation.....	14
III.1.3. Application des nanoparticules dans l'adsorption des polluants	14
III.2. Cellulose	15

Matériels et méthode

I. Matériels et produits.....	17
I.1. Matériels utilisés.....	17
I.2. Caractéristiques des produits utilisés	17
II. Procédures expérimentales.....	18
II.1. Préparation des adsorbants	18
II.1.1. Préparation des nanoparticules d'oxydes de fer	18
• Procédure.....	18
II.2. Préparation de la CEL/NP d'oxyde de fer	19
II.3. Caractérisation des adsorbants	19
II.3.1. Microscopie Electronique à Balayage(MEB)	20
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)	20
II.4. Traitement de la margine	21
II.4.1. Prétraitement de la margine.....	21
✚ Extraction des lipides	21
✚ Extraction à l'acétate d'éthyle.....	21
II.4.2. Caractérisation de la margine	22
➤ pH.....	22
➤ Matière sèche	22
➤ Taux de cendres	22
➤ Matière volatile	23

Sommaire

➤ Conductivité électrique	23
➤ Densité	23
➤ Demande Chimique en Oxygène	24
➤ Dosage des composés phénoliques	24
II.4.3. Adsorption des composés phénoliques	25
Résultats et discussion	
I. Caractéristiques des margines étudiées	28
II. Caractérisation des adsorbants (NP d'oxyde de Fer, Cel, Cel/ NP d'oxyde de Fer)	30
II.1. Caractérisation des NP d'oxyde de Fer	30
II.1.1. Microscopie Electronique à Balayage	31
II.1.2. Spectroscopie IR	32
II.2. Caractérisation de la cellulose	32
II.2.1. Microscopie Electronique à Balayage.....	32
II.3. Caractérisation de la Cel/NP	34
III. Traitement de la margine par les trois adsorbants	35
III.1. Prétraitement de la margine.....	35
III.2. Adsorption des composés phénoliques de la margine sur les trois adsorbants	35
III.2.1. Adsorption des composés phénoliques de la margines filtrée 20 fois diluée ..	36
III.2.1.1. Effet du pH	37
III.2.1.2. Effet de la masse	38
III.2.2. Adsorption des composés phénoliques de la margine délipidée20 fois diluée	40

Sommaire

III .2.3. Adsorption des composés phénoliques de la margine délipidée sans polyphénols.....	42
III.2.4. Adsorption des polyphénols extraits.....	43
IV. Désorption et réutilisation des NP d'oxyde de fer	43
Conclusion	45

Liste des tableaux

Tableau 1 : La composition chimique des margines.....	4
Tableau 2 : La composition minérale des margines.....	5
Tableau 3: Structure des composés phénoliques rencontré dans les margines	7
Tableau 4: Distinction entre l'adsorption physique et chimique	11
Tableau 5 : Propriétés des produits et réactifs utilisés	18
Tableau 6 : Bandes IR des trois principaux oxydes de fer.....	20
Tableau 7 : Margine étudiées et les conditions opératoires	26
Tableau 8 : Quelques caractéristiques des margines étudiées brutes et centrifugées.	28
Tableau 9 : Valeur limite de rejet d'effluent industriel.....	30
Tableau 10 : Bandes caractéristiques de la cellulose	32
Tableau 11 : Valeurs de polyphénols et de la DCO de la margine prétraitée.....	34
Tableau 12 : Taux d'adsorption des composés phénoliques par les trois adsorbants en fonction du pH.....	36
Tableau 13 : Taux d'adsorption des composés phénoliques par les trois adsorbants en fonction de la masse	37
Tableau 14 : Taux d'adsorption des composés phénoliquesde la margine brute délipidée par les trois adsorbants	39
Tableau 15 : Taux d'adsorption des composés phénoliquesde la margine brute délipidée traitée par l'acétate d'éthyle par les trois adsorbants	40
Tableau 16: Taux d'adsorption des polyphénols par NP d'oxyde de fer, la Cel/NP et la cellulose.....	41
Tableau 17 : Taux des polyphénols déssorbés	42

Liste des abréviations

A :Absorbance.

A% :Taux d'adsorption.

A₀ :Absorbance initiale

NP :Nanoparticules d'oxyde d fer.

Cel/NP :Cellulose combinée avec les nanoparticules d'oxydes de fer.

Cel:Cellulose

PP :Polyphénols

pH :Potentiél d'hydrogène

IR :Infra-Rouge

UV-visible:Ultra-Violet visible

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MS : Matière Sèche

d : Densité

Tc : Taux de cendre

MV : Matière volatile

Me : Masse d'eau

DCO : Demande Chimique en Oxygène

R(%) : Rendement d'élimination de la DCO

DCO_i :DCO initiale

DCO_f:DCO finale

NTU : Unité de Turbidité Néphélométrique

MES : Matières en suspension

C_{ad} : Concentration en adsorbance

Liste des abréviations

C₀ : Concentration initiale

ε: Coefficient d'absorption molaire

C_f : Concentration finale

tr/mn : tours par minute

mS/cm: Milli siemens par Centimètre

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

Bibliographie

I. Margine	3
------------------	---

I.1. Origine des margines	3
---------------------------------	---

I.2. Caractéristiques chimiques et microbiologiques des margines.....	3
--	----------

I.2.1. Composition chimique des margines	3
--	---

• Fraction minérale	4
---------------------------	---

• Fraction organique	5
----------------------------	---

✚ Sucres	5
----------------	---

✚ Composés azotés	6
-------------------------	---

✚ Acides organiques	6
---------------------------	---

✚ Huiles	6
----------------	---

✚ Composés phénoliques.....	6
-----------------------------	---

I.2.2. Caractéristiques microbiologiques	7
--	---

I.3. Problématique environnementale générée par les margines	8
--	---

I.3.1. Pollution de l'air	8
---------------------------------	---

I.3.2. Pollution des eaux	8
---------------------------------	---

I.3.3. Pollution du sol.....	8
------------------------------	---

I.4. Traitement des margines	8
------------------------------------	---

I.4.1. Procédés physiques.....	9
--------------------------------	---

I.4.1.1. Processus thermiques.....	9
------------------------------------	---

• Evaporation	9
---------------------	---

• Techniques membranaires.....	9
--------------------------------	---

I.4.2. Procédés chimiques	9
---------------------------------	---

Sommaire

• Coagulation-floculation.....	9
• Adsorption	9
I.4.3. Procédés biologiques	10
II. Adsorption	10
II.1. Définition	10
II.2. Types d'adsorption.....	10
II.2.1. Adsorption physique	10
II.2.2. Adsorption chimique	11
II.3. Facteurs influençant l'adsorption	11
II.3 .1. Température	11
II.3.2. pH	11
II.3.3. Surface spécifique	12
II.3.4. Masse de l'adsorbant	12
II.3.5. Polarité	12
II.4. Utilisations de l'adsorption	12
II.4.1. Séparation gazeuse	12
II.4.2. Séparation liquide.....	12
II.4.3. Traitement des eaux	12
III. Les adsorbants	12
III.1. Généralités sur les nanoparticules	13
III.1.1. Nanoparticules d'oxyde de fer.....	13
III.1.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer	14
III.1.2.1. Décomposition thermique	14

Sommaire

III.1.2.2. Réaction d'oxydation	14
III.1.2.3. Procédé sol-gel	14
III.1.2.4. Co-précipitation.....	14
III.1.3. Application des nanoparticules dans l'adsorption des polluants	14
III.2. Cellulose	15

Matériels et méthode

I. Matériels et produits.....	17
I.1. Matériels utilisés.....	17
I.2. Caractéristiques des produits utilisés	17
II. Procédures expérimentales.....	18
II.1. Préparation des adsorbants.....	18
II.1.1. Préparation des nanoparticules d'oxydes de fer.....	18
• Procédure.....	18
II.2. Préparation de la CEL/NP d'oxyde de fer	19
II.3. Caractérisation des adsorbants	19
II.3.1. Microscopie Electronique à Balayage(MEB)	20
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)	20
II.4. Traitement de la margine	21
II.4.1. Prétraitement de la margine.....	21
✚ Extraction des lipides.....	21
✚ Extraction à l'acétate d'éthyle.....	21
II.4.2. Caractérisation de la margine	22
➤ pH.....	22
➤ Matière sèche	22
➤ Taux de cendres	22
➤ Matière volatile	23

Sommaire

➤ Conductivité électrique	23
➤ Densité	23
➤ Demande Chimique en Oxygène	24
➤ Dosage des composés phénoliques	24
II.4.3. Adsorption des composés phénoliques	25
Résultats et discussion	
I. Caractéristiques des margines étudiées	27
II. Caractérisation des adsorbants (NP d'oxyde de Fer, Cel, Cel/ NP d'oxyde de Fer)	29
II.1. Caractérisation des NP d'oxyde de Fer	29
II.1.1. Microscopie Electronique à Balayage	30
II.1.2. Spectroscopie IR	31
II.2. Caractérisation de la cellulose	31
II.2.1. Microscopie Electronique à Balayage.....	31
II.3. Caractérisation de la Cel/NP	32
III. Traitement de la marge par les trois adsorbants	33
III.1. Prétraitement de la marge	33
III.2. Adsorption des composés phénoliques de la marge sur les trois adsorbants	34
III.2.1. Adsorption des composés phénoliques de la margines filtrée 20 fois diluée ..	35
III.2.1.1. Effet du pH	35
III.2.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant.....	37
III.2.2. Adsorption des composés phénoliques de la marge délipidée 20 fois diluée	39
III.2.3. Adsorption des composés phénoliques de la marge délipidée sans polyphénols.....	40
III.2.4. Adsorption des polyphénols extraits	41
IV. Désorption et réutilisation des NP d'oxyde de fer	42
Conclusion	43



Introduction

De nos jours, il est universellement admis qu'aucun développement économique n'est possible sans une gestion rationnelle de l'environnement. Depuis la conférence de Stockholm sur l'environnement humain réunie en 1972, le concept de développement durable ou viable s'est peu à peu dégagé, affiné, puis imposé sur le plan international, les questions liées à l'environnement constituent les enjeux du 21^{ème} siècle.

Parmi les grands problèmes d'environnement, les déchets sont une conséquence inévitable de toute activité de production et de consommation, leur traitement est devenu un problème de plus en plus crucial, vu qu'il entraîne une pollution progressive des eaux souterraines et une détérioration de tous les compartiments de l'écosystème.

L'oléiculture représente l'une des plus anciennes activités arboricoles dans le bassin Méditerranéen. Pour ces pays, la production d'huile d'olive est une fortune économique transmise sur plusieurs générations. Toutefois, cette production présente l'inconvénient de générer en plus des grignons gras d'énormes quantités d'effluent liquide communément appelé : margines qui posent de sérieux problèmes pour l'environnement.

La culture de l'olivier est très répandue en Algérie, car elle fait partie des pays méditerranéens, dont le climat est l'un des plus propices et se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie qui sont, par ordre d'importance, les plus grands producteurs au monde de cet aliment. Le secteur oléicole joue un rôle très important sur le plan socioéconomique, dont la production est estimée à 55 000 tonnes de l'huile d'olive, durant la campagne oléicole 2008/2009 [1].

L'oléiculture occupe une place importante dans l'agriculture au niveau de la wilaya de Tizi-Ouzou, et subvient aux besoins de plusieurs familles. Sur une superficie de 36 275,57 hectares, 4 161 393 d'oliviers sont plantés et produisent 534 642 quintaux d'olives donnant 102710 hectolitre d'huiles d'olives et génèrent 152 982,80 hectolitre de margines et 114 737,10 quintaux de grignons d'olive durant la campagne oléicole 2015-2016 [2].

La pollution par les margines est due essentiellement à la présence des acides gras libres à longue chaîne et de composés phénoliques à fortes concentrations (4 à 15g/L) [3]. La non biodégradabilité des margines est due aux effets phytotoxiques et antimicrobiens de ces produits, d'où l'intérêt d'un traitement réduisant leur pouvoir polluant [3]. Pour éliminer ou réduire la pollution causée par les margines, plusieurs techniques physiques, physico-chimiques, électrochimiques (oxydation avancée), biologiques, ont été abordées. Certaines de ces techniques ne permettent pas d'éliminer la totalité de la pollution, d'autres

Introduction

sont souvent coûteuses ou génèrent une pollution secondaire nécessitant un traitement postérieur.

