



Faculté des sciences
Département de chimie.



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master académique en chimie
Option: Chimie de l'environnement

Thème

Séparation et Analyse de quelques constituants d'un effluent d'une huilerie d'olives

Réalisé par:

M^r CHEBLI Mustapha

M^r M'SAID Said

Soutenu le 09 juillet 2012, devant le jury composé de :

M^r R. MOUSSAOUI

Maître de conférence classe A ; UMMTO

Président

M^r A. ELIAS

Maître de conférences classe A ; UMMTO

Promoteur

M^{lle} D. MEZIANE

Maître de conférences classe A ; UMMTO

Examinatrice

M^{me} H. IBOUKHOULEF

Maître assistante classe A ; UMMTO

Examinatrice

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; Nous tenons à remercier le directeur du laboratoire M^r S. TAZKRATT ainsi que toute son équipe.

Nous tenons tout d'abord à adresser nos remerciements les plus sincères à notre promoteur, Monsieur Abdelhamid ELIAS, maître de conférences classe A, pour le temps précieux qu'il nous a consacré, ses encouragements et ses précieux conseils.

Nous remercions M^r R. MOUSSAOUI, Maître de conférences classe A, d'avoir accepté de présider le jury.

M^{me} H. IBOUKHOULAEF, Maître assistante classe A, et M^{lle} D. MEZIANE, Maître de conférences classe A, d'avoir accepté de juger notre travail.

M^{me} ARABIE HOCINE Malika, Attachée de recherche au niveau du centre de recherche nucléaire d'Alger pour nous avoir aidé en nous accordant l'accès à son laboratoire, pour le temps précieux qu'elle nous a consacré, et ses précieux conseils.

Nous remercions vivement tous ceux ou celles qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

DEDICACES

A toi papa, à qui je pense tous les jours, tu me manques et tu seras toujours dans mon cœur. J'ai aimé bien que tu sois là, pour voir devenir réalité tout ce dont tu as rêvé.

A toi maman, aucune dédicace aussi parfaite et douce soit-elle, ne saurait exprimer toute ma reconnaissance et tout l'amour que je tu porte.

A mes très chers sœurs et frères.

A toi FARIDA.

A tous ceux qui me sont chers.

SAID

Table des matières

Introduction générale	1
I. Partie théorique	3
I. 1. Situation oléicole mondiale	3
I. 2. L'oléiculture en Algérie	3
I. 2. 1. L'industrie oléicole en Algérie	4
I. 3. Synthèse de production d'huile d'olives	4
I. 3. 1. Les opérations préliminaires	4
I. 3. 2. Le broyage	5
I. 3. 3. Le malaxage	5
I. 3. 4. la séparation des phases	5
i. Séparation des phases liquides-solides	5
ii. Séparation des phases liquides-liquides	5
I. 4. Procédés d'extraction d'huiles d'olives	5
I. 4. 1. Procédés en discontinu ou système à presse	6
I. 4. 2 Procédés en continu ou système à centrifugation	6
I. 4. 3. Comparaison entre les procédés en discontinu et en continu	6
I. 5. Les sous-produits de l'industrie oléicole en Algérie	7
I. 6. La margine	8
I. 6. 1. Problématique environnementale générée par les margines	8
I. 6. 2. Caractérisation physico-chimique des margines	9
I. 6. 2. 1. Fraction minérale	9
I. 6. 2. 2. Fraction organique	11
a) Les sucres	11
b) Les acides organiques	11
c) Les huiles	11
d) Les composés phénoliques	11

I. 7. Méthodes de séparation de la margine.....	12
I. 7. 1. La filtration.....	12
I. 7. 2. La décantation.....	12
I. 7. 2. 1. Séparation de liquides.....	12
I. 7. 2. 2. Séparation de matières solides.....	12
I. 7. 3. La centrifugation.....	13
I. 7. 4. L'extraction.....	13
I. 7. 4. 1. Extraction Liquide/liquide (L/L).....	13
I. 7. 4. 2. Extraction Liquide/Solide (L/S).....	13
I. 7. 4. 3. Extraction Solide/Liquide (S/L).....	14
I. 8. Méthodes d'analyse de la margine....	14
I. 8. 1. Spectroscopie infrarouge.....	14
I. 8. 2. Spectroscopie UV-Visible.....	15
I. 8. 3. Spectroscopie d'absorption atomique et photométrie de flamme.....	16
I. 8. 4. Méthodes volumétriques.....	17
II. Partie expérimentale.....	18
II. 1. Traitement de la margine.....	18
II. 1.1. Filtration.....	18
II. 1. 2. Décantation.....	19
II. 1. 3. Essais d'extraction par solvant (extraction liquide-liquide).....	20
II. 1. 4. Essais de séparation par adsorption.....	20
II. 2. Méthodes d'analyses.....	21
II. 2. 1. Le pH.....	21
II. 2. 2. La conductivité.....	21
II. 2. 3. La densité.....	21
II. 2. 4. L'indice de réfraction.....	22
II. 2. 5. Les matières en suspension (MES).....	22
II. 2. 6. Les matières volatiles en suspension (MVS).....	22

II. 2. 7. Demande chimique en oxygène (DCO).....	22
1. Préparation de la solution de digestion.....	23
2. Préparation des réactifs acides	23
3. Préparation de la solution d'acide sulfurique 9N.....	23
4. Préparation de la Solution étalon à 1000 mg d'O ₂ /l.....	23
5. Préparation de l'échantillon et des solutions étalons	23
6. Etablissement de la Courbe d'étalonnage de la DCO.....	24
II. 2. 8. La volumétrie.....	24
II. 2. 9. Dosage des composés phénoliques.....	25
II. 2. 10. Spectroscopie d'absorption atomique et photométrie de flamme.....	26
II. 2. 11. Spectroscopie infrarouge.....	27
II. 2. 12. Spectroscopie UV-Visible.....	28
III. Résultats et interprétations.....	30
III. 1. Filtration.....	30
III. 1. 1. Analyse spectroscopique IR de la phase solide.....	30
III. 1. 2. Analyse et caractérisation du filtrat (margine filtrée).....	31
III. 1. 2. 1. Analyse par spectroscopie IR.....	31
III. 1. 2. 2. Analyse par spectroscopie UV-V.....	32
III. 1. 2. 3. Volumétrie.....	34
III. 1. 2. 4. Autres caractéristiques physico-chimiques de la margine.....	35
III. 1. 2. 5. Conclusion.....	36
III. 2. Décantation.....	37
III. 2. 1. Dosage des métaux (alcalins et de transition) et des composés phénoliques dans la phase aqueuse (margine filtrée et décantée).....	38
III. 3. Extraction par solvant.....	40
III. 4. Essais de séparation de la phase organique par adsorption.....	43
Conclusion générale.....	45
Références bibliographiques.....	46

Liste des tableaux et des figures.....	48
Annexes.....	50

TABLE DES MATIERES

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, en raison de l'accroissement démographique, de l'expansion industrielle et du développement de l'agriculture, les cours d'eau ont subi une très forte dégradation due essentiellement aux rejets domestiques et industriels, à l'utilisation des engrais et des pesticides, et aux produits chimiques qui y sont déversés.

Plusieurs études et campagnes d'analyse dans certaines régions ont prouvé que la période située entre la mi-Novembre et la mi-Avril se caractérise par une intensification de la pollution des eaux. Cette période correspond à la saison de la production de l'huile d'olive par les industries oléicoles.

L'industrie oléicole qui produit principalement l'huile d'olive, engendre deux résidus : l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines). Les grignons sont réutilisés en agriculture et en industrie, alors que les margines sont généralement rejetées directement dans la nature.

Les margines sont extrêmement chargées en matières organiques qui exercent une activité polluante trop élevée. Certaines études rapportent qu'un mètre cube de margine provoque une pollution égale à celle de 1500 personnes en un jour [1].

Aussi, les margines constituent un problème écologique prépondérant et un redoutable souci pour les pays producteurs d'huile d'olive.

Dans ce travail, nous avons entrepris une étude préliminaire sur la caractérisation physico-chimique d'une margine prélevée, au cours de la saison 2011-2012, des rejets d'une huilerie moderne, située dans la région de Tadmaït.

Des essais de séparation des phases solides et organiques ont été effectués aussi par quelques procédures.

Ce travail est présenté en trois parties de ce mémoire :

La première partie est une synthèse bibliographique concernant : l'oléiculture, les margines et leurs compositions, les pollutions générées par les margines et les méthodes d'analyse et de séparation appliquées dans cette étude.

La seconde partie concerne les procédures expérimentales appliquées dans le traitement de la margine (méthodes de séparation des phases), et dans la détermination de quelques propriétés physico-chimiques de la margine et des différentes phases séparées

La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION
GENERALE

II. Partie expérimentale

Cette partie est consacrée à la présentation des procédures expérimentales appliquées dans le traitement de la margine (méthodes de séparation) et dans la détermination de quelques propriétés physico-chimiques de la margine et de ses différentes phases.

La margine étudiée est prélevée au cours de la saison 2011-2012, des rejets liquides d'une huilerie d'olive moderne, située dans la région de Tadmaït. Elle est de couleur rougeâtre qui tend vers le noir.

II. 1. Traitement de la margine

Les margines sont constituées essentiellement de l'eau (l'eau végétale et l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration) [6]. Elles sont constituées aussi de deux fractions organiques :

Une fraction insoluble dans la phase aqueuse, constituée essentiellement de pulpes d'olives. Cette fraction représente les matières en suspension et colloïdales [13].

Une fraction soluble dans la phase aqueuse qui est essentiellement composée de sucres, de lipides, des acides organiques et des composés phénoliques [13].

Le traitement de la margine consiste à effectuer des essais de séparation, de ces trois phases, en utilisant trois opérations unitaires successives de séparation, à savoir : la filtration, la décantation et l'extraction (liquide-liquide et solide-liquide) dont les objectifs, les principes et les procédures sont mentionnés dans les paragraphes suivants :

II. 1.1. Filtration

La filtration est une méthode de séparation solide-liquide, utilisée pour séparer la fraction insoluble dans la phase aqueuse de la margine, c.-à-d. : la pulpe d'olive (épidermes, parois cellulaire) et les débris très fins des noyaux.

Les essais de séparation de solide ont été effectués par trois procédures :

La première est une filtration préliminaire, effectuée en utilisant un filtre ordinaire, constitué d'un tissu, permettant de séparer les particules solides de grand diamètre (visible à l'œil nue).

La deuxième en utilisant la centrifugation : par le biais d'une centrifugeuse fonctionnant à une vitesse de 1500 tours/minute, et ce pour la séparation de matières en suspension.

La troisième en utilisant un papier filtre (Medium 102) dans le but de séparer aussi les fractions fines en suspension allant jusqu'à 40 μm de diamètre.

La phase solide séparée est pesée, puis analysée par spectroscopie infrarouge.

La phase aqueuse (filtrat) est analysée par les spectroscopies IR et UV-Visible, par volumétrie. D'autres caractéristiques sont aussi déterminées pour cette phase à savoir : les mesures du pH, de la conductivité, de l'indice de réfraction, de la densité, de la demande chimique en oxygène (DCO) et le dosage des composés phénoliques.

II. 1. 2. Décantation

Cette séparation est effectuée pour séparer la phase organique immiscible à la phase aqueuse de la margine. Elle est réalisée dans des ampoules à décanter de 1 litre.

La phase organique séparée est pesée puis analysée par spectroscopie infrarouge.

La phase aqueuse est soumise aussi à différentes analyses à savoir : le dosage des composés phénoliques, le dosage de certains métaux alcalins (Na et K) par spectroscopie de photométrie de flamme, le dosage de certains métaux de transition (Fe, Zn et Cd) par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), l'analyse par les spectroscopies infrarouge et UV-Visible.

II. 1. 3. Essais d'extraction de la phase organique par solvant (extraction L/L)

L'extraction par solvant est effectuée dans une ampoule à décanter de 100 ml, pesée préalablement avant l'introduction de la margine (20 ml) et du solvant organique (20 ml).

Les essais d'extractions ont été réalisés en utilisant deux solvants : l'hexane et le pentane. La margine utilisée est celle obtenue après décantation de la couche fine de l'huile.

Après agitation et séparation des phases par décantation, la phase organique est soumise à l'évaporation du solvant, pesée et ensuite analysée par spectroscopie infrarouge.

La phase aqueuse est analysée aussi par spectroscopie infrarouge (après le séchage), elle est aussi analysée par la méthode colorimétrique de BOX pour doser les composés phénoliques [18].

II. 1. 4. Essais de séparation par adsorption

L'extraction par adsorption est effectuée en continue sur une colonne (burette de 50 ml) remplie d'adsorbant. L'adsorbant est préalablement lavé à l'eau distillée, séché, pesée et analysé par spectroscopie infrarouge.

La margine utilisée est celle obtenue après décantation de la fine couche de l'huile.

Les essais d'adsorption ont été effectués sur deux types d'adsorbants : la sciure de bois et le sable rouge. Les volumes de la margine et du lit adsorbant sont égaux (10 ml).

La phase liquide a traversé le lit d'adsorbant sous l'effet de la simple force de gravité.

Après la fin de l'opération, l'adsorbant est séché, pesé et analysée par spectroscopie infrarouge.

La phase aqueuse recueillie est analysée par spectroscopie infrarouge (après séchage) et par la méthode colorimétrique de BOX pour doser les composés phénoliques.

II. 2. Méthodes d'analyses

Les caractéristiques déterminées et les procédures d'analyses sont mentionnées dans les paragraphes suivants :

II. 2. 1. Le pH

La mesure du pH de la margine filtrée a été réalisée par un pH-mètre de type HANNA211.

II. 2. 2. La conductivité

La conductivité électrique de la margine filtrée a été mesurée par un conductimètre de type WTW 82362 Weilheim, elle est exprimée en mS/cm.

II. 2. 3. La densité

La mesure de la densité de la margine filtrée est réalisée à température ambiante ($T = 20^{\circ}\text{C}$), en utilisant un pycnomètre de volume $v = 50$ ml. La valeur de la densité est déterminée en effectuant préalablement les pesées suivantes :

1. Pycnomètre rempli de la margine jusqu'au trait de jauge de masse M_m .
2. Pycnomètre rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge de masse M_e .
3. Pycnomètre vide et sec de masse M_v .

La masse de la margine contenu dans le pycnomètre se déduit par différence : $m = M_m - M_v$. De même, nous pouvons exprimer la masse d'eau distillée contenue dans le pycnomètre : $m_e = M_e - M_v$.

L'expression de la densité d'un liquide est :

$$d = \frac{\left(\frac{m}{v}\right)}{\left(\frac{m_e}{v}\right)} = \frac{m}{m_e} = \frac{M_m - M_v}{M_e - M_v}$$

II. 2. 4. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction de la margine filtrée est mesuré à température ambiante ($T = 20^{\circ}\text{C}$).

II. 2. 5. Les matières en suspension (MES)

La procédure consiste à filtrer 25 ml de margine brute, de sécher la phase solide séparée à 105°C pendant 24 heures et de peser la substance solide obtenue [19].

Les matières en suspension (MES) sont déterminées alors par la relation suivante :

$$\text{MES} = \frac{\text{masse de phase solide séchée} \times 1000}{25}$$

Les matières en suspension (MES) sont données en gramme de phase solide séchée par litre de margine. Le papier filtre utilisé est de type (Medium 102) de diamètre de $40 \mu\text{m}$.

II. 2. 6. Les matières volatiles en suspension (MVS)

La procédure consiste à calciner la phase solide, séchée préalablement à 105°C pendant 24 heures, à une température de 550°C pendant 2 heures, et de peser la masse de produit de calcination obtenu.

Les matières volatiles en suspension (MVS) en g/l de margine sont déterminées par la relation :

$$\text{MVS} = \frac{(\text{ms} - \text{mc}) \times 1000}{25}$$

ms : masse de la phase solide séchée à 105°C pendant 2 heures.

mc : masse de la phase calcinée à 550°C pendant 24 heures.

II. 2. 7. Demande chimique en oxygène (DCO)

La détermination de la demande chimique en oxygène est effectuée par la méthode d'oxydation utilisant le dichromate de potassium, elle est réalisée sur

l'échantillon de la margine filtrée et diluée 50 fois. Elle nécessite la préparation préalable des solutions suivantes :

1. Préparation de la solution de digestion

Dissoudre 10.2 g de $K_2Cr_2O_7$, préalablement séché à $105^\circ C$ pendant 2 heures, dans environ 500 ml d'eau distillée, ajouter doucement 167 ml de H_2SO_4 et 3.33 g de $HgSO_4$, agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

2. Préparation des réactifs acides

Ajouter Ag_2SO_4 dans H_2SO_4 concentré à raison de 5.5 g d' Ag_2SO_4 par kg d'acide sulfurique, laisser reposer 1 à 2 jours afin qu' Ag_2SO_4 soit complètement dissous, la solution doit être conservée à l'obscurité.

3. Préparation de la solution d'acide sulfurique 9N

Préparer 100 ml d'une solution de H_2SO_4 9N.

4. Préparation de la Solution étalon à 1000 mg d' O_2/l

Sécher le biphtalate de potassium au four à $120^\circ C$ pendant 2 heures, et laisser refroidir au dessiccateur, Dissoudre 851 mg de biphtalate de potassium dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

5. Préparation de l'échantillon et des solutions étalons

Les solutions étalons et les échantillons sont traités par les mêmes procédures suivantes :

Homogénéiser par agitation les échantillons de la margine filtrée et les solutions étalons. Prélever à l'aide d'une pipette 2.5 ml d'échantillon ou de la solution étalon et l'introduire dans le tube en verre. Ajouter lentement dans chaque tube : 1.5 ml de la solution de digestion, ensuite 3.5 ml de réactif acide, visser fermement le bouchon, mélanger le tout à l'aide d'un agitateur, et porter à reflux dans un four à DCO à une température de $150^\circ C$ pendant 2 heures.

6. Etablissement de la Courbe d'étalonnage de la DCO

A partir de la solution étalon de 1000 mg d'O₂ /l, préparer dans des fioles jaugées de 100 ml, une série de solutions aux concentrations suivantes : 100, 150, 200, 250, 300, et 350 mg d'O₂/l, Ajouter 0.5 ml de H₂SO₄ 9N dans chaque fiole et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée, déterminer la DCO de chaque solution étalon préparée, et établir la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance à $\lambda = 600$ nm en fonction de la concentration en O₂.

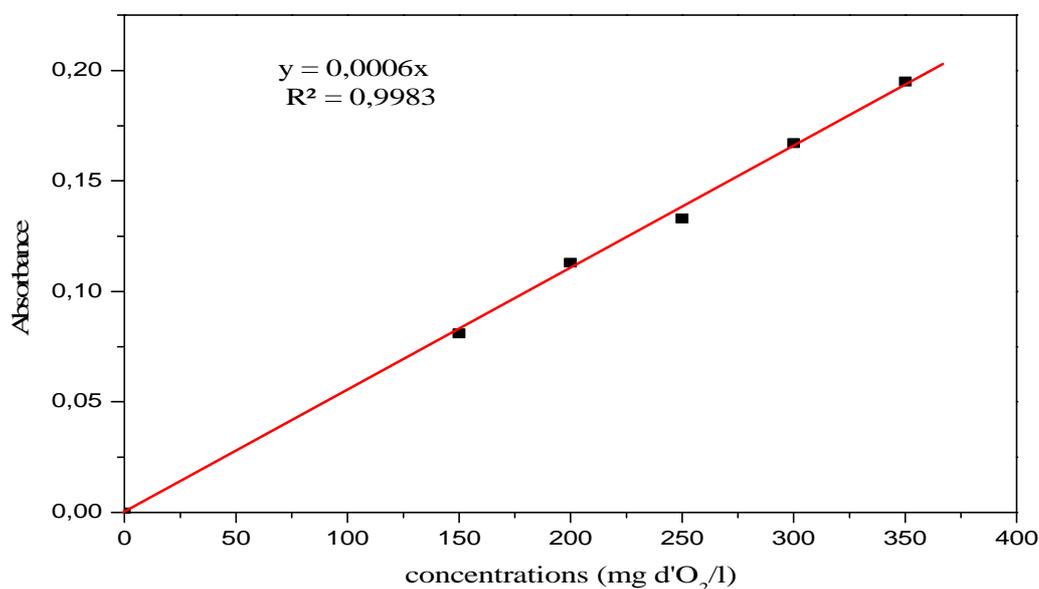


Figure II. 1. Courbe d'étalonnage de la DCO

La demande chimique en oxygène (DCO) correspond à l'échantillon de la margine filtrée est déterminée à partir de la droite $A = f(c)$, par mesure de l'absorbance.

II. 2. 8. La volumétrie

La procédure de dosage de la margine filtrée par volumétrie, consiste à titrer un échantillon de 20 ml de la margine filtrée par une solution de soude à 0,01 N, sous agitation, et de relever les valeurs du pH au cours de titrage.

II. 2. 9. Dosage des composés phénoliques

Le dosage des composés phénolique dans les margines a été effectué par spectroscopie UV-Visible, en suivant la méthode colorimétrique de BOX 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 phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) et phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) du réactif de Folin-Ciocalteau en un mélange bleu d'oxydes de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). L'intensité de la coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans les margines.

Une courbe d'étalonnage doit être préalablement établie en analysant par spectrophotométrie UV-Visible les solutions d'acide gallique, pris comme composé phénolique de référence. Cette courbe présente l'absorbance à 750 nm en fonction de la concentration en acide gallique, à différentes concentrations.

Ainsi, une solution mère standard de l'acide gallique est préparée en dissolvant 0,2 g de cet acide dans 500 ml d'eau distillée. Dans des fioles jaugées, à partir de la solution mère initiale, On prépare plusieurs solutions diluées de concentrations: 0, 0,05, 0,1, 0,2 et 0,3 g/l.

A 0.5 ml de chacune de ces solutions diluées, on ajoute 10 ml d'eau distillée puis 0,5 ml de réactif de Folin - Ciocalteau. Après deux minutes, on additionne à ce mélange, 1 ml d'une solution saturée de Na_2CO_3 .

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

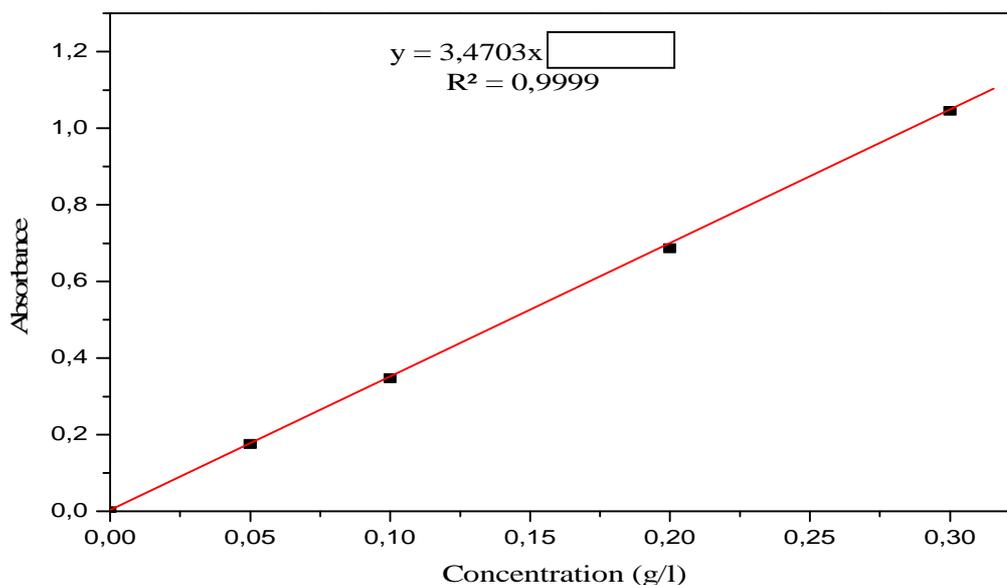


Figure II. 2. Courbe d'étalonnage des composés phénoliques

Cette courbe d'étalonnage, va servir dans la suite de ce travail pour le dosage des composés phénoliques dans les différentes phases.

II. 2. 10. Spectroscopie d'absorption atomique et photométrie de flamme

Le dosage des métaux alcalins, notamment le sodium et le potassium est effectué par photométrie de flamme dans les conditions opérationnelles suivantes :

La pression à l'entrée est comprise entre (0,0025 à 0,0037 Kg/cm²).

Tableau II. 1. Conditions opérationnelles pour la photométrie de flamme

Elément	Na	K
Langueur d'onde d'absorption (nm)	589	766
Type de flamme	Aire/butane	Aire/butane
Concentration (ppm)	0-6	0-6

Le dosage des métaux de transition (Cd, Fe, Zn) est effectué par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) dans les conditions opérationnelles suivantes :

Tableau II. 2. Conditions opérationnelles pour la spectroscopie d'absorption atomique

Elément	Cd	Fe	Zn
Longueur d'onde d'absorption (nm)	228,8	213,9	248,3
Courant de la lampe (mA)	3	5	7
Type de flamme	Aire/Acétylène	Aire/Acétylène	Aire/Acétylène
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	0-0,8	0-0,8	0-0,8

II. 2. 11. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de Fourier modèle SHIMADZU fonctionnant dans un domaine de nombre d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les échantillons analysés sont à l'état solide sous forme de pastilles fines, préparées en mélangeant 95% massique de KBr et 5% de l'échantillon, préalablement broyé et séché. Les pastilles sont obtenues par pression à 10 torr/cm^2 pendant deux minutes.

Les constituants des phases aqueuses (margine) sont analysés sous forme solide après évaporation de l'eau par séchage.