Le traitement de ces margines par adsorption semble être l'une des meilleures techniques à employer en raison de sa simplicité.

Les nanoparticules d'oxydes de fer sont prometteuses dans ce secteur en raison de leurs propriétés uniques telles que: leur petites dimensions particulières, leur grande surface spécifique, l'abondance naturelle du fer, sa faible toxicité et leurs propriétés magnétiques, comparativement à d'autres matériaux tels que les résines d'échange ionique, le gel de silice, la bentonite qui sont tout à fait efficaces mais cher et d'autres comme le charbon et la paille sont peu coûteux mais pas très efficace [4].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés alors au traitement d'une margine issue d'un système traditionnel par adsorption. Ainsi trois différents adsorbants ont été testés pour la rétention des composés phénoliques et la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO). Ces adsorbants sont les nanoparticules d'oxyde de fer, la cellulose seule, et un matériau hybride (nanoparticules d'oxydes de fer/cellulose).

Ce manuscrit est composé de trois parties :

- Une partie bibliographique où nous avons présenté quelques notions sur les margines, leurs caractérisations et leurs traitements. Une brève description des différents adsorbants que nous avons utilisés dans ce travail.

- La deuxième partie est consacrée à la présentation du matériel et des techniques de caractérisations ou d'analyse utilisées, la description des modes opératoires pour la préparation des adsorbants et l'ensemble des expériences relatives à l'adsorption des polyphénols présents dans les margines.

- Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans la troisième partie.



Bibliographie

Durant ces dernières décennies, les activités domestiques, agricoles et industrielles accrues dans le monde entier ont mené au dégagement de divers polluants, tels que les métaux lourds toxiques, les produits organiques, les anions inorganiques, les micropolluants et les aliments dans l'environnement aquatique.

I. Margine

La culture de l'olivier fait partie de la tradition des pays méditerranéens, parmi lesquels notre pays l'Algérie, c'est un symbole de civilisation et en même temps un délice nécessaire sur leur table. En plus de sa production principale qui est l'huile d'olive vierge, elle engendre la production de deux résidus: un liquide les margine et l'autre solide les grignons.

La margine est un liquide légèrement acide (pH=4,5 à5), de couleur violet foncé intense qui vire vers le noir ; d'odeur forte de l'huile d'olive, de goût amer, de degré élevé de pollution organique (protéines, lipides, glucides et poly phénols).

I.1. Origine des margines

Les margines sont des résidus aqueux qui sont générés lors de la phase de séparation solide liquide par centrifugation ou sédimentation après le pressage. Elles proviennent pour 40 à 50% du fruit et de l'eau utilisée pour la trituration. La qualité et la quantité de la margine générée est variable, elle dépend du système d'extraction, de la variété d'olive et de l'eau utilisée. En moyenne 1m³ de margine est générée par tonne d'olives triturées et la charge polluante moyenne est de 70 kg de DCO par tonnes d'olives [5].

I.2.Caractéristiques chimiques et microbiologiques des margines

I.2.1. Composition chimique des margines

De nombreuses études sur la composition des margines ont montré qu'elles comportent approximativement 83% à 94% d'eau et 1,4 à 17% de matière sèche [6].

Tableau 1 : la composition chimique de la matière sèche d'une margine [7].

Composants	Pourcentage massique%
Matières minérales	10-15
Sucres divers	30-50
Graisses et huiles diverses	12-35
Composés phénoliques	5-25
Azote organique	10

Les caractéristiques et la composition des margines dépendent de plusieurs facteurs: le stade de maturation des olives, les conditions climatiques, la variété des oliviers, le système de culture, la situation géographique, le temps de stockage des olives avant la trituration, les techniques et le lieu de stockage, la nature de conservation des olives et le procédé d'extraction d'huile d'olive [8].

- **Fraction minérale**

Les margines comportent des quantités significatives de sels minéraux. Une proportion de 80% de ces sels sont solubles (phosphates, sulfates et chlorures) et 20% sont insolubles (carbonates et silicates) [9].

Tableau 2 : composition de la fraction minérale d'une margine [9].

Espèces	Concentration moyenne (mg/L)
Ortho phosphate	800,6
Chlorures	270,2
Sulfate	16,68
Sodium	5370,9
Potassium	15295,5
Calcium	1167,6
Magnésium	410,3
Fer	103 ,4
Aluminium	8,34
Chrome	0,66
Nickel	3,36
Cobalt	1,33
Manganèse	1,66
Cadmium	0,83
Oxyde de silicium	41,7
zinc	10,0

- **Fraction organique**

Les margines comportent deux fractions organique : la fraction insoluble qui présente les matières en suspension et colloïdales et la fraction soluble qui représente les sucres, les lipides, les acides organiques, et les composés phénoliques [10].

- **Sucres**

La teneur en glucides varie entre 2 et 8% du poids de la pulpe d'olive fraîche. Les glucides rencontrés contiennent principalement des composés ligno-cellulosique et des pectines qui représentent respectivement 3% et 0,6%. D'autres sucres simples comme le glucose, le saccharose, le mannose, l'arabinose, le raffinose et la xylose sont aussi présents.

Composés azotés

Les protéines représentent la fraction azotée avec une concentration qui varie de 1,2 à 2,4 %. Dans les margines presque tous les acides aminés sont présents. Les plus abondants sont l'acide aspartique, l'acide glutamique, la proline et la glycine.

Acides organiques

Les principaux acides organiques rencontrés dans les margines sont les acides : fumarique, glycérique, lactique, malique et malonique. Leur proportion varie entre 0,5 et 1,5%.

Huile

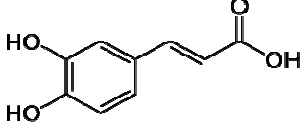
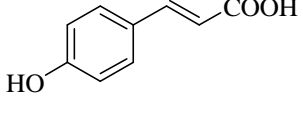
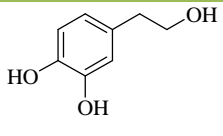
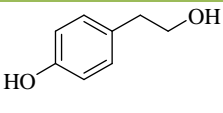
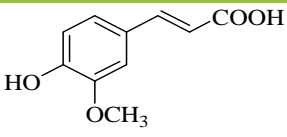
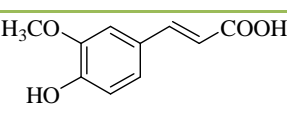
La concentration des acides gras contenue dans les margines dépend du procédé d'extraction utilisé, elle varie entre 0,02 et 1%. L'acide oléique est le plus abondant, il représente 65% de la totalité de l'huile.

Composés phénoliques

Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction.

La teneur en composés phénoliques dans les margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive, et la variété d'olive traitée [11,12]. La quantité des phénols totaux varie de 4 à 15g/L en moyenne de margine [3]. Les monomères les plus rencontrés sont représentés dans le tableau 3.

Tableau 3: structures et teneurs de quelques monomères phénoliques rencontrés dans les margines [14].

Composés phénoliques	structure	Teneurs (mg/L)
Acide caféique		0,32-1,36
Acide p-coumarique		0,19-0,57
Hydroxytyrosol		37,9-143,34
Tyrosol		8,51-9,43
Acide vanillique		20
Acide ferrulique		95

I.2 .2. Caractéristiques microbiologiques

Dans les margines d'olive, seuls quelques microorganismes arrivent à se développer. Ce sont essentiellement des levures et des moisissures. Dans la plupart des cas, il y a absence des microorganismes pathogènes et ils ne posent alors aucun problème du point de vue sanitaire. Le pouvoir antimicrobien des margines est lié essentiellement à l'action exercée par les composés phénoliques et les pigments bruns ou catéchol-mélanique [15,16]. Ces effluents agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en altérant les membranes [17]. Ils peuvent inhiber également l'activité des bactéries symbiotiques fixatrices d'azote dans le tube digestif des ruminants en inhibant leur activité enzymatique [18].

I.3.Problématique environnementale générée par les margines

Les margines sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes qu'elles contiennent (phénols, insecticides...etc.). Leur rejet sans traitement est un problème majeur en particulier dans les pays du bassin méditerranéen. Les sérieux problèmes environnementaux qu'elles engendrent sont :

I.3.1.La pollution de l'air

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

I.3.2.La pollution des eaux

Leur très forte charge en matières organiques empêche les eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances [19]. Leur teneur en matières grasses provoque la formation d'un film imperméable, empêchant la pénétration de la lumière et de l'oxygène et leur forte acidité provoque l'asphyxie de la faune et de la flore marine.

I.3. 3.La pollution du sol

Épandues sur les sols, les margines diminuent la qualité de ces derniers. Ces déchets sont à l'origine de l'augmentation de la salinité des sols et de la diminution du pH qui pourrait être à l'origine du changement des caractéristiques physico-chimiques. Certaines des substances toxiques des margines telles les phénols peuvent inhiber l'activité microbienne et détruire la microflore du sol.

I.4.Traitement des margines

Bien qu'il n'existe pas encore de solution parfaite permettant le traitement des margines, certains procédés semblent être plus efficaces que d'autres. Les choix opérés par les chercheurs dépendront ainsi des contraintes, du moment et des facteurs multiples et complexes d'ordres socio-économique et technique. Toutefois, les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés

en trois catégories : physique, chimique et biologique. Ces procédés peuvent être utilisés seuls ou combinés.

I.4.1. Procédés physiques

Les procédés de traitement physique des margines sont des opérations de séparation des matières minérale et organique solubles et insolubles de la phase aqueuse.

I.4.1.1. Processus thermiques

- **Evaporation**

L'évaporation naturelle est tributaire des conditions climatiques. En effet, elle dépend de la vitesse du vent, du degré d'ensoleillement et de l'humidité de l'air. Ce procédé consiste à stocker les margines dans des bassins de faibles profondeur (0,7 à 1,5m) . Elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines. Cette méthode permet d'éviter le rejet des margines dans les égouts et dans les rivières [11].

- **Techniques membranaires**

Ces processus se basent sur l'utilisation de membranes de filtration qui permettent la séparation des substances dissoutes selon la taille des particules et la charge électrique.

I.4.2. Procédés chimiques

Le traitement chimique des margines est réalisé afin de réduire l'intensité de la coloration et de la charge organique. Il peut être utilisé entant que prétraitement ou traitement de finition après épuration biologique.

- **Coagulation-floculation**

La coagulation-floculation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension. Elle consiste à traiter les margines avec les produits tensioactifs ou certains coagulants comme les sulfates d'aluminium et la chaux [20].

- **Adsorption**

Le traitement des margines par adsorption est une technique très employée pour le déplacement des polluants organiques, elle s'est avérée comme un choix supérieur que d'autres techniques en raison de son faible coût, sa facilité d'emploi et l'insensibilité aux substances toxiques [4]. Un certain nombre de matériaux d'adsorption ont été étudiés dans

ce domaine tels que, les résines d'échange ionique, la bentonite, le gel de silice, le charbon actif.

Les nanoparticules d'oxydes de fer sont prometteuses dans ce secteur en raison de leurs propriétés que nous avons déjà cités dans l'introduction.

I.4.3.Procédés biologiques

La biodégradation pourrait être définie comme étant la décomposition de la matière organique par le biais d'un agent biologique en particulier par les micro-organismes. Ces derniers jouent un rôle très important dans le processus de dépollution et permettent la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine. La dégradation biologique, à l'opposé des procédés physico-chimiques, est considérée comme une méthode plus saine, efficace et moins coûteuse pour la réduction des polluants [21].

II. Adsorption

II.1.Définition

L'adsorption est une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve [22].

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

II.2. Les types d'adsorption

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

II.2.1.Adsorption physique

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

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de

l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant.

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus au moins grandes, Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant [23].

II.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il ya alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Tableau 4: distinction entre l'adsorption physique et chimique [24].

propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5kcal/mol environ	10kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

II.3. Facteurs influençant l'adsorption

II.3.1. Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique il n'ya pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [25].