II. 2. 12. Spectroscopie UV-Visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre SHIMA DZU modèle 14200 piloté par un ordinateur et fonctionnant dans un domaine de longueurs d'onde allant de 190 à 900 nm. Des cuves en quartz, de 1 cm de trajet optique, sont utilisées dans l'ensemble des analyses effectuées dans ce travail.

Les échantillons de la margine sont dilués 30 fois. En utilisant l'eau distillée comme solvant de référence.

Les échantillons des phases organiques sont analysés dans des solvants organiques tel que : l'hexane, le pentane (solvants de références).

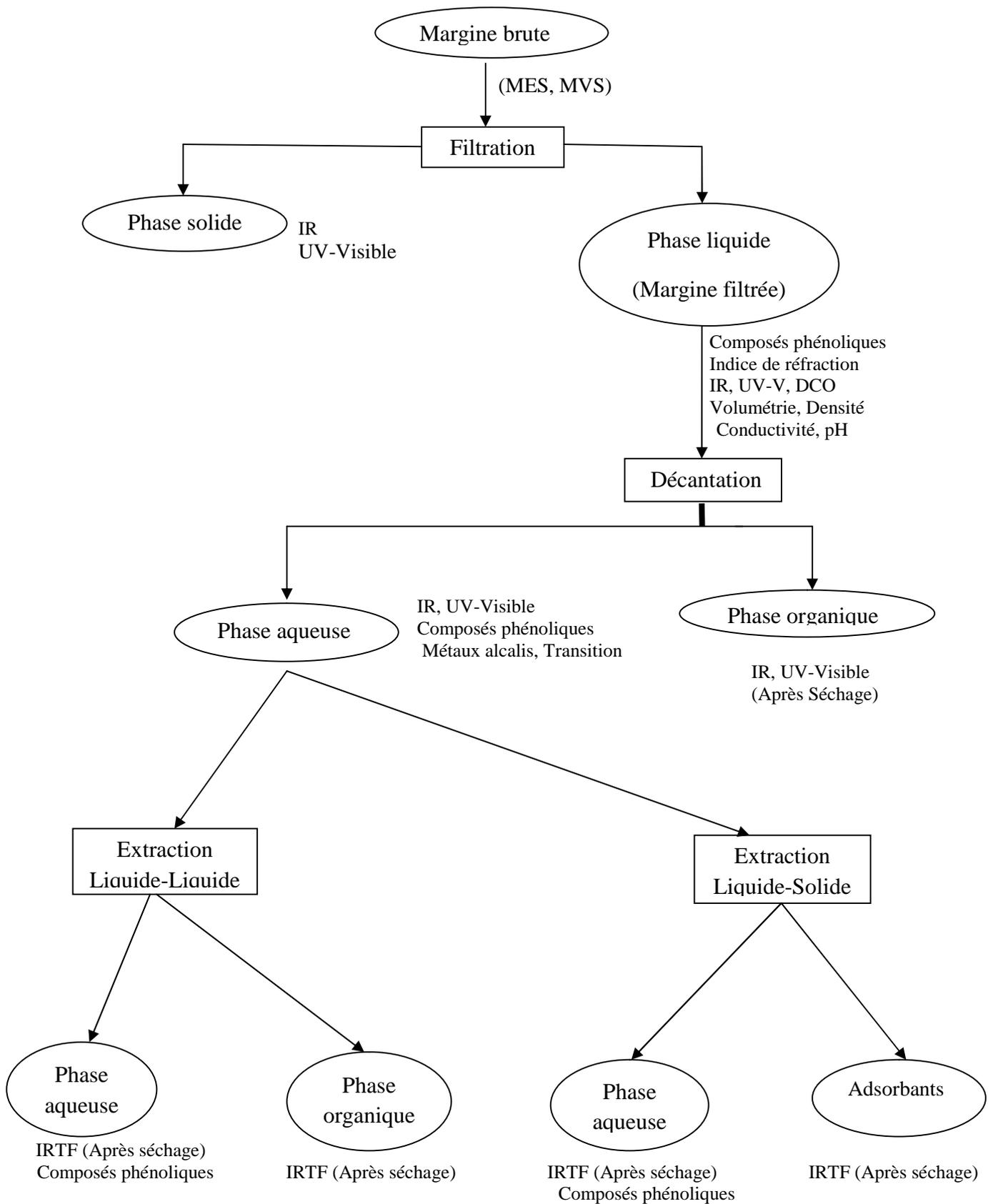


Figure II. 3. Schéma des différentes étapes de traitement de la margine

***RESULTATS ET
INTERPRETATIO***

III. Résultats et interprétations

Dans cette partie, nous allons exposer et interpréter les résultats des différentes analyses effectuées.

III. 1. Filtration

Les essais effectués par la filtration ordinaire, avec le tissu, n'ont permis que la séparation de la fraction solide précipitée et visible. Les essais effectués par une centrifugation, n'ont pas permis de séparer la totalité de la phase solide en suspension, cela est dû probablement à l'insuffisance de la vitesse de centrifugation.

Seuls les essais de filtration, effectués par le papier filtre, ont permis de séparer les fractions fines de solide en suspension, dont les diamètres pouvant aller jusqu'à 40 μm . La margine obtenue dans ce cas est limpide.

La proportion de la phase solide séchée par rapport à la margine est de 8,68 g/l (MES).

III. 1. 1. Analyse spectroscopique IR de la phase solide

La phase solide, constituée de la pulpe d'olive, est analysée par spectroscopie IR. Le spectre IR obtenu révèle bien la nature organique de cette phase (figure III. 1.).

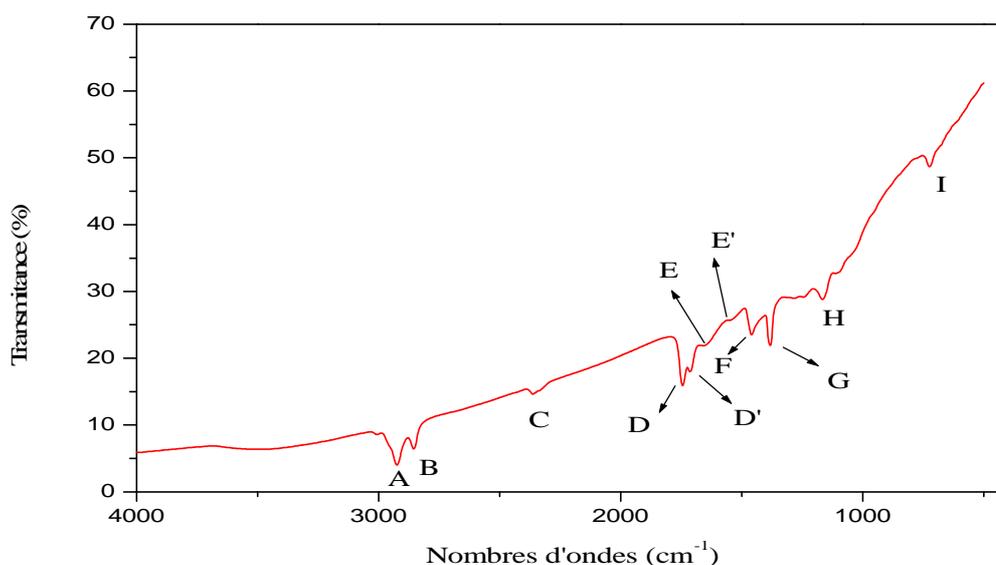


Figure III. 1. Spectre IR de la phase solide séparée par filtration

A et **B** ($2924 - 2854 \text{ cm}^{-1}$) : al. sy et asy. C-H (CH_2, CH_3) ; **C** (2364 cm^{-1}) : al. C=O (CO_2) ; **D** et **D'** ($1743 - 1717 \text{ cm}^{-1}$) : al. C=O ; **E** et **E'** ($1653 - 1580 \text{ cm}^{-1}$) : al. C=C ; **F** et **G** ($1459 - 1382 \text{ cm}^{-1}$) : déf. dans le plans de C-H (CH_2, CH_3) ; **H** (1166 cm^{-1}) : al. C-O ; **I** (724 cm^{-1}) : déf. hors de plan C-H (aromatique).

al : allongement ; sy : symétrique ; asy : asymétrique ; déf : déformation.

En effet, on retrouve bien des bandes dans les domaines correspondant aux vibrations des liaisons dans les groupements CH_2 , CH_3 , C=O, C-H et C=C (aromatique). Ces liaisons Constituent les composés de la pulpe d'olive.

III. 1. 2. Analyse et caractérisation du filtrat (margine filtrée)

La margine filtrée est caractérisée par les spectroscopies IR et UV-Visible, et différentes caractéristiques physico-chimiques de cette phase sont aussi déterminées.

III. 1. 2. 1. Analyse par spectroscopie IR

Le spectre de la margine filtrée, et séchée est représenté dans la figure III. 2 ci-après :

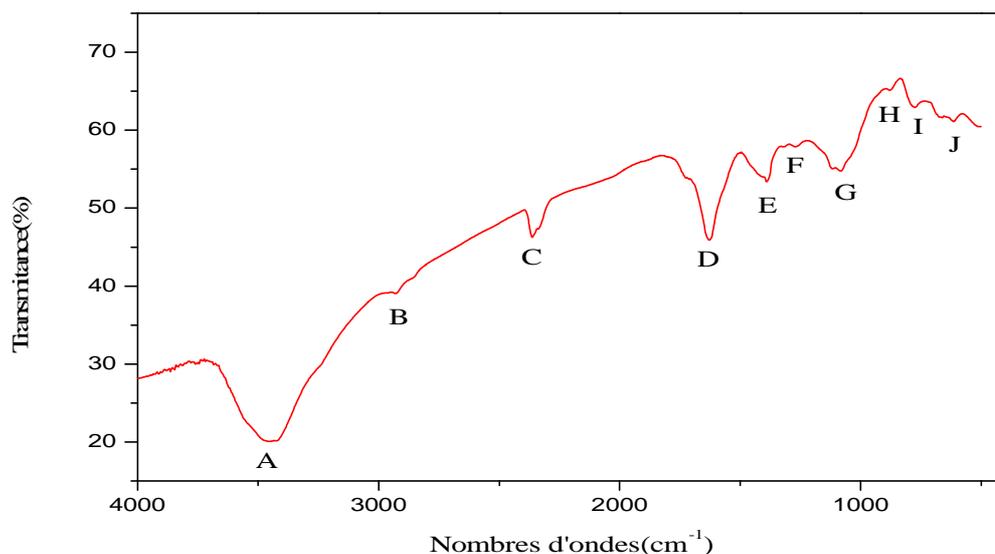


Figure III. 2. Spectre IR de la phase aqueuse (séchée) séparée par filtration

A (3443 cm^{-1}) : al. OH ; **B** ($2922 - 2800\text{ cm}^{-1}$) al. C-H (CH_2 , CH_3), **C** (2357 cm^{-1}) : al. C=O (CO_2) ; **D** (1633 cm^{-1}) : al. C=O ; **E** (1382 cm^{-1}) : déf. dans le plans de C-H (CH_3) ; **F** (1271 cm^{-1}) : al. de C-O ; **H, I et J** ($750 - 875\text{ cm}^{-1}$) : déf. hors de plan C-H (aromatique).

Les bandes de ce spectre apparaissent dans les domaines de vibration des liaisons caractérisant la molécule d'eau, mais aussi celle des molécules organiques composant les margines, comme les composés phénoliques (acides et alcools phénoliques), les acides organiques et autres.

III. 1. 2. 2. Analyse par spectroscopie UV-V

Le spectre UV-Visible de la margine filtrée et diluée est représenté dans la figure III. 3 ci-après :

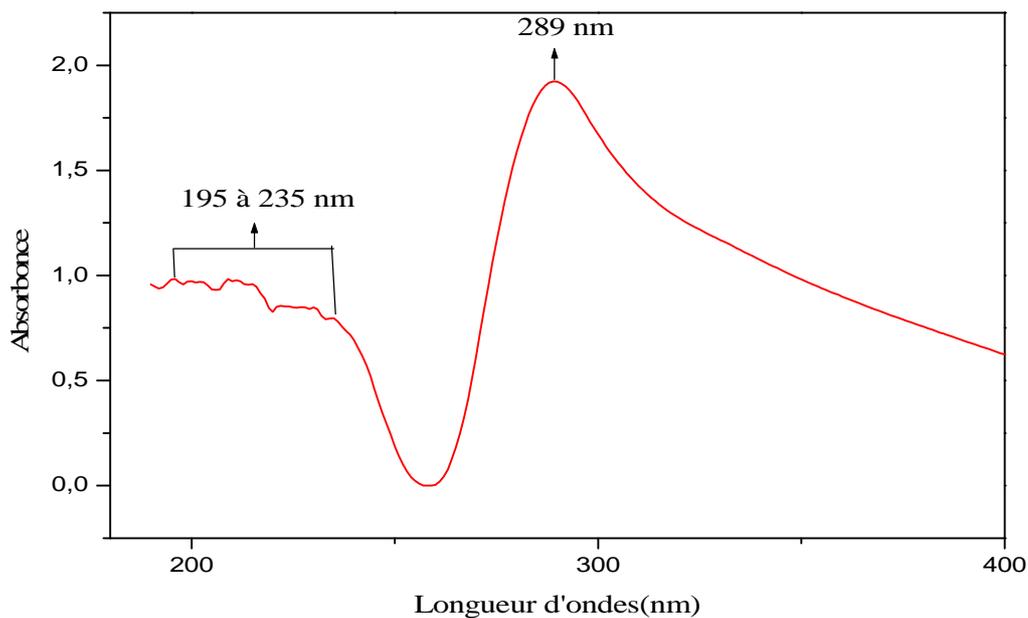


Figure III. 3. Spectre UV-V de la margine filtrée

Ce spectre révèle plusieurs bandes qu'apparaissent entre 195 et 235 nm, correspondant probablement aux transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ (isolée) des molécules insaturées et contenant des hétéroatomes (O, N,...). Une autre bande importante, apparaît à 289 nm, relative aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ (conjuguée). Ces bandes de transition sont caractéristiques des composés constituant la margine, comme les acides et les alcools phénoliques, les acides organiques divers.

III. 1. 2. 3. Volumétrie

La courbe de titrage de la margine filtrée par une solution de soude 0,01 N, est représentée dans la figure III. 4 ci-dessous :

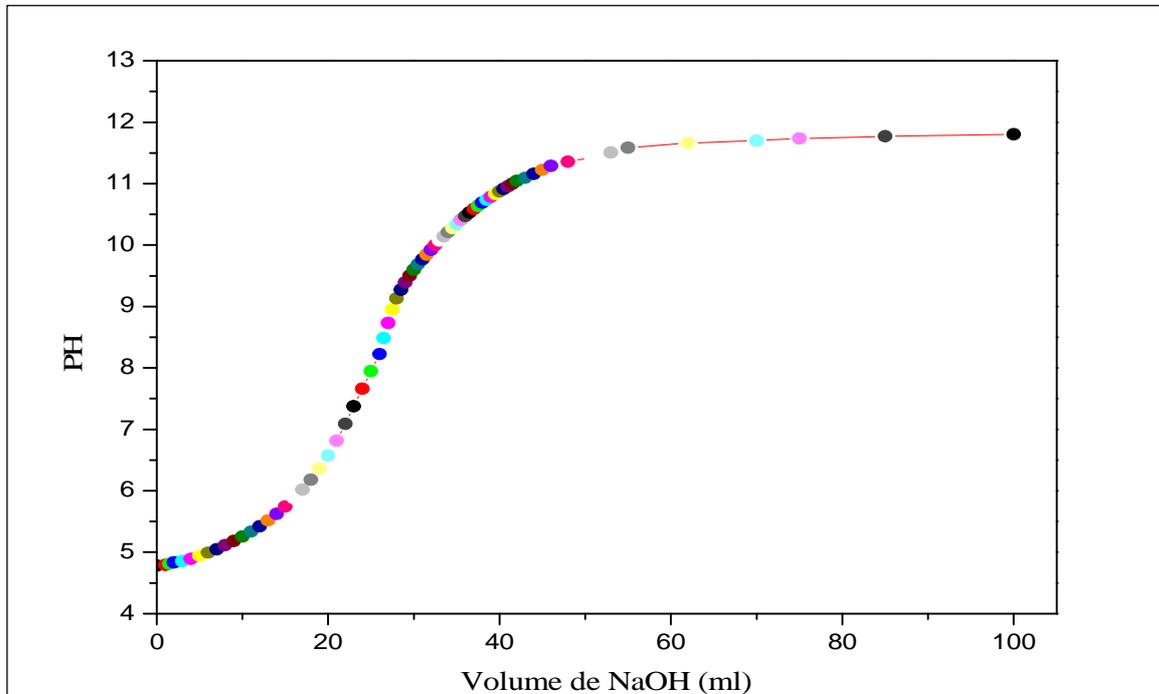


Figure III. 4. Courbe de titrage de la margine filtrée par la soude

Cette courbe montre que la margine de nature acide, et ça en raison des acides organiques qu'elle contient, comme les acides phénoliques et les acides gras.

Le nombre d'équivalents d'acide par litre de margine est calculé par la relation :

$$N_e = ([NaOH] \cdot V_{NaOH} \cdot 1000) / V_{margine}$$

Tel que :

N_e : nombre d'équivalents d'acide par litre de margine

[NaOH] : concentration de soude (0,01 N)

V_{NaOH} : volume de soude versé en ml (26,44 ml)

$V_{margine}$: volume de la margine titré (20 ml)

$N_e = 13,22 \text{ eqg/l}$

III. 1. 2. 4. Autres caractéristiques physico-chimiques de la margine

D'autres caractéristiques physico-chimiques sont aussi déterminées. Elles sont rassemblées dans le tableau III. 1 ci-dessous :

Tableau III. 1. caractéristiques physico-chimiques de la margine filtrée

Caractéristiques	Valeurs
pH	4,74
Conductivité (mS/cm)	24
Densité à 20°C	1,0063
Indice de réfraction	1,372
*MES (g/l)	8,68
*MVS (g/l)	2,48
DCO (g d'O ₂ /l)	15,64
Proportion en composés phénoliques (g/l)	7,6

* : les MES et les MVS sont déterminées pour la margine brute

La valeur du pH indique que la margine est de nature acide. Celle de la conductivité électrique, supérieure à celle de l'eau (8-15 mS/cm), indique la présence d'espèces ioniques (sels métalliques, ions organiques, ...) [11].

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

Les valeurs des MES et des MVS sont de l'ordre de celles reportées par d'autres études sur les margines industrielles (MES : 5-14 g/l ; MVS : 2-6 g/l) [12].

La demande chimique en oxygène (DCO) montre que la valeur de la DCO est de 15,64 g d'O₂/l de margine, celles rapportées par certaines études, sont comprises entre [20 - 200 g d'O₂/l de margine] [6].

Les proportions en composés phénoliques sont assez élevées, mais proche des valeurs mentionnées dans la littérature (5-9 g/l et elle peut dépasser les 9 g/l) [15].

III. 1. 2. 5. Conclusion

La séparation de la quasi-totalité de la phase solide, peut s'effectuer par un choix adéquat d'un filtre en papier de faible diamètre de pores ou par une centrifugation, mais avec une vitesse de centrifugation suffisante.

La margine filtrée est de nature acide, elle contient divers constituants en composés organiques, elle contient aussi des proportions comportent de matières en suspensions et en composés phénoliques.

La phase solide séparée est de nature organique (pulpes d'olive).

III. 2. Décantation :

La margine filtrée après quelques jours, présente une seconde phase (suspension) en petite proportion. Cette phase est séparée par décantation. Sa concentration est approximativement de 1 g/l (0,1% massique). Le spectre IR de cette phase est présenté dans la figure III. 5 ci-dessous :

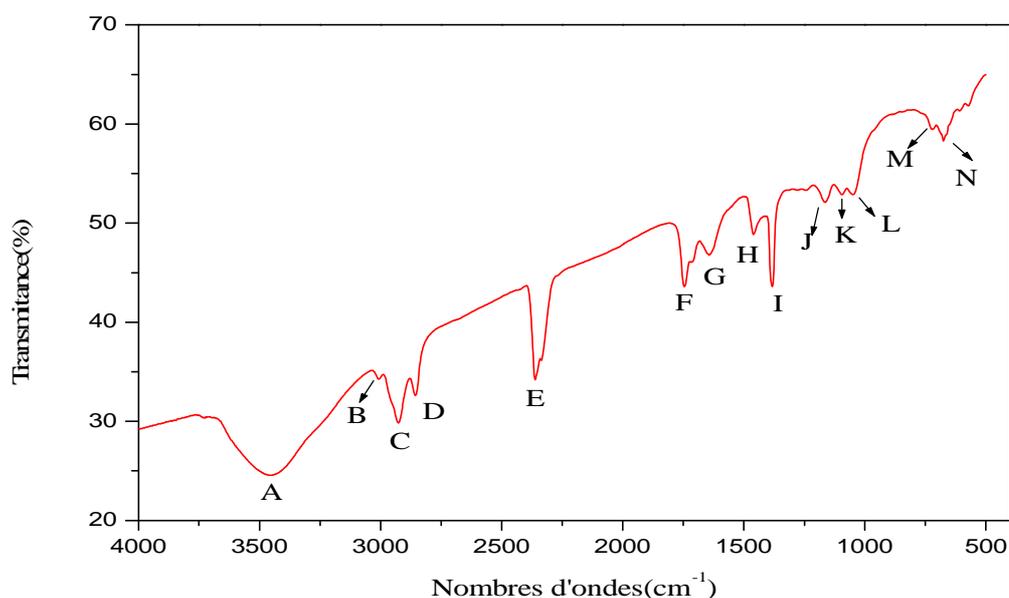


Figure III. 5. Spectre IR de la phase organique séparée par décantation

A (3457 cm^{-1}) : al. OH ; **B** (3009 cm^{-1}) : al. C-H des alcènes et des composés aromatiques ; **C** et **D** (2925 et 2860 cm^{-1}) : al. sy et asy C-H (CH_2 , CH_3) ; **E** (2361 cm^{-1}) : al. C=O (CO_2) ; **F** (1739 cm^{-1}) : al. C=O ; **G** (1650 cm^{-1}) : al. C=C ; **H** (1457 cm^{-1}) : déf. dans le plans C-H ; **I** (1387 cm^{-1}) : déf. dans le plans C-H (CH_3) ; **J**, **K** et **L** (1166 , 1101 et 1049 cm^{-1}) : al. C-O ; **M** et **N** (672 et 635 cm^{-1}) : déf. hors de plan C-H (aromatique).

D'après le spectre IR, cette phase est de nature organique et elle est constituée des composants de l'huile entraînés dans la phase aqueuse, lors des opérations d'extraction de l'huile.

En effet les bandes de vibrations peuvent correspondre aux liaisons C=O et C-O des esters des acides gras. Les liaisons C=C, C-O et C-H se retrouvent aussi dans les composés aromatiques (composés phénoliques). Les groupements CH₂ et CH₃ caractérisent aussi les acides organiques divers.

III. 2. 1. Dosage des métaux (alcalins et de transition) et des composés phénoliques dans la phase aqueuse (margine filtrée et décantée)

Les métaux alcalins (Na et K) et les métaux de transitions (Fe et Zn) sont les plus prépondérants dans les margines en générale. Ils sont dosés par photométrie de flamme pour les métaux alcalins et par spectroscopie d'absorption atomique pour les autres.

Le Cadmium qui est aussi un élément de transition, connu par sa faible proportion dans les margines est dosé aussi par spectroscopie d'absorption atomique.

Les droites d'étalonnages de ces espèces sont présentées dans les figures III. 6 et III. 7 ci-dessous :

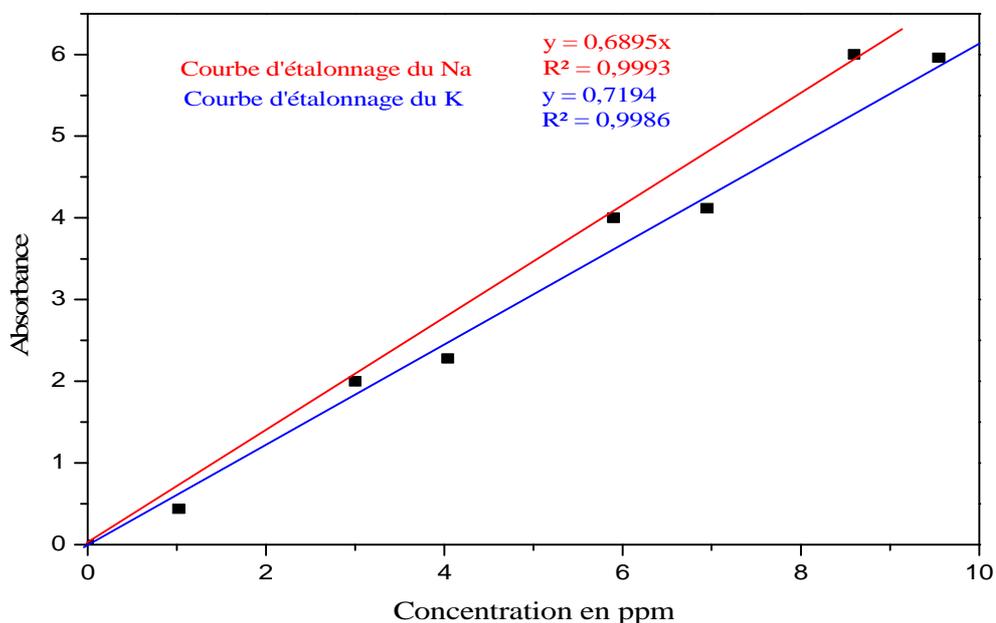


Figure III. 6. Courbes d'étalonnage des métaux alcalins (Na et K)