II.3.2. pH

Le pH est un facteur important dans l'étude du phénomène d'adsorption du fait qu'il peut influencer sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Il est donc judicieux de connaître la capacité d'adsorption à différents pH.

II.3.3. Surface spécifique

Pour un matériau donné, la propriété « d'adsorbant » est fortement liée à sa surface spécifique. Seuls ceux qui sont dotés d'une grande surface spécifique peuvent être utilisés comme adsorbants.

II.3.4. Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût généralement élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [26].

II.3.5. Polarité

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

II.4. Utilisations de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

II.4.1. Séparation gazeuse

Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.

II.4.2. liquide

Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.

II.4.3. Traitement des eaux

Issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles,...etc.).

III. Les adsorbants

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires. Cependant cet adsorbant est non seulement une

matière relativement chère, mais après saturation, le coût de régénération pour réutilisation est élevé.

Nous nous sommes intéressés dans notre étude au traitement d'une margine par les nanoparticules d'oxydes de fer seul ou combinées avec la cellulose.

III.1. Généralité sur les nanoparticules

La technologie des nanosciences naît à la fin du 20^{ème} siècle, son sens de base est dans la gamme de taille nanométrique lié à la compréhension et à la transformation de la nature, par des opérations et arrangements directs sur des atomes et des molécules pour créer de nouvelles substances. Au cours des dix dernières années, il y a eu beaucoup d'intérêt pour les nanomatériaux, qui incluent des structures avec une dimension généralement entre 1nm et 100nm. La capacité de contrôler la composition, la structure, les propriétés et la fonction des matériaux à l'échelle nanométrique peuvent donner une possibilité de produire des nanomatériaux qui peuvent être appliqués dans de nombreux domaines, par exemple : la chimie, la physique, l'électronique, la mécanique et la biotechnologie. Après l'invention du microscope en 1985, la nanotechnologie a connu une plus grande impulsion [27].

III.1.1. Les nanoparticules d'oxyde de fer

Il existe aujourd'hui des nanoparticules de compositions variées. Parmi elles, les nanoparticules d'oxyde de fer. Les nanoparticules de magnétite constituent l'un des domaines de recherche les plus importants en raison de leurs nombreuses applications : fluide magnétique, catalyseur, stockage de données, biomédecine et nano-adsorbant pour le génie de l'environnement.

La magnétite (Fe_3O_4 , FeO ou Fe_2O_3) est un matériau ferrimagnétique à température ambiante. Il y a deux types de sites de cation dans la structure : La structure tétraédrique pour Fe^{3+} et la structure octaédrique pour Fe^{3+} et Fe^{2+} , qui forment deux sous réseaux magnétiques indépendants. La différence entre ces deux réseaux magnétiques donne le phénomène de ferrimagnétisme. Le super-paramagnétisme apparaît quand la taille des particules est au-dessous de 6nm [28].

III.1.2. Les méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer

De nombreuses méthodes ont été mises au point pour synthétiser des nanoparticules de magnétite. Le choix d'une technique appropriée pour fabriquer un nanomatériau de qualité contrôlée est primordial quand on produit des nanoparticules à l'échelle industrielle. Il existe plusieurs techniques de synthèse plus ou moins efficaces :

III.1.2.1. Décomposition thermique

C'est une technique beaucoup étudiée au laboratoire pour synthétiser des nanoparticules qui peuvent donner des nano-cristaux de taille contrôlée et qui est souvent utilisée pour fabriquer un semi-conducteur de haute qualité.

III.1.2.2. Réaction d'oxydation

C'est une méthode très utilisée au laboratoire pour produire des nanoparticules de magnétite [29]. Cette méthode est simple, mais le temps de réaction est long et il faut encore étudier les conditions opératoires qui vont influencer la taille des particules, la distribution de taille des particules, la morphologie et la pureté du produit.

III.1.2.3. procédé sol-gel

C'est une technique largement utilisée pour produire des nanoparticules d'oxydes métalliques. Elle présente l'avantage de synthétiser des nanoparticules homogènes en taille et un faible coût de fabrication.

III.1.2.4. Co-précipitation

La méthode de précipitation dans le domaine de synthèse des nanoparticules de magnétite s'identifie à une réaction de Co-précipitation d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} bien connue sous le nom de Massart [30]. La qualité du précipité obtenue, la mise en œuvre aisée, et le coût raisonnable de fabrication en font une méthode de choix pour fabriquer des nanoparticules de magnétite à grande échelle.

I.3. Application des nanoparticules d'oxyde de fer dans l'adsorption des polluants

Le traitement de l'eau est l'un des domaines d'application des nanoparticules et des nanomatériaux. En effet certaines particules avec un diamètre de quelques nanomètres sont capables de piéger une substance toxique. C'est le cas notamment du maghémite (formé

d'oxyde de fer Fe_2O_3) qui est capable de capturer des polluants organiques ou inorganiques [4, 31].

Bien que très peu de travaux ont été rapporté, les nanoparticules d'oxyde de fer sont un centre d'intérêt fascinant dans le traitement des margines d'olives, en raison de leur prix réduit, leurs propriétés uniques, tel que la réactivité élevée et leur large surface spécifique. Elles ont des perspectives prometteuses dans le traitement des margines en raison de leur affinité particulière vers les composés organiques, elles sont également magnétiques, ce qui permet leur séparation à l'aide d'un aimant après avoir fini le processus de traitement [32].

III.2. La cellulose

La cellulose est le polymère d'origine naturelle le plus abondant sur terre. Cette macromolécule est produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse. Sa production annuelle est estimée entre 10^{11} et 10^{12} tonnes [33]. Les macromolécules de la cellulose sont présentes dans toutes les espèces végétales sous la forme de fibrilles avec des proportions très variables. Le bois (résineux ou feuillus) contient entre 40 et 50 % en masse sèche de cellulose alors que les fibres de coton entre 85 et 95 % [34].

La cellulose est un glucide (polysaccharide). Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur terre. Elle est un polymère pur, formé d'unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, où n est le nombre d'unité monomère. Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux β -D glucopyranoses (glucose). Elle est le Principal constituant de la paroi cellulaire des plantes et du bois (jusqu'à 95% dans les fibres de coton et de 40 à 55% dans le bois) [35].

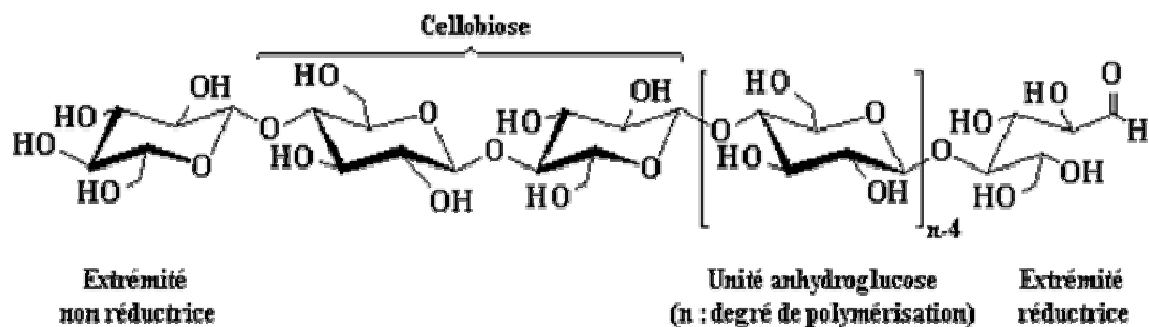


Figure 1: structure de la cellulose.

Il est bien connu que les matériaux cellulosiques puissent être obtenus à partir de diverses sources et peuvent être utilisés en tant qu'adsorbants. Leurs capacités d'adsorption pour les ions de métaux lourds et d'autres polluants aquatiques peuvent être sensiblement utilisées dans le traitement chimique. Généralement la cellulose chimiquement modifiée montre des capacités plus élevées d'adsorption pour différents polluants aquatiques que leurs formes non modifiées. Des produits chimiques nombreux ont été employés pour les modifications de la cellulose qui incluent les acides, les bases, les oxydants et les composés organiques [36].

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous avons décrit le matériel utilisé et les méthodes suivies pour la réalisation de de notre travail.

Nous rappelons que les expériences ont porté sur :

- préparation des adsorbants (les nanoparticules d'oxydes de fer, la cellulose et la cellulose + nanoparticules d'oxyde de fer).
- Caractérisation physico-chimique de la margine.
- Traitement de la margine brute
 - Prétraitement (filtration, centrifugation, delipidation et extraction des composés phénoliques).
 - Adsorption des composés phénoliques par les trois adsorbants cités précédemment.

I. Matériel et produits

I.1. Matériels utilisés

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le matériel suivant :

- Un pH mètre de type HANNA HI 2210 ;
- Une balance analytique de type Pioneer TM ;
- Des plaques d'agitation de type Heidolph MR 3001K ;
- Des aimants, des barreaux magnétiques, des fioles jaugées, des erlenmeyers et des béchers ;
- Une centrifugeuse de type HETTICH ZENTRIFUGEN ;
- Un spectrophotomètre infrarouge (IR) FTIR TENSOR 27 ;
- Un spectrophotomètre UV-Visible de marque UV mini 1240 SHIMADZU ;
- Un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS ESEM XL 30.

I.2. Caractéristiques des produits utilisés

Les propriétés des produits et réactifs utilisés pour la préparation des adsorbants et les expériences d'adsorption sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 5: propriétés des produits et réactifs utilisés

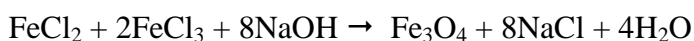
Produits	Fournisseurs	Mm (g/mol)	pureté
L'eau déminéralise H ₂ O	More	18.00	Analytique
Chlorure ferrique hexa hydraté (FeCl ₃ .6H ₂ O)	Riedel-de HaenAG.D-3016 Seelze1	151.91	95
Chlorure ferreux (FeCl ₂ .4H ₂ O)	FLUKA Chemica	198.81	98
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Panreac	40.00	Analytique
Hexane	Carlo Erba qualitysince 1853	86.17	95
Ethanol	GPR Rectapur/VWR Prolabo	46.07	99.9
Carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃)	E .Merk, Darmstadt	105.99	100
Réactif de folin H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	Sigma-Aldrich	809	98
Cellulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Barrington Chemical Corporation	36 000	98

II. Procédures expérimentales

II.1. Préparation des adsorbants

II.1.1. Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont préparées par la méthode de Co-précipitation en phase aqueuse à partir de chlorure ferreux, chlorure ferrique en milieu basique, selon le schéma réactionnel suivant [30]:



- **Procédure**

2,703g de FeCl₃.6H₂O (0,1 mole) et 0,995g de FeCl₂.4H₂O (0,05mole) sont dissous dans des erlenmeyers contenant 50 mL d'eau déminéralisée. Le mélange est alors soumis à une forte agitation. Le pH de la solution est ensuite amené à 10-11 en ajoutant une solution

d'hydroxyde de sodium (3 M) fraîchement préparée. Un précipité noir se forme instantanément. L'agitation magnétique est maintenue pendant 48 heures. Le précipité formé est séparé par décantation sur un aimant, lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée. Une fine poudre de couleur noire est obtenue après séparation à l'aide d'un aimant et séchage à 150 °C pendant une nuit.

II.1. Préparation de la cellulose/nanoparticules d'oxyde de fer (Cel/NP)

La méthode de préparation de matériau hybride Cel/NP d'oxyde de fer est inspirée de celle utilisée par Hossein Tavallali et MandanaShiri pour la magnétisation du charbon actif avec des nanoparticules d'oxyde de fer [37].

La Cel/NP d'oxyde de fer est préparée par la méthode de Co-précipitation des ions Fe^{2+}/Fe^{3+} en présence de la cellulose. Dans un premier temps une masse de la cellulose (2g) est mise en suspension dans une solution (100mL) d'hydroxyde de sodium saturée, le mélange est mis à une forte agitation pendant deux heures. La cellulose est ensuite séparée par filtration puis ajoutée par petite quantité et sous agitation magnétique rigoureuse à une solution de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,1 mole) et (0,05mole) de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ dans 300mL d'eau déminéralisée, l'agitation est maintenue pendant 48 heures.

Le nouveau matériau est alors séparé à l'aide d'un aimant fort puis lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée, pour enlever l'excès de la base (NaOH).

La Cel/NP est ensuite séchée à l'étuve (80°C) pendant 4 heures. Elle prend la coloration marron des nanoparticules comme le montre la figure 2.



Figure 2: la cellulose (droite) et la Cel/NP d'oxyde de fer (gauche).

II.2. Caractérisation des adsorbants

Les trois adsorbants (NP d'oxyde de fer, cellulose et Cel/NP) ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et spectroscopie infrarouge.

II.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. L'appareil utilisé est de type (JEOL JSM 6301F).

II.2.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. La technique consiste à faire un mélange homogène de 0,5 à 4% du produit à étudier avec un produit transparent (KBr), puis presser le mélange pour obtenir une pastille d'environ 1mm d'épaisseur. Les différents adsorbants que nous avons utilisés ont été caractérisés par IR.

Environ 4 mg de poudre (nanoparticules d'oxyde de fer, cellulose et Cel/NP d'oxyde de fer) sont mélangés et pilé avec 30 mg de poudre KBr pour préparer une pastille d'échantillon.

Les spectres IR sont effectués à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de Fourier modèle (Thermoscientific Evolution 220) fonctionnant dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

C'est une technique complémentaire à la diffraction des rayons X pour confirmer la formation de la magnétite. Elle permet de différencier aux faibles longueurs d'ondes ($<800 \text{ cm}^{-1}$) la magnétite de la maghémite. Les bandes et les spectres caractéristiques de l'hématite, la magnétite et la maghémite sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6: Bandes IR des trois principaux oxydes de fer [38].

Oxyde de fer	Bandes IR (cm^{-1}) ± 5
Magnétite (Fe_3O_4)	570-590 [11]
Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	730, 695, 630, 590, 560, 480, 440
Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	540, 470

Les résultats de la caractérisation des trois adsorbants par la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge sont donnés dans la partie résultats et discussion.

II.3. Traitement de la margine

La margine ayant fait l'objet de notre étude proviennent d'une huilerie traditionnelle située dans la région d'Attouche wilaya de Tizi-Ouzou. Celle-ci provient de la campagne oléicole 2015/2016. Aucun additif chimique n'est employé pendant la production de l'huile d'olive.

II.3.1. Prétraitement des margines

Afin d'éliminer les matières en suspensions ainsi que la matière grasse, les margines ont subi les opérations de prétraitements suivantes:

- Centrifugation à 6000 tours/mn pendant 15 mn à l'aide d'une centrifugeuse.
- Filtration sous vide (pompe à vide).
- Extraction des polyphénols (par l'acétate d'éthyle).

Les polyphénols contenus dans les margines sont extraits en utilisant de l'acétate d'éthyle. Les margines doivent, au préalable, subir un prétraitement par l'hexane pour éliminer les lipides [39,40].

Extraction des lipides :

Une prise d'essai de 5ml de margine est mélangé avec 5ml d'hexane. La solution est mélangé pendant 3min. le mélange subit ensuite une agitation suivie d'une décantation pendant 10min. les margines délipidées sont recueillies après séparation complète en deux phases : l'hexane (surnageant) et les margines délipidées prêtes à une extraction liquide-liquide. L'opération est répétée plusieurs fois afin d'obtenir le volume nécessaire de la margine délipidée.

Extraction a l'acétate d'éthyle :

5mL de solvant (acétate d'éthyle) est additionnée à 5 mL de margine délipidée. L'ensemble est homogénéisé. Après une centrifugation à 5000 rp/min pendant 15min, le mélange est complètement séparé en deux phases : l'acétate d'éthyle riche en polyphénols en surnageant et les margines en culot. L'opération est répétée plusieurs fois. Cette phase organique est ensuite évaporée sous vide dans un évaporateur rotatif à 38°C. La quantité des polyphénols extraits est déterminée par pesée.

II.3.2. Caractérisation de la margine

Différentes techniques physicochimiques ont été employées pour caractériser les margines étudiées. Ces techniques sont utilisées pour les margines traitées et diluées.

- L'acidité (pH)
- Matière sèche (MS)
- La densité (d)
- La conductivité
- le taux de cendre (TC)
- La matière volatile (MV)
- L'indice de réfraction
- La demande chimique en oxygène
- La turbidité

➤ Le pH

Après étalonnage du pH-mètre de marque HANNA HI 2210, l'électrode de mesure est plongée dans un bêcher contenant un volume de 20 à 30 mL de margine et on note le pH.

➤ La matière sèche

La teneur en matière sèche des margines est déterminée selon le protocole suivant :

- Peser un creuset vide et sec
- Introduire 20 mL de margine dans ce creuset et peser l'ensemble
- Mettre le creuset dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Après refroidissement dans le dessiccateur, procéder à la détermination de la matière sèche, elle est exprimée en g/L et donnée par la relation suivante :

$$MS = \frac{m - m^{\circ}}{20} * 1000 \text{ (g/L)}$$

MS : teneur en matière sèche

m : représente la masse de creuset et la margine après séchage

m° : est la masse de creuset vide.

➤ **Taux de cendre**

La teneur en cendre représente la fraction minérale des margines en (g/L). Cette teneur est obtenue comme suit:

- Peser un creuset vide et y introduire la matière sèche précédemment préparée et mettre dans un four à moufle à 550°C ;
- Après la calcination de la matière sèche (4h), retirer le creuset et le porter dans un dessiccateur ;
- Après refroidissement, déterminer le taux de cendre par la relation suivante :

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

- TC : taux de cendre
- Mc : masse de cendre utilisée = masse de creuset contenant la matière sèche après calcination-masse de creuset vide.

➤ **La matière volatile**

La matière volatile est déterminée à partir de la différence entre la matière sèche obtenue par évaporation de la margine à 105°C et les résidus de cendres issues de la calcination à 550°C pendant 4h (valeur exprimée en g/L).

$$MV = MS - TC$$

- MV : matière volatile
- MS : teneur en matière sèche
- TC : taux de cendre

➤ **La conductivité électrique**

La conductivité caractérise la résistance au passage du courant ou de la chaleur dans un matériau. La conductivité électrique est mesurée par un conductimètre de type WTW 82362Weinheim, elle est exprimée en mS.cm^{-1} .

La sonde du conductimètre, une fois rincée, est plongée dans un bécher contenant 20 à 30 mL de margine à analyser, ceci en prenant soin à ce que les électrodes soient complètement immergées. On lit la valeur de la conductivité en prenant compte de la température de mesure qui est 20°C.

➤ La densité

La mesure de la densité est effectuée à une température ambiante ($T = 18,5^{\circ}\text{C}$), en utilisant un pycnomètre de volume $V = 50\text{mL}$

La valeur de la densité est déterminée en effectuant les pesées suivantes :

- Pycnomètre rempli de la margine jusqu'au trait de jauge. (Masse de la margine: M_m).
- Pycnomètre rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. (Masse d'eau : M_e).

Pycnomètre vide et sec (M_v).

- La densité est déduite à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{M_m - M_v}{M_e - M_v}$$

➤ Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon. Ce paramètre donne une estimation de la quantité de polluants présents dans un effluent industriel ou une eau usée.

Le principe de cette méthode est basé sur une oxydation des matières réductrices par un excès de dichromate de potassium en milieu acide (H_2SO_4) en présence de sulfate d'argent comme catalyseur, du sulfate de mercure comme complexant des chlorures. La DCO est évaluée par une prise d'essai de 2,5 mL de l'échantillon qu'on mettra dans un tube DCO contenant 3,5 de réactif acide et 1,5mL de la solution de digestion. L'ensemble est mis dans un four à DCO pendant deux heures à 148°C .

La matière oxydable dans l'échantillon qui réagit avec le bichromate de potassium provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène [41]. La DCO des margines est obtenue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 600nm.

➤ Dosage des composés phénoliques

Nous avons utilisé la méthode colorimétrique de box pour le dosage des composés phénoliques qui utilise le réactif de folin-ciocalteau.

Le principe de cette procédure est basé sur le fait qu'en milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent les acides phosphomolybdiques ($H_3PMo_{12}O_{40}$) et phosphotungstiques ($H_3PW_{12}O_{40}$) du réactif de folin-ciocalteau en un mélange bleu d'oxyde de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). L'intensité de la coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques.

A partir d'une solution mère standard de acide gallique 400mg/l on prépare plusieurs solutions diluées de concentrations : 10; 40; 50; 100; 140; 200; 300 et 340 mg/l, on ajoute 10ml d'eau déminéralisée à 0,5ml de chacune de ces solutions diluées, puis 0,5 ml de réactif de folin-ciocalteau. Après trois minutes d'agitation, on additionne à ce mélange 1ml d'une solution saturée de Na_2CO_3 .

Les solutions obtenues sont ensuite laissées une heure à l'abri de la lumière jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue. Leurs absorbances sont mesurées par spectrophotométrie-Visible à 750nm. Les valeurs des absorbances en fonction de la concentration, nous permet d'établir la courbe d'étalonnage ci-dessous :

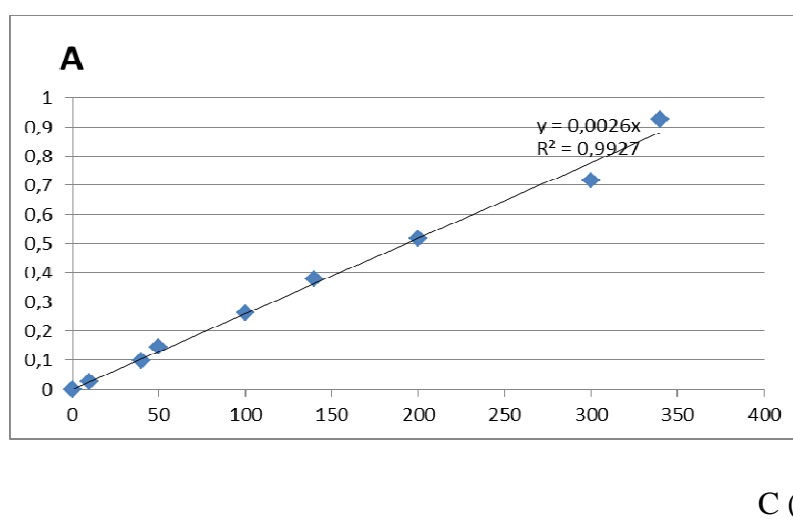


Figure 3: Courbe d'étalonnage de l'acide gallique (méthode colorimétrique de box).

II.3.3. Adsorption des composés phénoliques

Pour cette étude nous avons considéré les différents échantillons de margines issus des étapes de prétraitement (margine filtrée, délipidée, délipidéesans polyphénols).

Toutes les expériences d'adsorption sont réalisées en mode batch, et ont consisté à mettre en contact, dans un bécher une quantité précise d'adsorbant (NP d'oxyde de fer, cellulose ou Cel/NP) avec un volume de 50mL de la margine vingt fois diluée. Le pH de

la solution est ajusté à l'aide d'une solution HCl ou de NaOH. La solution est ensuite soumise à une forte agitation pendant 24 heures à température ambiante (24-26°C). Le tableau 7 résume les conditions opératoires :

Tableau 7: résumé des conditions opératoires des expériences d'adsorption

Margine	Adsorbant	Masse de l'adsorbant	pH
filtrée	NP	0,1-0,2	2-5-9
	Cel		2-5-9
	Cel/NP		2-5-9
délipidée	NP	0,2	9
	Cel		2
	Cel/NP		5
Délipidée sans polyphénols	NP	0,2	9
	Cel		2
	Cel/NP		5

Le taux d'adsorption est déterminé en évaluant la concentration résiduelle des composés phénoliques par spectrophotométrie UV.

La demande chimique en oxygène (DCO) est déterminée pour chaque filtrat après les expériences d'adsorptions.