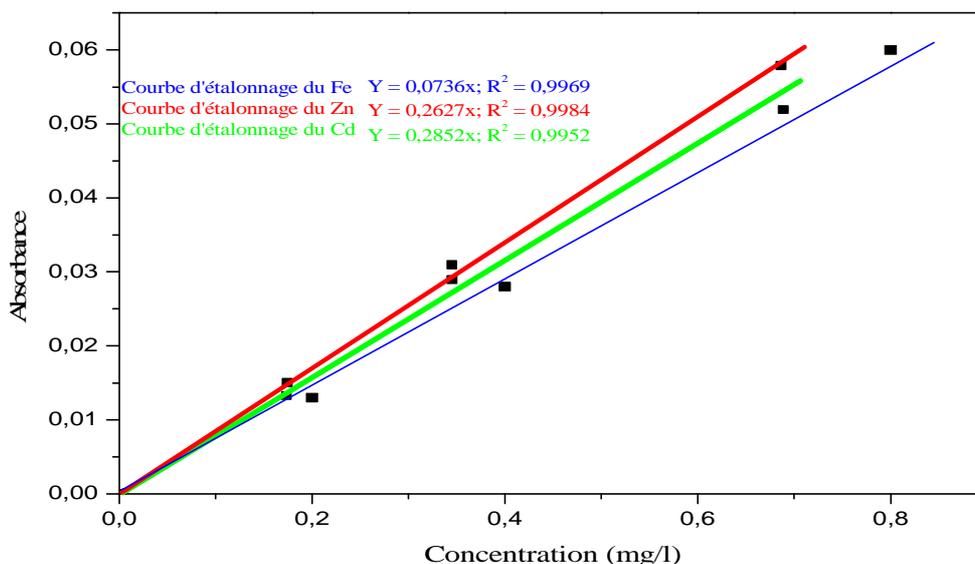


Figure III. 7. Courbes d'étalonnage des métaux de transitions (Fe, Zn et Cd)

Les concentrations des métaux dosés d'après les droites III. 6 et III. 7, sont données dans le tableau III. 2 ci-dessous :

Tableau III. 2. Concentrations des métaux dans la margine

Espèces	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Fe (mg/l)	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)
Valeurs expérimentales	60,68	525,4	276	400	ND
Valeurs littéraires*	5370,9	15295,5	103,4	10,0	0,83

* : valeurs tirées de la référence [13].

Dans cette margine, les concentrations en métaux alcalins sont nettement moins élevées que celles rapportées dans la littérature, mais celles des métaux de transitions est plus élevées. Le Cadmium n'est pas détecté dans le cas de la margine analysée.

Cette différence est due au fait que les concentrations dans les margines peuvent varier dans un large domaine de valeurs en fonction des procédés d'extractions d'huile appliqués.

Par ailleurs, la concentration des composés phénoliques dans la margine, après décantation de la margine filtrée a diminué de 7,6 à 7,08 g/l suite au transfert d'une fraction de ces composés vers la phase organique supprimée.

III. 3. Extraction par solvant

Les essais d'extraction par solvant ont été effectués en utilisant le pentane et l'hexane comme solvant.

Les proportions de la phase organique, récupérée après évaporation du solvant, sont de 0,25 g/l et 0,36 g/l de margine respectivement pour le pentane et l'hexane.

Dans le cas de pentane et de l'hexane, la quantité de la phase organique transférée de la margine est plus importante quand l'hexane est utilisé comme solvant. Les constituants de la margine semblent avoir plus d'affinités pour les solvants lourds.

Les spectres IR de ces phases organiques sont similaires à ceux obtenus par la phase organique séparée par décantation, le spectre IR de la phase organique séparée par le pentane et celui de la phase organique séparée par l'hexane, sont superposés dans la figure III. 8 ci-après :

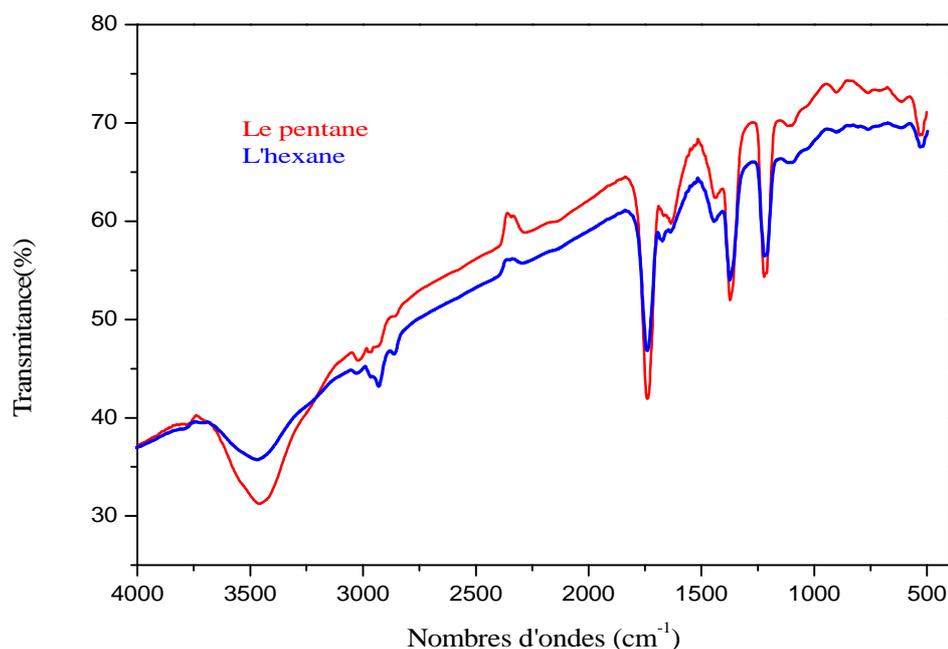


Figure III. 8. Spectre IR de la phase organique séparée par extraction par solvant

Ces bandes correspondent aux vibrations des liaisons caractéristiques (C=O, C=C, C-H, O-H) des constituants organiques solubles dans les margines (composés phénoliques, sucres, acides organiques) et dont l'interprétation est identique à celle des spectres des figures III. 2 et III. 5.

Les phases aqueuses semblent contenir des fractions de ces mêmes composés organiques. En effet, les spectres IR des constituants de la phase aqueuse, après séchage, révèlent les mêmes bandes de vibration.

Le spectre IR de la phase aqueuse séparée par le pentane et celui de la phase aqueuse séparée par l'hexane, sont superposés dans la figure III. 9 ci-après :

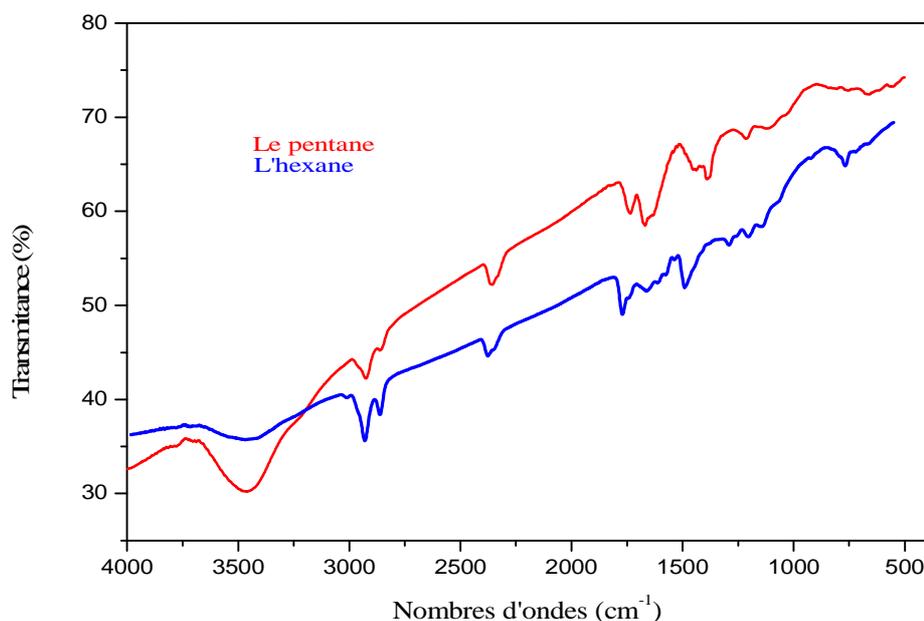


Figure III. 9. Spectre IR de la phase aqueuse (séchée) séparée par extraction par solvant

Ces bandes correspondent aux vibrations des liaisons caractéristiques, (C=O, C=C, C-H, O-H) des constituants organiques solubles dans les margines (composés phénoliques, sucres, acides organiques) et dont l'interprétation est identique à celle des spectres des figures III. 2, III. 5, III. 8 et III. 9.

Cela montre que l'extraction par solvant permet une séparation partielle des constituants organiques des margines. A titre d'exemple, la concentration des composés phénoliques, restant dans la marge après extraction par solvant, est de 6,78 g/l alors qu'elle était de 7,6 g/l dans la marge filtrée et de 7,08 g/l dans la marge filtrée et décantée.

III. 4. Essais de séparation de la phase organique par adsorption

Les essais de séparation de la phase organique par adsorption ont été effectués en utilisant deux types d'adsorbants : le sable rouge et la sciure de bois.

Les proportions de la phase organique séparée est de 0,31 et 0,38 g/l de la margine respectivement, en utilisant le sable et la sciure comme adsorbant.

Le pouvoir d'adsorption, dans les conditions des expériences effectuées, semble être comparable pour les deux adsorbants utilisés.

La margine après adsorption est séchée puis analysée par spectroscopie infrarouge.

Les spectres obtenus correspondant aux bandes de vibration des liaisons caractéristiques des molécules habituellement présentes dans les margines (Figure III. 2, 5, 8 et 9). Car ce sont les mêmes bandes observées dans la figure III. 10 ci-dessous :

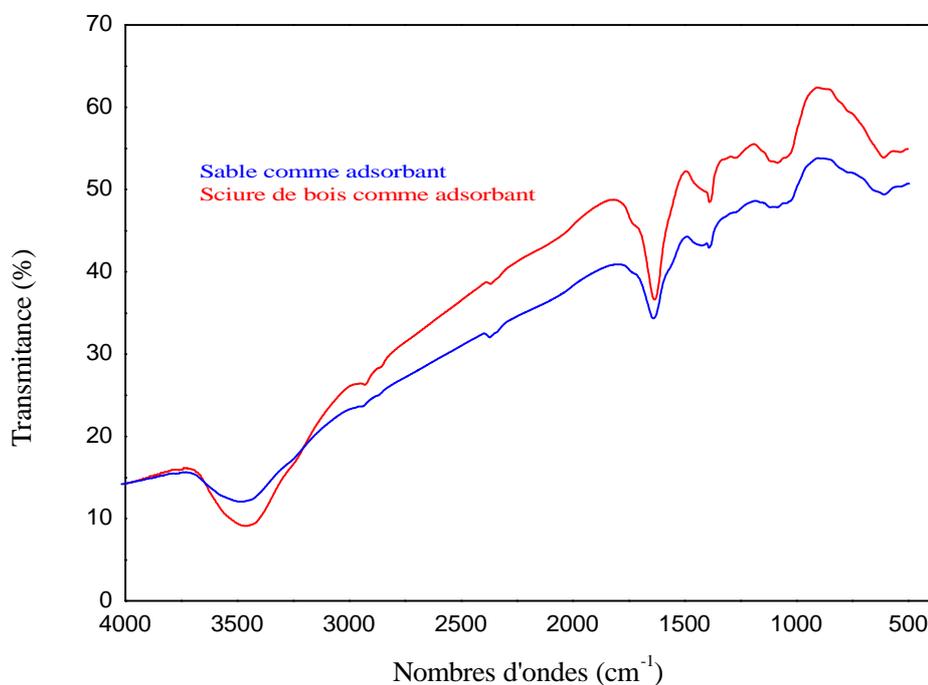


Figure III. 10. Spectre IR de la phase aqueuse (séchée) séparée par extraction par adsorbant

Les proportions des composés phénoliques, dans la margine après adsorption, sont de 6,6 g/l et 6,4 g/l de margine, respectivement dans le cas du sable et de la sciure de bois.

Les composés phénoliques sont mieux séparés par adsorption que par extraction par solvant apolaire.

TABLE DES MATIERES

DEDICACES

A toi papa, à qui je pense tous les jours, tu me manques et tu seras toujours dans mon cœur. J'ai aimé bien que tu sois là, pour voir devenir réalité tout ce dont tu as rêvé.

A toi maman, aucune dédicace aussi parfaite et douce soit-elle, ne saurait exprimer toute ma reconnaissance et tout l'amour que je tu porte.

A mes très chers sœurs et frères.

A toi FARIDA.

A tous ceux qui me sont chers.