Le taux d'abattement de la DCO est calculé à partir de la relation suivante:

$$R (\%) = \frac{DCO_i - DCO_f}{DCO_i} \times 100$$

R(%): Rendement d'élimination de la DCO

DCO_i (mg d'O₂/l): DCO initiale des margines (avant adsorption)

DCO_f (mg d'O₂/l): DCO des margines après adsorption.



Résultats et discussion

Les margines sont identifiées comme un sous-produit de l'industrie de l'huile d'olive, dont le rejet sans aucun traitement préalable nuit à l'environnement et pose de sérieux problèmes. Ces margines sont riches en matières organiques, et en particulier en polyphénols ce qui rend ces effluents très toxiques.

Les margines étudiées sont issues d'une huilerie traditionnelle, elles sont très concentrées, pour cela une dilution s'avère nécessaire pour réaliser nos expériences. Ces dernières ont subi les opérations de prétraitement suivantes : centrifugation, filtration sous vide et sous pression atmosphérique, une délipidation, une extraction des polyphénols et enfin un traitement par les NP d'oxyde de fer, la cellulose et la Cel/NP d'oxyde de fer.

I. Caractérisation de la marge étudiée

Avant d'entreprendre l'étude de l'adsorption des composés phénoliques de la marge d'olive sur les trois adsorbants (nanoparticules d'oxyde de fer, cellulose et Cel/NP d'oxyde de fer), nous avons déterminé quelques caractéristiques des margines étudiées. Les différentes caractéristiques physico-chimiques de nos margines sont données dans le tableau 8.

Tableau 8 : Quelques caractéristiques des margines étudiées (brutes et centrifugées).

Paramètres	Marge brute	Marge centrifugée
pH	05,07	04,80
Conductivité (ms/cm)	19,09	17,08
Densité	01,04	01,05
Matière sèche (g/L)	58,91	44,06
Taux des cendres (g/L)	15,05	10,32
Matière volatile (g/L)	43,85	33,74
DCO (g d'O₂/L)	230,00	154,00
Turbidité (NTU)	502,00	122,00

Ces valeurs représentent la moyenne de trois mesures.

La mesure du pH donne une valeur de 5,06, les margines sont donc des effluents acides en raison de la présence des acides organiques tels que les acides phénoliques et les acides gras. Sachant que cette acidité augmente avec la durée de stockage, ce phénomène peut-être expliqué par des réactions d'oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques et en polyphénols. Ces réactions se manifestent par un changement de la coloration initiale des margines du marron vers un noir très sombre.

La valeur enregistrée dans notre cas se situe dans la gamme citée dans la littérature (4,5 à 6) [42].

L'analyse de ces résultats montre que la conductivité électrique des margines étudiées est très élevée (19,09 ms/cm) ceci est dû à la présence d'une forte charge saline due particulièrement aux chlorures de sodium, liée probablement au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à leur trituration, en plus de la richesse naturelle des olives en sels minéraux[43].

La nature aqueuse de la margine explique la valeur de sa densité qui est proche de celle de l'eau.

Les teneurs moyennes des margines en matière sèche et en matière volatiles sont respectivement 58,9 g/L et 43,85 g/L. La matière volatile représente 75% de la matière sèche ce qui montre la nature organique de ces effluents.

Ces margines présentent une turbidité de l'ordre de 502 NTU en raison des teneurs élevées en matière en suspension et en substance organique.

La valeur de DCO est très élevée (230 mg d'O₂/L) et confirme l'origine de notre margine; produite à partir d'un système traditionnel à presse, très réputé pour la production d'un faible volume de margine mais très concentrée par rapport au système moderne qui consomme beaucoup plus d'eau, donc produit un volume assez important de margine diluée [44].

Ce type d'effluent ne répond pas aux normes algériennes en vigueur pour le rejet des effluents industriels, notamment les industries agroalimentaires (corps gras): Décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006 (tableau 9).

Tableau 9: Valeurs limites de rejet d'effluent industriel

Paramètres	Unité	Valeur limite de rejet d'effluent industriel	
		Valeur limite de rejet d'effluent industriel	Tolérance à certaine valeur limite ancienne installation
pH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
MES	mg/L	35	40
Azote	mg/L	30	40
Phosphore total	mg/L	10	15
DCO	mg/L	120	130
Indice phénol	mg/L	0,3	0,5

D'après les résultats représentés dans le tableau 8 et les limites mentionnées dans le tableau 9, nous constatons qu'il est impératif de traiter cet effluent avant tout rejet ou une éventuelle utilisation.

La comparaison entre les caractéristiques des margines brutes et celles centrifugées montre une diminution de la concentration de la matière sèche, de la turbidité et une réduction importante de la demande chimique en oxygène (33%). Les autres caractéristiques restent pratiquement similaires.

Nous constatons donc que la centrifugation est un moyen pour réduire la forte charge en matière organique de ces effluents.

II. Caractérisation des adsorbants (nanoparticules d'oxyde de fer, cellulose et Cel/NP)

II.1. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer

La caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer a été faite en procédant à l'étude de surface et à l'analyse par spectrophotométrie IR

L'image de la surface des nanoparticules d'oxyde de fer est représentée par la figure 4.



Figure 4: les nanoparticules d'oxyde de fer.

Les nanoparticules d'oxyde de fer préparées par la méthode de Co-précipitation est une poudre marron foncé très fine.

II.1.1. Microscopie électronique à balayage

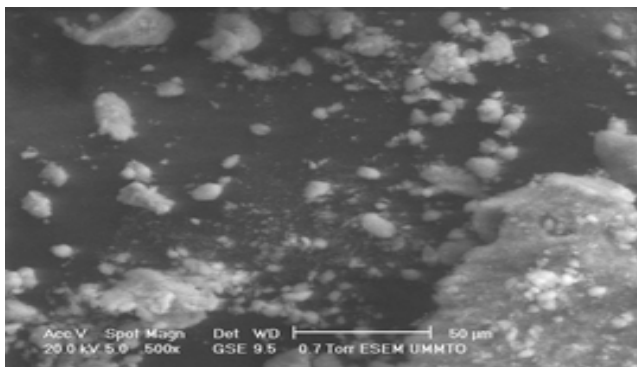


Figure 5: Image MEB des nanoparticules d'oxyde de fer

L'image obtenue par microscopie électronique à balayage a montré des particules de petites tailles et assez homogènes, on y observe également une agglomération de ces dernières. Cependant cette technique n'a pas une résolution suffisante pour donner une estimation de la taille des nanoparticules.

II.1.2. Spectroscopie infrarouge(IR)

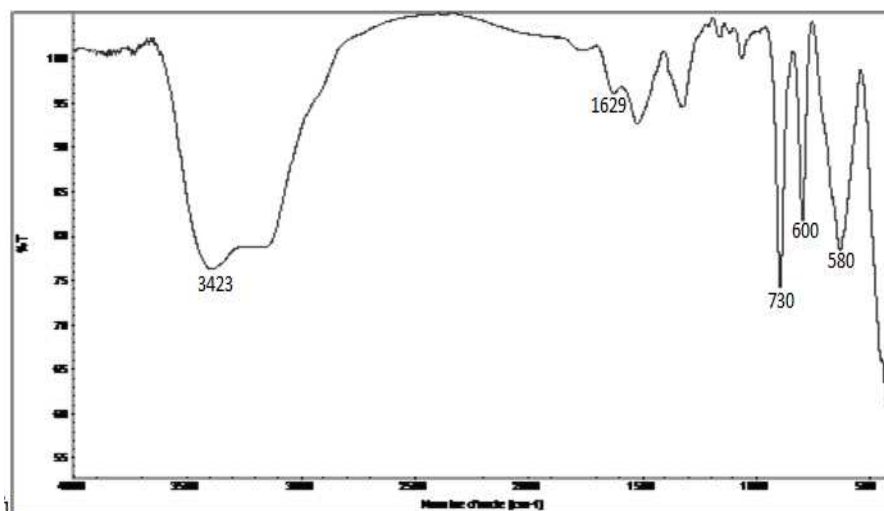


Figure 6: Spectre IR des nanoparticules d'oxyde de fer.

Le spectre infrarouge montre deux bandes larges à 3423 et 3300 cm^{-1} correspondant aux groupements hydroxyles (OH) liés à la présence de l'hématite ou à la présence de molécules d' H_2O à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer ; une bande de faible intensité à 1629 cm^{-1} est probablement due à la présence des groupements OH de l'eau [45]. Les pics intenses dans la région de 580-760 cm^{-1} semblent être attribués à la liaison Fe-O dont la magnétite $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, ou la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [46, 38].

II.2. Caractérisation de la cellulose

II.2.1. Microscopie électronique à balayage

L'image de la surface de la cellulose représentée par la figure 7 montre que les particules sont sous forme de cristaux de taille et de forme homogène, ceci confirme la micro-cristallinité de la cellulose. On note aussi que la surface des cristaux est lisse et brillante.

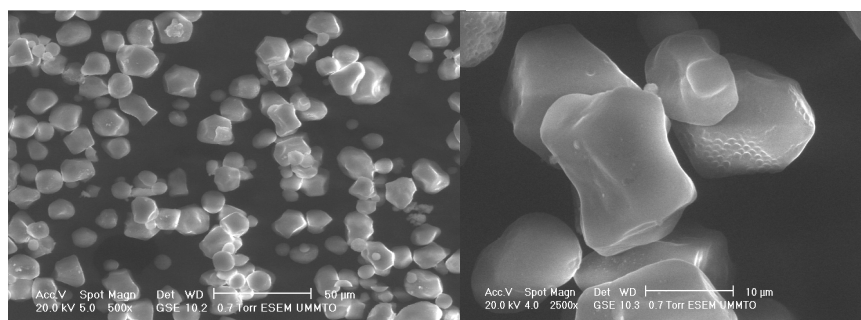


Figure 7: Image MEB de la cellulose

Le spectre infrarouge de la cellulose que nous avons utilisée lors de ce travail est représenté sur la figure 8. On note plusieurs bandes d'absorptions relatives aux vibrations des liaisons C-C, C-H, C-O ou O-H. Les plus importantes et leurs attributions sont mentionnées dans le tableau 10.

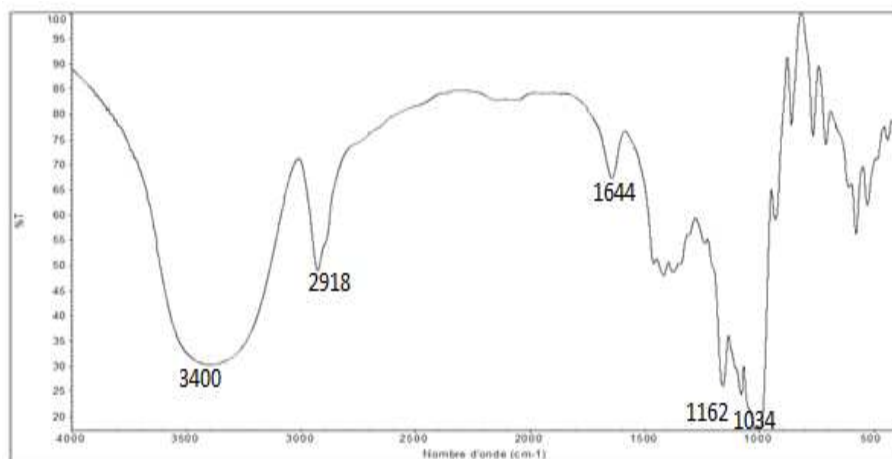


Figure 8: spectre infrarouge de la cellulose

Tableau 10: bandes caractéristiques de la cellulose

Bandes IR (cm-1)	Attribution
3400	groupement OH
2918-1366	C-H
1644	OH(H ₂ O)
1165-1060-1034	C-O-C, C-C, C-O

II.3. Caractérisation de la Cel/NP d'oxyde de fer

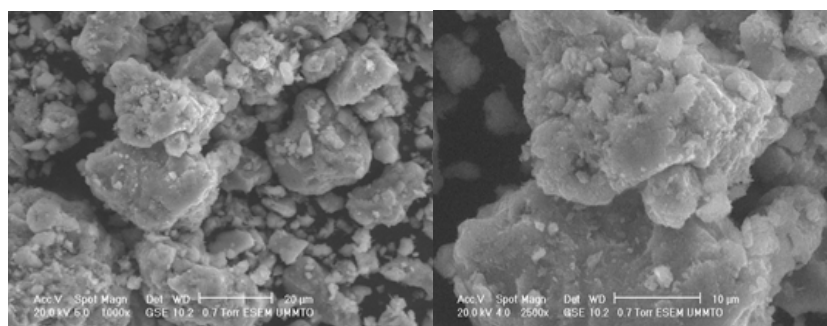


Figure 9: Image MEB de la Cel/NP

L'observation au microscope du matériau composite cellulose/nanoparticules d'oxyde de fer montre une morphologie différente de celle des deux précurseurs. On note

une perte de cristallinité de la cellulose, on obtient ainsi un matériau amorphe constitué de particules de taille et de nature différentes. Les nanoparticules se déposent sur la surface des micro-grains de la cellulose modifiant ainsi ses propriétés physico-chimiques.

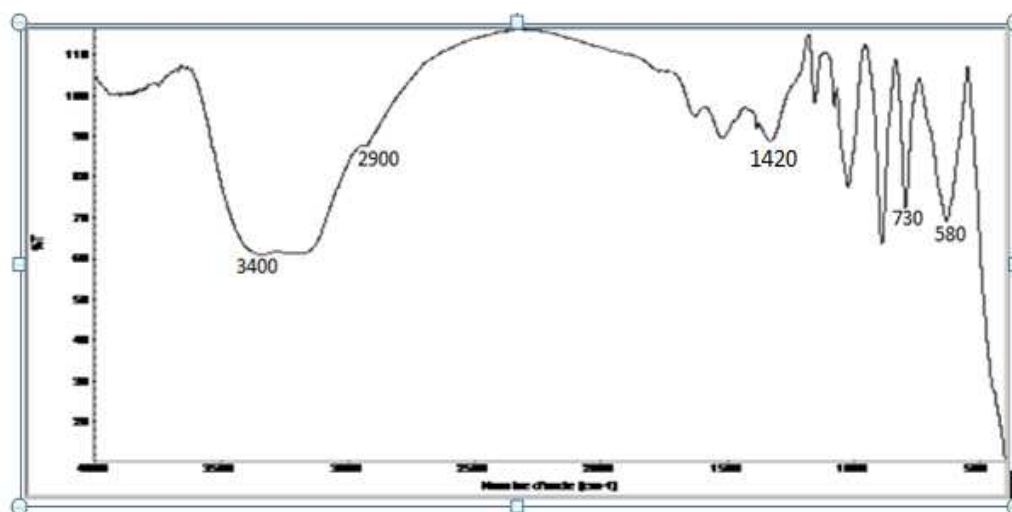


Figure 10: spectre infrarouge de la Cel/NP d'oxyde de fer

Le spectre infrarouge présenté sur la figure 10 confirme la modification de la cellulose. On note principalement une diminution importante de l'intensité de la bande à 2900 cm^{-1} due aux vibrations de déformation de la liaison C-H du groupement hydroxyméthylène ($\text{CH}_2\text{-OH}$) de la cellulose. La diminution de l'intensité des bandes de vibration vers les 1420 cm^{-1} indique la perte de la cristallinité de la cellulose. L'intensité de la bande relative aux vibrations des OH de l'eau est également réduit ; en effet l'incorporation des nanoparticules d'oxyde de fer induit une perte du caractère très hydrophile de la cellulose.

III. Traitement de la margine par les trois adsorbants

III.1. Prétraitement de la margine

Les résultats de prétraitement de la margine sont regroupés dans le tableau 11

Tableau 11:teneurs en composés phénoliques et valeur de la DCO de la margine prétraitée

Margine	brute	filtrée	délipidée	delipidée sans polyphénols
Composés phénoliques (g/L)	-	11,30	04,83	03,70
DCO (g d'O₂/L)	230	16,33	44,00	40,00

D'après ces résultats, nous constatons que notre margine est riche en polyphénols (11,30g/L). Cette valeur se situe dans la gamme citée dans la littérature (4 à 15g/L) [3].

Le traitement par l'hexane qui a pour objectif l'élimination des lipides conduit à une margine avec une teneur en composés phénoliques de 4,83g/L. Ceci est dû au fait que certains composés phénoliques sont solubles dans l'hexane.

Le traitement par l'acétate d'éthyle conduit réduction de la teneur en composés phénoliques qui passe de 4,83 g/L à 3,7g/L. Ceci montre que ces derniers ne sont pas tous solubles dans ce solvant.

La filtration des margines permet d'éliminer 92,90% de la DCO, le traitement par l'hexane permet une réduction de 80,87% de la DCO, alors que l'acétate d'éthyle permet une réduction de 82,61%.

Nous constatons donc que la filtration des margines est un procédé de traitement efficace pour la réduction de la demande chimique en oxygène par rapport aux traitements par l'hexane et l'acétate d'éthyle.

III.2. Adsorption des composés phénoliques de la margine sur les trois adsorbants (nanoparticules d'oxyde de fer, cellulose et Cel/NP)

L'étude de l'adsorption des composés phénoliques de la margine par ces trois adsorbants est réalisée en utilisant une margine filtrée, délipidée, délipidée traitée par l'acétate d'éthyle et vingt fois diluées.

Pour évaluer le taux d'adsorption des composés phénoliques après chaque expérience d'adsorption, nous avons déterminé la concentration de ces derniers dans la solution avant et après traitement de la margine par les trois adsorbants.

La quantité des composés phénoliques adsorbée est la différence entre la quantité initiale et la quantité finale des composés phénoliques en solution.

Le taux d'adsorption est calculé par la relation suivante :

$$A\% = \frac{m_{ads}}{m_i} \times 100 \quad (m_{ads} = m_i - m_f)$$

On peut l'exprimer en terme de concentration (car le volume est le même)

$$C_{ad} = C_o - C_f$$

$a = \epsilon \cdot L \cdot C$ (loi de Beer Lambert)

$$A\% = (\epsilon \cdot L \cdot C_o - \epsilon \cdot L \cdot C_f) / \epsilon \cdot L \cdot C_o \leftrightarrow A\% = \frac{a_0 - a_f}{a_0} \times 100$$

$A\%$: taux d'adsorption

a_0 : absorbance initiale

a : absorbance finale

Avec:

- a : absorbance
- ϵ : le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
- l : la largeur de cuve en cm
- C_{ad} : la concentration des composés phénoliques adsorbés.
- C_o : la concentration des composés phénoliques avant adsorption.
- C_f : la concentration des composés phénoliques après adsorption.

III.2.1. Adsorption des composés phénoliques de la margine filtrée 20 fois diluée

Pour évaluer l'efficacité des trois adsorbants (NP d'oxyde de fer, la cellulose et la Cel/NP) dans l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive, nous avons dans un premier temps préparé ces adsorbants selon les modes opératoires décrits dans la partie expérimentale. Ensuite nous avons mis en contact des quantités bien précises (quelques milligrammes) d'adsorbants avec des solutions (50 mL) de la margine vingt fois diluée dans l'eau déminéralisée. Le taux d'adsorption est déterminé en dosant la quantité du polyphénol en solution après adsorption; la concentration initiale étant connue.

Afin de déterminer les meilleures conditions d'adsorption, nous avons examiné l'effet de deux paramètres à savoir: le pH et la masse de l'adsorbant.

III.2.1.1. Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption. Ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant et de l'adsorbat.

Trois valeurs de pH (2, 5 et 9) ont été considérées. Les paramètres maintenus constants sont : la vitesse d'agitation = 300 tr/mn, la température ambiante (24-26°C). Les pH acide et basique sont obtenus, l'un par addition d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) et l'autre par ajout d'une solution de soude (NaOH).

Tableau 12: taux d'adsorption des composés phénoliques par les trois adsorbants en fonction du pH.

Adsorbant*	pH	Rendement %
Nanoparticules	2	62,32
	5	75,83
	9	82,83
Cellulose	2	26,31
	5	20,45
	9	12,32
NP/Cel	2	20,54
	5	24,60
	9	19,65

*la masse de l'adsorbant est de 0,1g.

Les résultats montrent que quelque soit la valeur du pH (2, 5 ou 9), les nanoparticules d'oxydes de fer donnent un meilleur taux d'adsorption des composés phénoliques.

La variation du pH implique un changement significatif du taux d'adsorption, notamment dans le cas des NP d'oxyde de fer et de la cellulose, en effet le pH basique semble être favorable comparé aux pH acide pour la rétention des composés phénoliques par les NP d'oxyde de fer. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à pH acide les deux espèces adsorbant (NP) et adsorbat (composés phénoliques) sont protonés ce qui induit une répulsion entre ces dernières.

Dans le cas de la cellulose on remarque que les pH basiques ne sont pas favorables pour l'adsorption des composés phénoliques, ceci est probablement dû à la protonation des deux espèces adsorbant adsorbats qui se chargent négativement.

En revanche le pH n'a pas d'influence significative dans le cas de la Cel/NP, ceci était prévisible étant donné qu'il s'agit d'un matériau hybride des deux adsorbants précédents.

III.2.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Le rapport adsorbant/adsorbat est un facteur qui peut avoir un effet sur le taux d'adsorption. Dans le but d'améliorer les taux d'adsorption des composés phénoliques par les trois adsorbants, nous avons augmenté leurs masses. Une série d'expériences a été effectuée dans les mêmes conditions citées ci-dessus.

Tableau 13: taux d'adsorption des composés phénoliques par les trois adsorbants en fonction de la masse.

Adsorbant	pH	Rendement%	Rendement %
		m=0,1g	m=0,2g
Nanoparticules	2	62,32	79,54
	5	75,83	88,42
	9	82,83	94,65
NP/Cel	2	26,31	53,88
	5	20,45	55,24
	9	12,32	51,12
Cellulose	2	20,54	57,28
	5	24,60	54,59
	9	19,65	33,01

Ces résultats confirment que l'élimination des composés phénoliques est toujours meilleure en utilisant les nanoparticules d'oxyde de fer comme adsorbant quelque soit le pH considéré. Une augmentation de la masse des NP de 0,1 à 0,2 g implique une augmentation du taux d'adsorption qui atteint 94,65%. En passant de 0,1g à 0,2g, le taux d'adsorption est également doublé pour la cellulose et la Cel/NP. En effet l'augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une augmentation de la surface d'adsorption.

D'après les résultats représentés dans les tableaux 13 et 14 nous constatons que les pH basiques sont favorables pour l'adsorption des composés phénoliques par les NP et acides pour la cellulose. Par contre l'adsorption n'est pas très sensible à la variation du pH pour le matériau hybride (Cel/NP) ce qui permet son utilisation à pH initial de la margine.

Les NP reste le meilleur adsorbant quelque soit le pH considéré, ceci confirme sa grande surface spécifique.

Pour confirmer les résultats précédents portant sur l'élimination des composés phénoliques par adsorption, nous avons déterminé la demande chimique en oxygène des filtrats récupérés après adsorption dans les meilleures conditions étudiées.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 11.

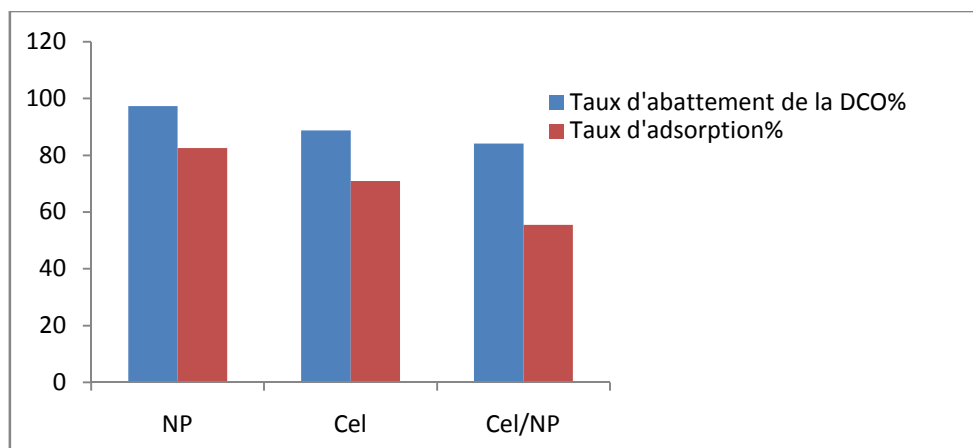


Figure 11:taux d'adsorption des composés phénoliques et d'abattement de la DCO de la margine filtrée.