SAID

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, en raison de l'accroissement démographique, de l'expansion industrielle et du développement de l'agriculture, les cours d'eau ont subi une très forte dégradation due essentiellement aux rejets domestiques et industriels, à l'utilisation des engrais et des pesticides, et aux produits chimiques qui y sont déversés.

Plusieurs études et campagnes d'analyse dans certaines régions ont prouvé que la période située entre la mi-Novembre et la mi-Avril se caractérise par une intensification de la pollution des eaux. Cette période correspond à la saison de la production de l'huile d'olive par les industries oléicoles.

L'industrie oléicole qui produit principalement l'huile d'olive, engendre deux résidus : l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines). Les grignons sont réutilisés en agriculture et en industrie, alors que les margines sont généralement rejetées directement dans la nature.

Les margines sont extrêmement chargées en matières organiques qui exercent une activité polluante trop élevée. Certaines études rapportent qu'un mètre cube de margine provoque une pollution égale à celle de 1500 personnes en un jour [1].

Aussi, les margines constituent un problème écologique prépondérant et un redoutable souci pour les pays producteurs d'huile d'olive.

Dans ce travail, nous avons entrepris une étude préliminaire sur la caractérisation physico-chimique d'une margine prélevée, au cours de la saison 2011-2012, des rejets d'une huilerie moderne, située dans la région de Tadmaït.

Des essais de séparation des phases solides et organiques ont été effectués aussi par quelques procédures.

Ce travail est présenté en trois parties de ce mémoire :

La première partie est une synthèse bibliographique concernant : l'oléiculture, les margines et leurs compositions, les pollutions générées par les margines et les méthodes d'analyse et de séparation appliquées dans cette étude.

La seconde partie concerne les procédures expérimentales appliquées dans le traitement de la margine (méthodes de séparation des phases), et dans la détermination de quelques propriétés physico-chimiques de la margine et des différentes phases séparées

La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION
GENERALE

PARTIE THEORIQUE

II. Partie expérimentale

Cette partie est consacrée à la présentation des procédures expérimentales appliquées dans le traitement de la margine (méthodes de séparation) et dans la détermination de quelques propriétés physico-chimiques de la margine et de ses différentes phases.

La margine étudiée est prélevée au cours de la saison 2011-2012, des rejets liquides d'une huilerie d'olive moderne, située dans la région de Tadmaït. Elle est de couleur rougeâtre qui tend vers le noir.

II. 1. Traitement de la margine

Les margines sont constituées essentiellement de l'eau (l'eau végétale et l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration) [6]. Elles sont constituées aussi de deux fractions organiques :

Une fraction insoluble dans la phase aqueuse, constituée essentiellement de pulpes d'olives. Cette fraction représente les matières en suspension et colloïdales [13].

Une fraction soluble dans la phase aqueuse qui est essentiellement composée de sucres, de lipides, des acides organiques et des composés phénoliques [13].

Le traitement de la margine consiste à effectuer des essais de séparation, de ces trois phases, en utilisant trois opérations unitaires successives de séparation, à savoir : la filtration, la décantation et l'extraction (liquide-liquide et solide-liquide) dont les objectifs, les principes et les procédures sont mentionnés dans les paragraphes suivants :

II. 1.1. Filtration

La filtration est une méthode de séparation solide-liquide, utilisée pour séparer la fraction insoluble dans la phase aqueuse de la margine, c.-à-d. : la pulpe d'olive (épidermes, parois cellulaire) et les débris très fins des noyaux.

Les essais de séparation de solide ont été effectués par trois procédures :

La première est une filtration préliminaire, effectuée en utilisant un filtre ordinaire, constitué d'un tissu, permettant de séparer les particules solides de grand diamètre (visible à l'œil nue).

La deuxième en utilisant la centrifugation : par le biais d'une centrifugeuse fonctionnant à une vitesse de 1500 tours/minute, et ce pour la séparation de matières en suspension.

La troisième en utilisant un papier filtre (Medium 102) dans le but de séparer aussi les fractions fines en suspension allant jusqu'à 40 μm de diamètre.

La phase solide séparée est pesée, puis analysée par spectroscopie infrarouge.

La phase aqueuse (filtrat) est analysée par les spectroscopies IR et UV-Visible, par volumétrie. D'autres caractéristiques sont aussi déterminées pour cette phase à savoir : les mesures du pH, de la conductivité, de l'indice de réfraction, de la densité, de la demande chimique en oxygène (DCO) et le dosage des composés phénoliques.

II. 1. 2. Décantation

Cette séparation est effectuée pour séparer la phase organique immiscible à la phase aqueuse de la margine. Elle est réalisée dans des ampoules à décanter de 1 litre.

La phase organique séparée est pesée puis analysée par spectroscopie infrarouge.

La phase aqueuse est soumise aussi à différentes analyses à savoir : le dosage des composés phénoliques, le dosage de certains métaux alcalins (Na et K) par spectroscopie de photométrie de flamme, le dosage de certains métaux de transition (Fe, Zn et Cd) par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), l'analyse par les spectroscopies infrarouge et UV-Visible.

II. 1. 3. Essais d'extraction de la phase organique par solvant (extraction L/L)

L'extraction par solvant est effectuée dans une ampoule à décanter de 100 ml, pesée préalablement avant l'introduction de la margine (20 ml) et du solvant organique (20 ml).

Les essais d'extractions ont été réalisés en utilisant deux solvants : l'hexane et le pentane. La margine utilisée est celle obtenue après décantation de la couche fine de l'huile.

Après agitation et séparation des phases par décantation, la phase organique est soumise à l'évaporation du solvant, pesée et ensuite analysée par spectroscopie infrarouge.

La phase aqueuse est analysée aussi par spectroscopie infrarouge (après le séchage), elle est aussi analysée par la méthode colorimétrique de BOX pour doser les composés phénoliques [18].

II. 1. 4. Essais de séparation par adsorption

L'extraction par adsorption est effectuée en continue sur une colonne (burette de 50 ml) remplie d'adsorbant. L'adsorbant est préalablement lavé à l'eau distillée, séché, pesée et analysé par spectroscopie infrarouge.

La margine utilisée est celle obtenue après décantation de la fine couche de l'huile.

Les essais d'adsorption ont été effectués sur deux types d'adsorbants : la sciure de bois et le sable rouge. Les volumes de la margine et du lit adsorbant sont égaux (10 ml).

La phase liquide a traversé le lit d'adsorbant sous l'effet de la simple force de gravité.

Après la fin de l'opération, l'adsorbant est séché, pesé et analysée par spectroscopie infrarouge.

La phase aqueuse recueillie est analysée par spectroscopie infrarouge (après séchage) et par la méthode colorimétrique de BOX pour doser les composés phénoliques.

II. 2. Méthodes d'analyses

Les caractéristiques déterminées et les procédures d'analyses sont mentionnées dans les paragraphes suivants :

II. 2. 1. Le pH

La mesure du pH de la margine filtrée a été réalisée par un pH-mètre de type HANNA211.

II. 2. 2. La conductivité

La conductivité électrique de la margine filtrée a été mesurée par un conductimètre de type WTW 82362 Weilheim, elle est exprimée en mS/cm.

II. 2. 3. La densité

La mesure de la densité de la margine filtrée est réalisée à température ambiante ($T = 20^{\circ}\text{C}$), en utilisant un pycnomètre de volume $v = 50$ ml. La valeur de la densité est déterminée en effectuant préalablement les pesées suivantes :

1. Pycnomètre rempli de la margine jusqu'au trait de jauge de masse M_m .
2. Pycnomètre rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge de masse M_e .
3. Pycnomètre vide et sec de masse M_v .

La masse de la margine contenu dans le pycnomètre se déduit par différence : $m = M_m - M_v$. De même, nous pouvons exprimer la masse d'eau distillée contenue dans le pycnomètre : $m_e = M_e - M_v$.

L'expression de la densité d'un liquide est :

$$d = \frac{\left(\frac{m}{v}\right)}{\left(\frac{m_e}{v}\right)} = \frac{m}{m_e} = \frac{M_m - M_v}{M_e - M_v}$$

II. 2. 4. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction de la margine filtrée est mesuré à température ambiante ($T = 20^{\circ}\text{C}$).

II. 2. 5. Les matières en suspension (MES)

La procédure consiste à filtrer 25 ml de margine brute, de sécher la phase solide séparée à 105°C pendant 24 heures et de peser la substance solide obtenue [19].

Les matières en suspension (MES) sont déterminées alors par la relation suivante :

$$\text{MES} = \frac{\text{masse de phase solide séchée} \times 1000}{25}$$

Les matières en suspension (MES) sont données en gramme de phase solide séchée par litre de margine. Le papier filtre utilisé est de type (Medium 102) de diamètre de $40 \mu\text{m}$.

II. 2. 6. Les matières volatiles en suspension (MVS)

La procédure consiste à calciner la phase solide, séchée préalablement à 105°C pendant 24 heures, à une température de 550°C pendant 2 heures, et de peser la masse de produit de calcination obtenu.

Les matières volatiles en suspension (MVS) en g/l de margine sont déterminées par la relation :

$$\text{MVS} = \frac{(\text{ms} - \text{mc}) \times 1000}{25}$$

ms : masse de la phase solide séchée à 105°C pendant 2 heures.

mc : masse de la phase calcinée à 550°C pendant 24 heures.

II. 2. 7. Demande chimique en oxygène (DCO)

La détermination de la demande chimique en oxygène est effectuée par la méthode d'oxydation utilisant le dichromate de potassium, elle est réalisée sur

l'échantillon de la margine filtrée et diluée 50 fois. Elle nécessite la préparation préalable des solutions suivantes :

1. Préparation de la solution de digestion

Dissoudre 10.2 g de $K_2Cr_2O_7$, préalablement séché à $105^\circ C$ pendant 2 heures, dans environ 500 ml d'eau distillée, ajouter doucement 167 ml de H_2SO_4 et 3.33 g de $HgSO_4$, agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

2. Préparation des réactifs acides

Ajouter Ag_2SO_4 dans H_2SO_4 concentré à raison de 5.5 g d' Ag_2SO_4 par kg d'acide sulfurique, laisser reposer 1 à 2 jours afin qu' Ag_2SO_4 soit complètement dissous, la solution doit être conservée à l'obscurité.

3. Préparation de la solution d'acide sulfurique 9N

Préparer 100 ml d'une solution de H_2SO_4 9N.

4. Préparation de la Solution étalon à 1000 mg d' O_2/l

Sécher le biphtalate de potassium au four à $120^\circ C$ pendant 2 heures, et laisser refroidir au dessiccateur, Dissoudre 851 mg de biphtalate de potassium dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

5. Préparation de l'échantillon et des solutions étalons

Les solutions étalons et les échantillons sont traités par les mêmes procédures suivantes :

Homogénéiser par agitation les échantillons de la margine filtrée et les solutions étalons. Prélever à l'aide d'une pipette 2.5 ml d'échantillon ou de la solution étalon et l'introduire dans le tube en verre. Ajouter lentement dans chaque tube : 1.5 ml de la solution de digestion, ensuite 3.5 ml de réactif acide, visser fermement le bouchon, mélanger le tout à l'aide d'un agitateur, et porter à reflux dans un four à DCO à une température de $150^\circ C$ pendant 2 heures.

6. Etablissement de la Courbe d'étalonnage de la DCO

A partir de la solution étalon de 1000 mg d'O₂ /l, préparer dans des fioles jaugées de 100 ml, une série de solutions aux concentrations suivantes : 100, 150, 200, 250, 300, et 350 mg d'O₂/l, Ajouter 0.5 ml de H₂SO₄ 9N dans chaque fiole et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée, déterminer la DCO de chaque solution étalon préparée, et établir la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance à $\lambda = 600$ nm en fonction de la concentration en O₂.

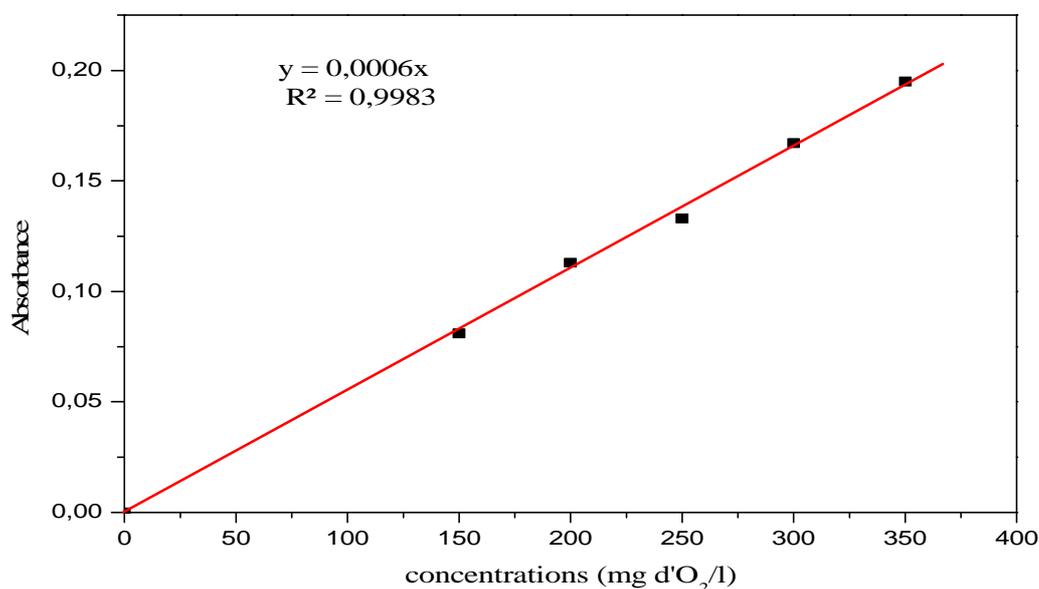


Figure II. 1. Courbe d'étalonnage de la DCO

La demande chimique en oxygène (DCO) correspond à l'échantillon de la margine filtrée est déterminée à partir de la droite $A = f(c)$, par mesure de l'absorbance.