Le traitement des margines par les trois adsorbants entraîne une diminution de la demande chimique en oxygène, cette diminution est proportionnelle à la rétention des composés phénoliques ceci confirme la nature polluante de ces derniers.

Afin de confirmer la rétention des composés phénoliques des margines par les trois adsorbants nous avons analysé par spectrophotométrie infrarouge ces derniers. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures suivantes:

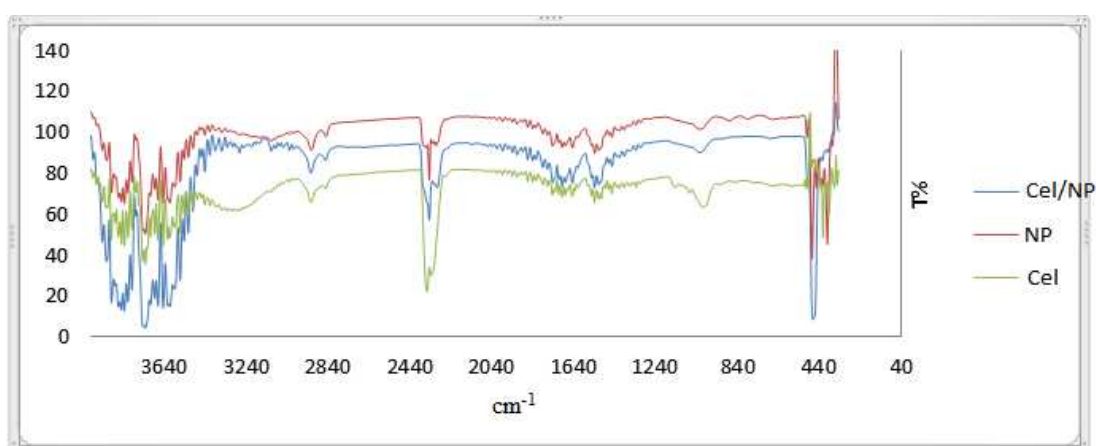


Figure 12:Spectre IR des NP d'oxyde de fer, cellulose et Cel/NP après adsorption

La figure 12 représentant les spectres infrarouges des NP d'oxyde de fer, de la Cel/NP et de la cellulose obtenu après rétention des composés phénoliques à pH=5 montrent l'apparition de plusieurs nouveaux pics ce qui confirme la nature organique des

composés adsorbés. On note principalement plusieurs pics dans la gamme spectrale 3540-3700 cm^{-1} et 1160-1300 cm^{-1} correspondants aux divers composés phénoliques.

III.2.2. Adsorption des composés phénoliques de la margine délipidée 20 fois diluée

Après avoir déterminé les meilleures conditions d'adsorption des composés phénoliques par les trois adsorbants, nous les avons appliqués pour la rétention des composés phénoliques de la margine délipidée. Les expériences d'adsorption ont été réalisées en utilisant un volume de 50 mL de margine, 0,2 g de l'adsorbant aux pH adéquats selon l'adsorbant (pH=9 pour les NP, pH=2 pour la cellulose et pH=5 pour Cel/NP).

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 14: taux d'adsorption des composés phénoliques de la margine brute délipidée par les trois adsorbants

Adsorbant	Rendement %
Nanoparticules	82,49
NP/Cel	73,50
cellulose	78,28

Ces résultats montrent que le meilleur taux d'adsorption est toujours obtenu en utilisant les nanoparticules d'oxyde de fer comme adsorbant (82,49%), cependant une diminution du taux d'adsorption des composés phénoliques est observée, celui-ci passe de 94,65% à 82,49% ceci s'explique par la concentration initiale.

On note par ailleurs que le taux d'adsorption des composés phénoliques augmente pour les deux autres adsorbants lors de l'utilisation des margines délipidées. En effet la présence des lipides et une forte concentration en composés phénoliques (11,30 g/L) conduit à la saturation des sites d'adsorption.

Pour confirmer ces résultats, nous avons déterminé la demande chimique en oxygène de ces filtras récupérés après adsorption et les résultats obtenus sont représentés dans la figure 15.

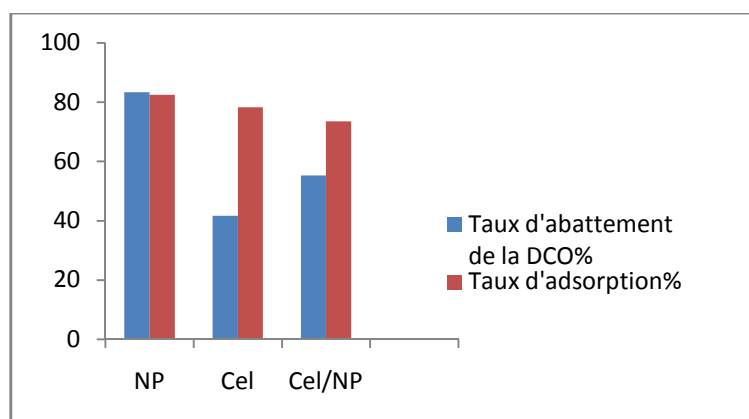


Figure 13:taux d'adsorption des composés phénoliques et d'abattement de la DCO de la margine délipidée après adsorption

Dans ce cas également la réduction de la demande chimique en oxygène confirme le caractère polluant des composés phénoliques.

III.2.3. Adsorption des composés phénoliques de la margine delipidée sans polyphénols 20 fois diluée

Après délipidation de la margine par l'hexane les polyphénols sont extraits par l'acétate d'éthyle selon les modes décrits dans la partie expérimental, on obtient ainsi une margine ayant une concentration de 3,7 g/L de composés phénoliques (monomères).

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le cas de la margine délipidée.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 15.

Tableau 15: taux d'adsorption des composés phénoliques de la margine brute délipidée traitée par l'acétate d'éthyle par les trois adsorbants

Adsorbant	Rendement %
Nanoparticules	89,24
NP/Cel	86,66
cellulose	88,67

Dans ce cas en dépit de la faible concentration en composés phénoliques (3,7g/L), les taux d'adsorption élevés sont obtenus pour les trois adsorbants. On peut ainsi conclure que les composés phénoliques (monomères) ont une très bonne affinité pour les trois adsorbants

Les taux d'abattement de la DCO correspondants sont représentés dans la figure 14.

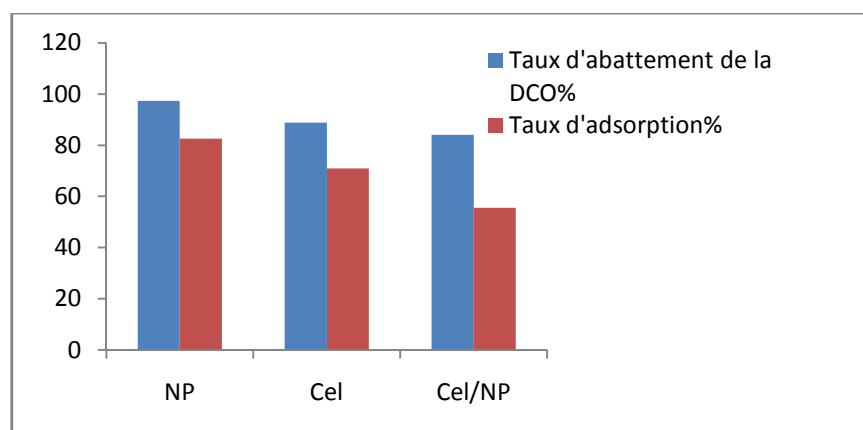


Figure 14:taux d'adsorption des composés phénoliques et d'abattement de la DCO de la margine délipidée sans polyphénols

Pour cet échantillon également de margine on note aussi que les NP conduisent à un meilleur taux d'abattement de la DCO.

III.2.4. Adsorption des polyphénols extraits

On rappelle que les composés phénoliques ont été extraits de la margine brute par l'acétate d'éthyle après délipidation par l'hexane. La quantité des polyphénols extraits est de 0,9 g eq d'acide gallique par litre de margine.

Les polyphénols extraits sont dissous dans 10mL de méthanol puis dilués avec l'eau déminéralisée de façon à obtenir une solution de 1,8 g/L. Des expériences d'adsorption ont été réalisées sur les trois adsorbants en tenant compte des mêmes conditions opératoires que précédemment ($V=50$ mL, $pH=9$ pour les NP, $pH=2$ pour la cellulose et $pH=5$ pour la Cel/NP). Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 16: taux d'adsorption des polyphénols par NP d'oxyde de fer, la Cel/NP et la cellulose

Adsorbant	Rendement %
Nanoparticules	82,57
NP/Cel	70,95
cellulose	46,50

D'après ce tableau, nous remarquons que le taux d'adsorption des composés phénoliques est important pour les NP, appréciable pour la Cel/NP et ne dépasse pas les 50% pour la cellulose.

IV. Désorption et réutilisation des NP d'oxydes de fer

Dans le but de récupérer les composés phénoliques et d'étudier la possibilité de réutiliser les NP d'oxyde de fer, nous avons procédé à la régénération des adsorbats comme suit:

- Filtration des solutions après adsorption
- Lavage et séchage à l'air libre des solides
- La récupération des adsorbats est réalisée en mettant en contact les solides avec des solutions acides (HCl) ou basiques (NaOH).

La quantité des composés phénoliques désorbée est déterminée par spectrophotométrie UV. Le tableau 17 résume les résultats obtenus.

Tableau 17: taux des composés phénoliques désorbée

Adsorbant	pH de désorption	Taux de récupération %
Nanoparticules	1	91,63
Cel/NP	11	35,01
	1	71,10
cellulose	11	30,86

D'après les résultats illustrés ci-dessus nous remarquons que le taux des composés phénoliques désorbés est très important en utilisant les NP d'oxyde de fer comme adsorbant (91,63%) ainsi que la Cel/NP (71,10%) dans le milieu acide. Ce résultat montre l'intérêt de l'utilisation des NP d'oxyde de fer seul ou bien combinées avec la cellulose dans la récupération des composés phénoliques.

Dans le but d'étudier la possibilité de la réutilisation des NP d'oxyde de fer dans le traitement des effluents nous avons refait une expérience d'adsorption après récupération de cet adsorbant. Le taux d'adsorption des composés phénoliques après réutilisation des NP d'oxydes de fer est de 64,12%. Bien que l'efficacité de ce dernier a diminuée, étant donné que le taux d'adsorption a baissé de 94,65% à 64,12%, ce résultat reste appréciable, et l'utilisation de cet adsorbant est envisageable pour le traitement de ce type d'effluent.



Conclusion

Conclusion

L'objectif de notre travail était d'étudier la possibilité d'utiliser les propriétés spécifiques d'adsorption de nouveaux matériaux pour le traitement des margines.

Dans un premiers temps nous avons préparé et caractérisé les adsorbants. Ces derniers ont été ensuite utilisés pour la réduction de la charge polluante de différents échantillons de margines, issues d'une huilerie traditionnelle de la région d'Attouche wilaya de tizi ouzo.

La caractérisation de la marge montre le caractère acide de ce type d'effluent (pH=5,07) contenant une teneur élevée en matière organique (DCO= 230g d'O₂/L) avec une forte concentration en composés phénoliques (11,30 g/L) après filtration. Ces teneurs dépassent largement celles des rejets des eaux usées domestiques ou urbaines.

La filtration de la marge brute a conduit à une importante réduction de la demande chimique en oxygène (93,04%). La filtration est un procédé de traitement efficace ; il serait donc intéressant de filtrer les marges avant de les déverser dans le milieu récepteur.