II. 2. 8. La volumétrie

La procédure de dosage de la margine filtrée par volumétrie, consiste à titrer un échantillon de 20 ml de la margine filtrée par une solution de soude à 0,01 N, sous agitation, et de relever les valeurs du pH au cours de titrage.

II. 2. 9. Dosage des composés phénoliques

Le dosage des composés phénolique dans les margines a été effectué par spectroscopie UV-Visible, en suivant la méthode colorimétrique de BOX 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 phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) et phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) du réactif de Folin-Ciocalteau en un mélange bleu d'oxydes de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). L'intensité de la coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans les margines.

Une courbe d'étalonnage doit être préalablement établie en analysant par spectrophotométrie UV-Visible les solutions d'acide gallique, pris comme composé phénolique de référence. Cette courbe présente l'absorbance à 750 nm en fonction de la concentration en acide gallique, à différentes concentrations.

Ainsi, une solution mère standard de l'acide gallique est préparée en dissolvant 0,2 g de cet acide dans 500 ml d'eau distillée. Dans des fioles jaugées, à partir de la solution mère initiale, On prépare plusieurs solutions diluées de concentrations: 0, 0,05, 0,1, 0,2 et 0,3 g/l.

A 0.5 ml de chacune de ces solutions diluées, on ajoute 10 ml d'eau distillée puis 0,5 ml de réactif de Folin - Ciocalteau. Après deux minutes, on additionne à ce mélange, 1 ml d'une solution saturée de Na_2CO_3 .

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

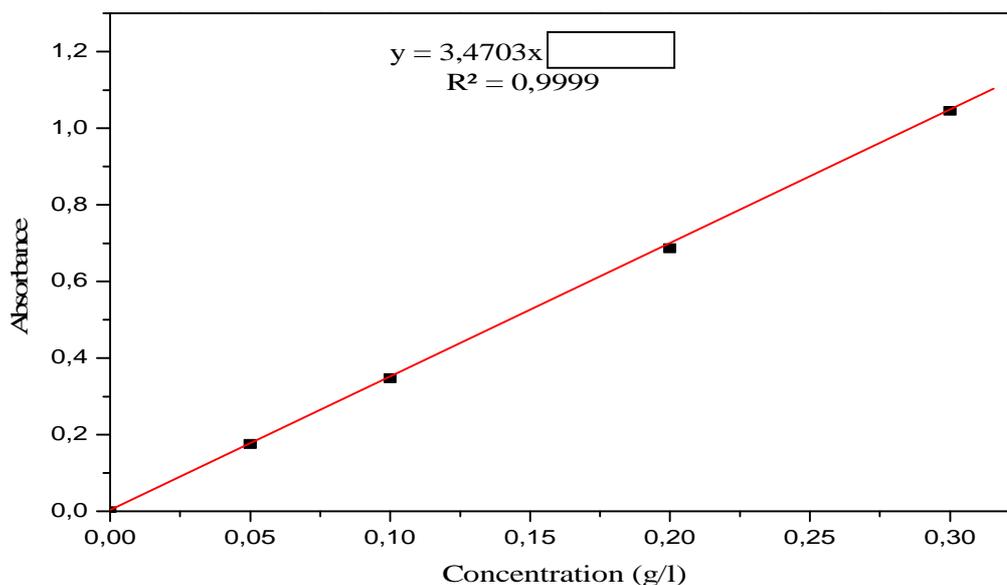


Figure II. 2. Courbe d'étalonnage des composés phénoliques

Cette courbe d'étalonnage, va servir dans la suite de ce travail pour le dosage des composés phénoliques dans les différentes phases.

II. 2. 10. Spectroscopie d'absorption atomique et photométrie de flamme

Le dosage des métaux alcalins, notamment le sodium et le potassium est effectué par photométrie de flamme dans les conditions opérationnelles suivantes :

La pression à l'entrée est comprise entre (0,0025 à 0,0037 Kg/cm²).

Tableau II. 1. Conditions opérationnelles pour la photométrie de flamme

Elément	Na	K
Langueur d'onde d'absorption (nm)	589	766
Type de flamme	Aire/butane	Aire/butane
Concentration (ppm)	0-6	0-6

Le dosage des métaux de transition (Cd, Fe, Zn) est effectué par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) dans les conditions opérationnelles suivantes :

Tableau II. 2. Conditions opérationnelles pour la spectroscopie d'absorption atomique

Elément	Cd	Fe	Zn
Longueur d'onde d'absorption (nm)	228,8	213,9	248,3
Courant de la lampe (mA)	3	5	7
Type de flamme	Aire/Acétylène	Aire/Acétylène	Aire/Acétylène
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	0-0,8	0-0,8	0-0,8

II. 2. 11. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de Fourier modèle SHIMADZU fonctionnant dans un domaine de nombre d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les échantillons analysés sont à l'état solide sous forme de pastilles fines, préparées en mélangeant 95% massique de KBr et 5% de l'échantillon, préalablement broyé et séché. Les pastilles sont obtenues par pression à 10 torr/cm^2 pendant deux minutes.

Les constituants des phases aqueuses (margine) sont analysés sous forme solide après évaporation de l'eau par séchage.

II. 2. 12. Spectroscopie UV-Visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre SHIMA DZU modèle 14200 piloté par un ordinateur et fonctionnant dans un domaine de longueurs d'onde allant de 190 à 900 nm. Des cuves en quartz, de 1 cm de trajet optique, sont utilisées dans l'ensemble des analyses effectuées dans ce travail.

Les échantillons de la margine sont dilués 30 fois. En utilisant l'eau distillée comme solvant de référence.

Les échantillons des phases organiques sont analysés dans des solvants organiques tel que : l'hexane, le pentane (solvants de références).

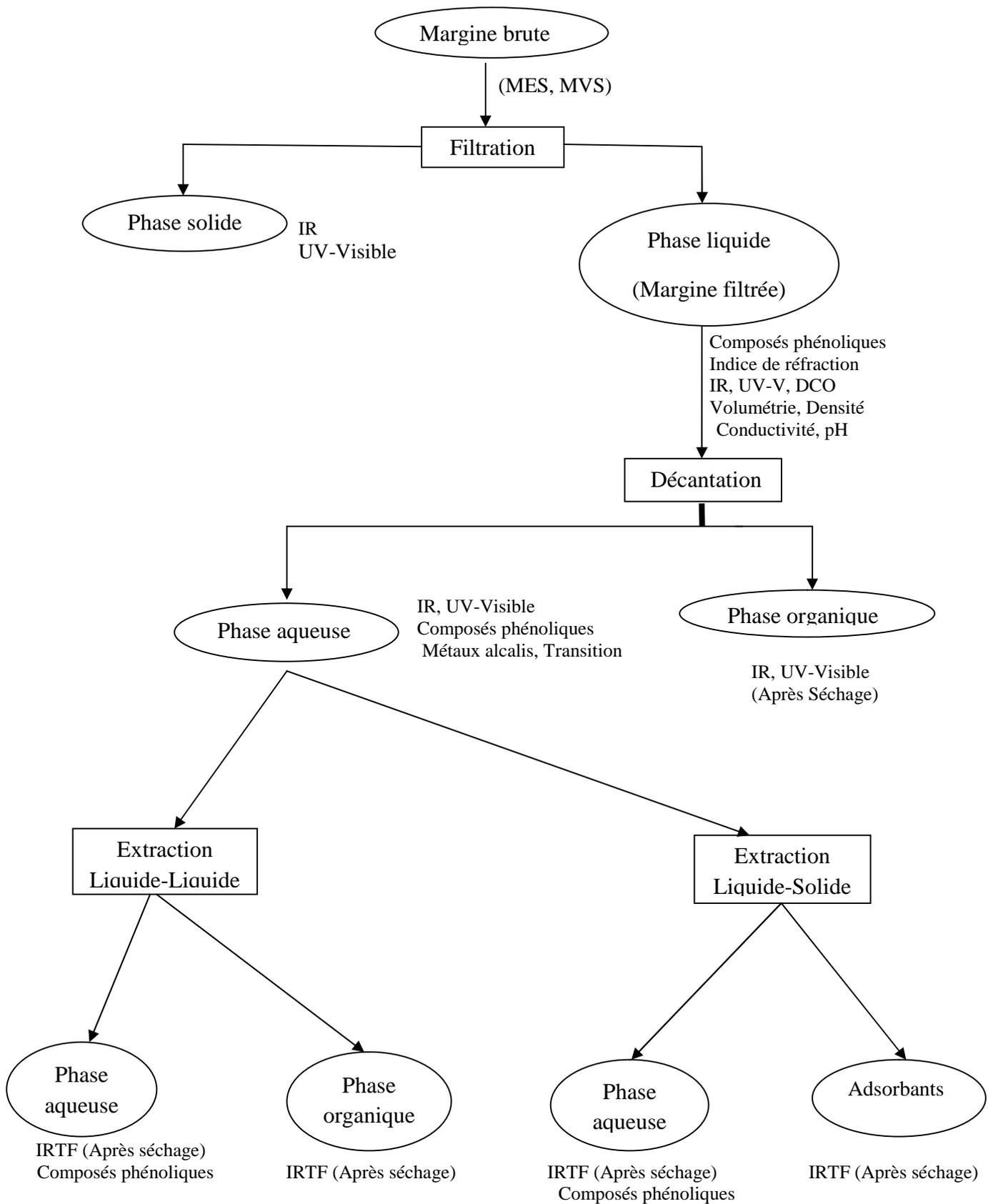


Figure II. 3. Schéma des différentes étapes de traitement de la margine

***RESULTATS ET
INTERPRETATIO***

III. Résultats et interprétations

Dans cette partie, nous allons exposer et interpréter les résultats des différentes analyses effectuées.

III. 1. Filtration

Les essais effectués par la filtration ordinaire, avec le tissu, n'ont permis que la séparation de la fraction solide précipitée et visible. Les essais effectués par une centrifugation, n'ont pas permis de séparer la totalité de la phase solide en suspension, cela est dû probablement à l'insuffisance de la vitesse de centrifugation.

Seuls les essais de filtration, effectués par le papier filtre, ont permis de séparer les fractions fines de solide en suspension, dont les diamètres pouvant aller jusqu'à 40 μm . La margine obtenue dans ce cas est limpide.

La proportion de la phase solide séchée par rapport à la margine est de 8,68 g/l (MES).

III. 1. 1. Analyse spectroscopique IR de la phase solide

La phase solide, constituée de la pulpe d'olive, est analysée par spectroscopie IR. Le spectre IR obtenu révèle bien la nature organique de cette phase (figure III. 1.).

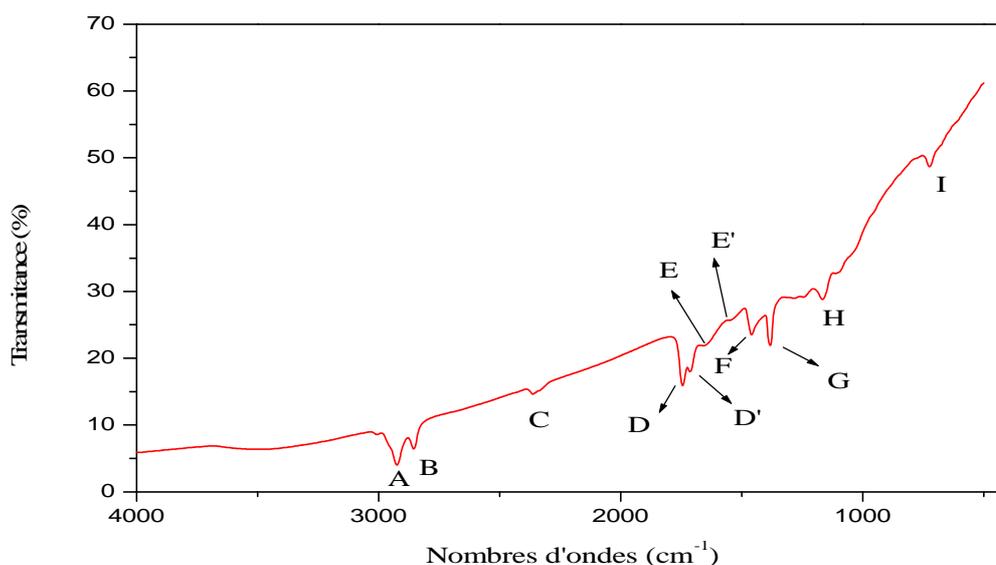


Figure III. 1. Spectre IR de la phase solide séparée par filtration

A et **B** ($2924 - 2854 \text{ cm}^{-1}$) : al. sy et asy. C-H (CH_2 , CH_3) ; **C** (2364 cm^{-1}) : al. C=O (CO_2) ; **D** et **D'** ($1743 - 1717 \text{ cm}^{-1}$) : al. C=O ; **E** et **E'** ($1653 - 1580 \text{ cm}^{-1}$) : al. C=C ; **F** et **G** ($1459 - 1382 \text{ cm}^{-1}$) : déf. dans le plans de C-H (CH_2 , CH_3) ; **H** (1166 cm^{-1}) : al. C-O ; **I** (724 cm^{-1}) : déf. hors de plan C-H (aromatique).

al : allongement ; sy : symétrique ; asy : asymétrique ; déf : déformation.