L'utilisation des nanoparticules d'oxyde de fer, synthétisés par la méthode de Coprécipitation, comme adsorbant a donné des résultats très satisfaisants. Une importante diminution de la charge polluante et une forte rétention des composés phénoliques sont obtenues quelque soit le type d'échantillon utilisé (marge filtrée, délipidée, sans polyphénols) et ce sur une large gamme de pH.

Dans les meilleures conditions testées, le taux d'adsorption des composés phénoliques et d'abattement de la DCO est d'environ 95%. Ce taux est comparable et parfois même supérieur à ceux obtenus par les autres procédés de traitement.

La même étude menée en utilisant la cellulose, connue comme un matériau très abondant dans la nature, a donné des résultats appréciables à pH= 2. Ce pH très acide reste l'un des inconvénients majeur quand à son utilisation à grande échelle, de plus son caractère très hydrophile rend difficile sa manipulation et sa régénération.

La combinaison des nanoparticules d'oxydes de fer avec la cellulose conduit à la formation d'un nouvel adsorbant. Ce matériau offre non seulement l'avantage d'avoir les propriétés magnétiques donc une facilité de séparation du milieu à l'aide d'un aimant, mais aussi un taux d'adsorption très appréciable (55,24%) avec un taux d'abattement de la DCO de 63,25% à pH initial de la marge.

Des essais de récupération des composés phénoliques adsorbés ont montré que les deux adsorbants Np d'oxydes de fer et Cel /Np peuvent être utilisés pour la récupération des composés phénoliques d'une marge.

Conclusion

A l'issue de ce travail nous pouvons conclure que l'utilisation des nanoparticules d'oxyde de fer seules ou combinées avec la cellulose est envisageable pour la réduction de la charge polluante des margines à l'échelle industrielle, comme technique de prétraitement avant de passer au traitement biologique qui est inefficace pour les effluents riches en composés phénoliques.

[1]- Internationalolive oilconiel. 2002.

[2]-Direction des statistiques agricoles et des systèmes d'information (DSASI) wilaya de Tizi-Ouzou. Compagneagricole: 2015/2016.

[3]-ZAHARI A, TAZI A, AZZIM. 2014. Optimization of treatment conditions of Olive Oil Mill Wastewater by superoxidant K3FexMnyO8. J. Mater. Environ. Sci, 5, 2, 484-489.

[4]-ANJALI S, ALKA T, BAJPAI A. K. 2012. Adsorption of o-nitrophenol onto nano iron oxide and alginate microspheres: Batch and column studies. African Journal of Pure and Applied Chemistry, 6, 161-173.

[5]-LEGER CL. 1999. Co-produits de l'huile d'olive, les composés phénoliques et leurs propriétés biologiques. OCL, 6, 60-63.

[6]-RANALLI A 1991. The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. Olivae, 37, 30-39.

[7]-Sadif Nadia. 2012. Traitement des eaux résiduaires des huileries d'olives (margines) par des procédés d'oxydation avancées et un procédé électrochimique. Doc:Faculté des Sciences, El Jadida.

[8]-KARAPINAR M, WORGAN M J T. 1989. Bioprotein production from the waste products of olive oil extraction, J. Chem. Tech. Biotechnol, 33, 185-188.

[9]-SALVEMINI F. 1985. Composizione chimica e vegeazione biologica di un mangime ottenuto essicando tercamente le acque di vegetazione delle olive. Riv, Delle Sostanze Grasse, 112, 559-564

[10]-HAMDI M. 1991. Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines; effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. Doc: Biotechnologie microbienne: l'université de Provence. Marseille, France.

[11]-Aissam H, Errachidi F, Merzouki M, Benlemlih M. 2002. Identification des levures isolées des margines et étude de leur activité catalase. Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé. 7, 23-30.

[12]-RAMOS-CORMENZANA A. 1986. Physical, chemical, microbiological and biochemical characteristics of vegetation water. On olive by-products valorization. Sevilla-Spain, 100, 41-60.

[13]-CASA R, D'ANNIBALE A, PIERUCETTI F, STAZI S.R, GIOVANNOZZI SERMANNI G, LO CASCIO B. 2003. Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewater by enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. Chemosphere, 50, 8, 959-66.

- [14]-LAKHTAR H. 2009. Culture du *Lentinula edodes* (Berk.) Pegl sur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide: Transformation des polyphénols des margines. Doc: Biodeterioration et Biodegradation: l'université Paul Cézanne, Marseille.
- [15]-RAMOS-CORMENZANA A, JIREZ-JIMENEZ B, GARCIA PAREJA M.P. 1996. Antimicrobial activity of olive mill wastewaters (alpechin) and biotransformed olive oil mill waste water. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 38, 283-290.
- [16]-HAMDI M. ET ELLOUZ R. 1993. Treatment of detoxified olive mill wastewaters by anaerobic filter and aerobic fluidized bed processes. *Environmental Technology*, 14, 183-188.
- [17]-RANALLI A. 1991. L'effluent des huiles d'olives: propositions en vue de son utilisation et son épuration, références aux normes italiennes en la matière. *Olivae*, 39, 18-34.
- [18]-HATTENSCHWILER S, VITOUSEK P.M. 2000. The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling. *Trends in Ecology and Evolution*, 15, 238-243.
- [19]-MEBIROUK M. 2002. Rejets des huileries, Développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des polyphénols dans la margine. *CMPP News*, 11, 135-148.
- [20]- GINOS A, MANIOS T, MANTZAVINOS D. 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation flocculation hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*. 133, 135-142.
- [21]-CAPASSO R, DE MARTINO A, ARIENZO M. 2002. Recovery and characterization of the metal polymeric organic fraction from olive oil mill wastewaters. *J Agric Food Chem*, 50, 10, 2846-55.
- [22]-JELLY M ET LURGI. 1997. Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération. *Information chimique* n° 166.
- [23]-EDELIN F. 1992. L'épuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie. Edition Cebedoc, Lavoisier.
- [24]-CHITOUR C E. 2004. Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires, 87, 32-40.
- [25]-CARDOT C. 1999. Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Edition Ellipses.
- [26]-RIAZ Q, ABDUL HAMEED R. 2002. A study of adsorption of phénol by activated carbon from aqueous solutions. *Turk J Chem*, 26, 357-361.
- [27]-GERD BINNIG H.R. 1985. The scanning tunneling microscope *scientific american*, 253, 2, 50-56.

- [28]-ORNELL, R M, Schwertmann U. 2003. The Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Weinheim: Wiley-VCH.
- [29]-SALAZAR N, CASTELLANOS-ROMAN J M A, BEATRIZ GÓMEZ L. 2007. Structural and magnetic domains characterization of magnetite nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 27, 5-8, 1317-1320.
- [30]-MASSART R, CABUIL V. 1987. Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale: contrôle du rendement et de la taille des particules. Les Ulis, FRANCE: EDP Sciences, 84, 13-20.
- [31]-AUFFAN H J, SHIPLEY S, YEAN A T, KAN M, TOMSON N J, ROSE J Y. 2007. Nanomaterials as adsorbents, in: M.R. Wiesner, J.Y. Bottero (Eds), *Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials*. McGraw-Hill, 44, 371-392.
- [32]-HONGHAI WU, YIYING L, JIAYI U, LIXUAN Z, DINGCAI Z, JUAN D. 2016. Surface Adsorption of Iron Oxide Minerals for Phenol and Dissolved Organic Matter. *Elsevier*, 15, 6, 33-41
- [33]-NASHAAT N, LAITH A, MAREI N, ABU GHANIM M, DWEKAT S, SAWALHA H. 2014. Treatment of olive mill based wastewater by means of magnetic nanoparticles: Decolourization, dephenolization and COD removal. *Environmental Nanotechnology*, 1, 2, 14-23.
- [34]-M. LAZAR, T. BLEKA, J. RYCHLY. 1989. *Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, Wiley, New York.
- [35]-KHENIUI B. 2009. Etude synthèse et obtention de matériaux composites à partir de cellulose de polysacrylamide et de polystyrène, mémoire de magister : université de Constantine, p14 - 15.
- [36]-HOKKANEN S, BHATNAGAR A, SILLANPÄÄ M. 2016. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91, 15, 56-73.
- [37]-Travallali H, Mandana S. 2012. Solid phase extraction of phenol from wastewater by magnetic iron oxide nanoparticles. *International Journal of Chem Tech Research*, 4, 311-318.
- [38]-Daou T. J. 2007. Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques. Doc: université Louis Pasteur, Strasbourg I.

- [39]-VISIOLI F, ROMANI A, MULINACCI N, ZARINI S, CONTE D, VINCIERI F. 1999. Antioxidants and other biological activities of olive mill waste waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3397-3401.
- [40]-DE MARCO E., SAVARESE M., PADUANO A., SACCHI R. 2007. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil. *Food chemistry*, 104, 858-867.
- [41]-Méthode d'analyse : Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315-DCO 1.0, 1999.
- [42]-HAMDI M, BOUHAMED H, ELLOUZE R. 1991. Optimisation of *Aspergillusniger* growth on olive mill wastewaters, *Appl. Microbiol.Biotechnol*, 36, 285-288.
- [43]-SBAI G. LOUKLI M .2015. Traitement électrochimique des margines et identification des composes avant et après traitement par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse.*Larhyss Journal*, 22, 139-152.
- [44]-ALBURQUERQUE J A, GONZALVEZ J, GARCIA D, CEGARRA J. 2004. Agrochemicalcharacterisation of alperujo, a solid by product of two phase centrifugation method for olive oil extraction.*BioresTechnol*, 91, 195- 200.
- [45]-MAZUR N, BARRAS A, KUNCSEK V, GALATANU A, ZAITZEV V, TURCHENIUK K, WOISEL J P, LAURE W, SIRIWARDINA A, BOUKHEROUB R, SZUNERITS S. 2013. Iron oxide magnetic nanoparticles with versatile surface function based on dopamine anchors.*Nanoscale*, 5, 7, 2692-2702.
- [46]-S.R.KAMEL B. MANNING L. CHALET H. 2005. Removal of arsenic III from groundwater by nanoscale zero-valent iron.*Environ. Sci: technol*, 39, 5, 1291-1298.

Résumé

Les margines sont identifiées comme un sous-produit de l'industrie de l'huile d'olive, dont le rejet sans aucun traitement préalable nuit à l'environnement. Dans ce travail nous sommes intéressés au traitement d'une margine issue d'un système traditionnel par adsorption. Ainsi trois différents adsorbants ont été testés pour la rétention des composés phénoliques et la réduction de la DCO. Ces adsorbants sont les nanoparticules (NP) d'oxydes de fer, la cellulose (Cel) et un matériau hybride Cel/NP d'oxydes de fer. Plusieurs paramètres ont été considérés. Dans les meilleures conditions testées, le taux d'adsorption des composés phénoliques et d'abattement de la DCO atteint les 95%. Cette étude révèle que les pH basiques sont favorables pour la rétention des composés phénoliques par les NP d'oxyde de fer et que la cellulose est plus efficace en milieu acide. En revanche le pH n'a pas d'influence significative dans le cas de la Cel/NP.

Mots clés : Margine, adsorption, composés phénoliques, DCO, NP d'oxyde de fer, cellulose.

Abstract

Olive mill waste waters (margins) are identified as a by-product of olive oil industries. The rejection of this effluent without any preliminary treatment damages the environment. In this work, we have treated a margin resulting from a traditional system by adsorption. Thus three various adsorbents were tested for the retention of the phenolic compounds and the reduction of the COD. These adsorbents are iron oxide nanoparticles (NP), cellulose (Cel) and an hybrid material (Cel/NP) of iron oxide. Several parameters were considered. The best results show that the adsorption rate of the phenolic compounds and the COD reduction reaches 95%. This study reveals that, basic pH is favorable for the retention of phenolic compounds by iron oxide NP and, cellulose is more effective in acid medium. On the other hand the pH does not have a significant influence in the case of Cel/NP.

Key words: Olive mill waste waters, adsorption, phenolic compounds, COD, iron oxide NP, cellulose.