En effet, on retrouve bien des bandes dans les domaines correspondant aux vibrations des liaisons dans les groupements CH_2 , CH_3 , C=O, C-H et C=C (aromatique). Ces liaisons Constituent les composés de la pulpe d'olive.

III. 1. 2. Analyse et caractérisation du filtrat (margine filtrée)

La margine filtrée est caractérisée par les spectroscopies IR et UV-Visible, et différentes caractéristiques physico-chimiques de cette phase sont aussi déterminées.

III. 1. 2. 1. Analyse par spectroscopie IR

Le spectre de la margine filtrée, et séchée est représenté dans la figure III. 2 ci-après :

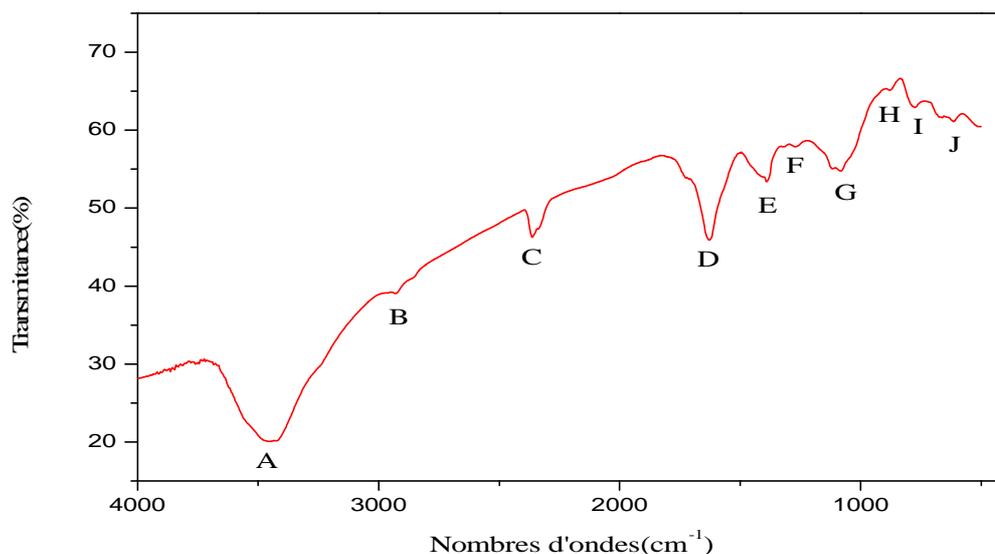


Figure III. 2. Spectre IR de la phase aqueuse (séchée) séparée par filtration

A (3443 cm^{-1}) : al. OH ; **B** ($2922 - 2800\text{ cm}^{-1}$) al. C-H (CH_2 , CH_3), **C** (2357 cm^{-1}) : al. C=O (CO_2) ; **D** (1633 cm^{-1}) : al. C=O ; **E** (1382 cm^{-1}) : déf. dans le plans de C-H (CH_3) ; **F** (1271 cm^{-1}) : al. de C-O ; **H, I et J** ($750 - 875\text{ cm}^{-1}$) : déf. hors de plan C-H (aromatique).

Les bandes de ce spectre apparaissent dans les domaines de vibration des liaisons caractérisant la molécule d'eau, mais aussi celle des molécules organiques composant les margines, comme les composés phénoliques (acides et alcools phénoliques), les acides organiques et autres.

III. 1. 2. 2. Analyse par spectroscopie UV-V

Le spectre UV-Visible de la margine filtrée et diluée est représenté dans la figure III. 3 ci-après :

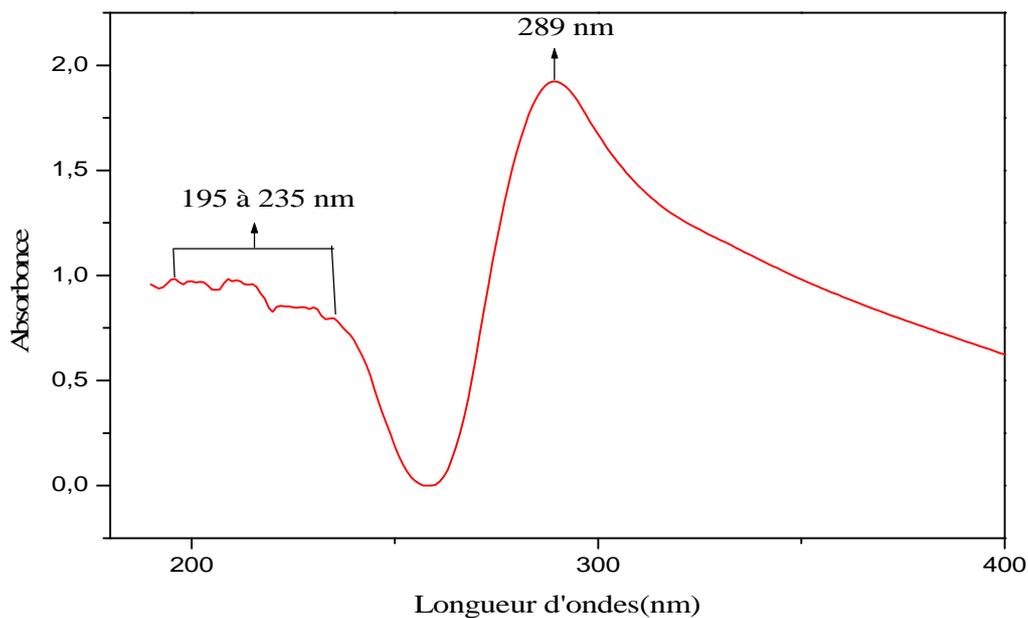


Figure III. 3. Spectre UV-V de la margine filtrée

Ce spectre révèle plusieurs bandes qu'apparaissent entre 195 et 235 nm, correspondant probablement aux transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ (isolée) des molécules insaturées et contenant des hétéroatomes (O, N,...). Une autre bande importante, apparaît à 289 nm, relative aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ (conjuguée). Ces bandes de transition sont caractéristiques des composés constituant la margine, comme les acides et les alcools phénoliques, les acides organiques divers.

III. 1. 2. 3. Volumétrie

La courbe de titrage de la margine filtrée par une solution de soude 0,01 N, est représentée dans la figure III. 4 ci-dessous :

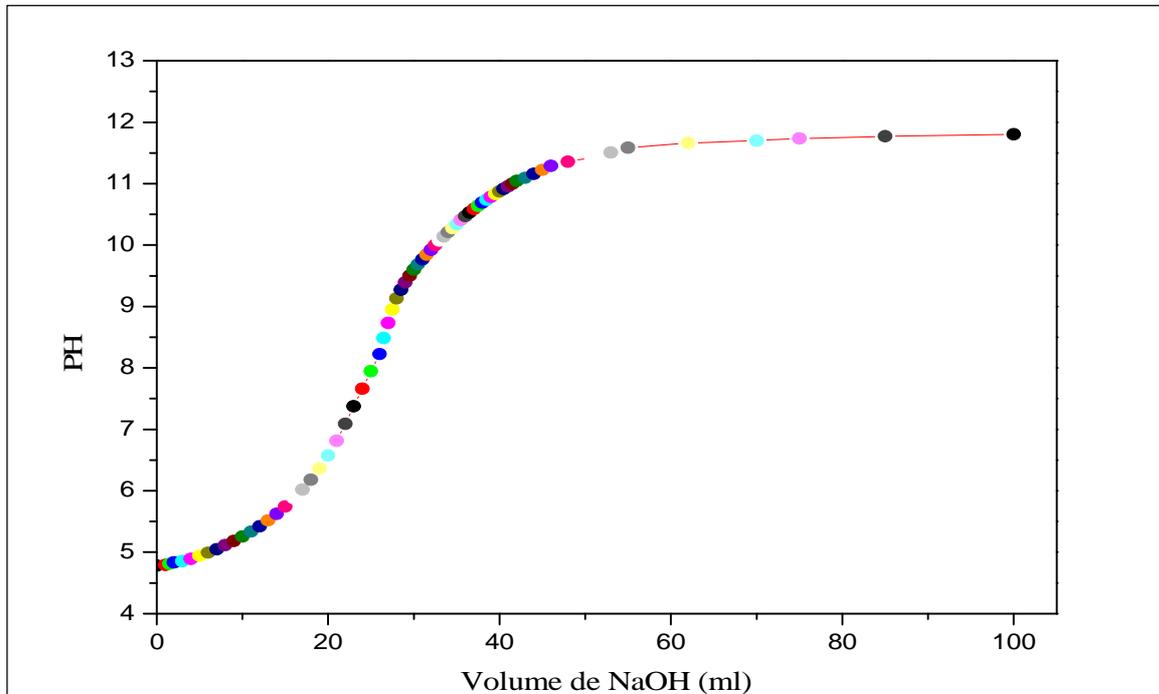


Figure III. 4. Courbe de titrage de la margine filtrée par la soude

Cette courbe montre que la margine de nature acide, et ça en raison des acides organiques qu'elle contient, comme les acides phénoliques et les acides gras.

Le nombre d'équivalents d'acide par litre de margine est calculé par la relation :

$$N_e = ([NaOH] \cdot V_{NaOH} \cdot 1000) / V_{margine}$$

Tel que :

N_e : nombre d'équivalents d'acide par litre de margine

[NaOH] : concentration de soude (0,01 N)

V_{NaOH} : volume de soude versé en ml (26,44 ml)

$V_{margine}$: volume de la margine titré (20 ml)

$$N_e = 13,22 \text{ eqg/l}$$

III. 1. 2. 4. Autres caractéristiques physico-chimiques de la margine

D'autres caractéristiques physico-chimiques sont aussi déterminées. Elles sont rassemblées dans le tableau III. 1 ci-dessous :

Tableau III. 1. caractéristiques physico-chimiques de la margine filtrée

Caractéristiques	Valeurs
pH	4,74
Conductivité (mS/cm)	24
Densité à 20°C	1,0063
Indice de réfraction	1,372
*MES (g/l)	8,68
*MVS (g/l)	2,48
DCO (g d'O ₂ /l)	15,64
Proportion en composés phénoliques (g/l)	7,6

* : les MES et les MVS sont déterminées pour la margine brute

La valeur du pH indique que la margine est de nature acide. Celle de la conductivité électrique, supérieure à celle de l'eau (8-15 mS/cm), indique la présence d'espèces ioniques (sels métalliques, ions organiques, ...) [11].

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

Les valeurs des MES et des MVS sont de l'ordre de celles reportées par d'autres études sur les margines industrielles (MES : 5-14 g/l ; MVS : 2-6 g/l) [12].

La demande chimique en oxygène (DCO) montre que la valeur de la DCO est de 15,64 g d'O₂/l de margine, celles rapportées par certaines études, sont comprises entre [20 - 200 g d'O₂/l de margine] [6].

Les proportions en composés phénoliques sont assez élevées, mais proche des valeurs mentionnées dans la littérature (5-9 g/l et elle peut dépasser les 9 g/l) [15].

III. 1. 2. 5. Conclusion

La séparation de la quasi-totalité de la phase solide, peut s'effectuer par un choix adéquat d'un filtre en papier de faible diamètre de pores ou par une centrifugation, mais avec une vitesse de centrifugation suffisante.

La margine filtrée est de nature acide, elle contient divers constituants en composés organiques, elle contient aussi des proportions comportent de matières en suspensions et en composés phénoliques.

La phase solide séparée est de nature organique (pulpes d'olive).

III. 2. Décantation :

La margine filtrée après quelques jours, présente une seconde phase (suspension) en petite proportion. Cette phase est séparée par décantation. Sa concentration est approximativement de 1 g/l (0,1% massique). Le spectre IR de cette phase est présenté dans la figure III. 5 ci-dessous :

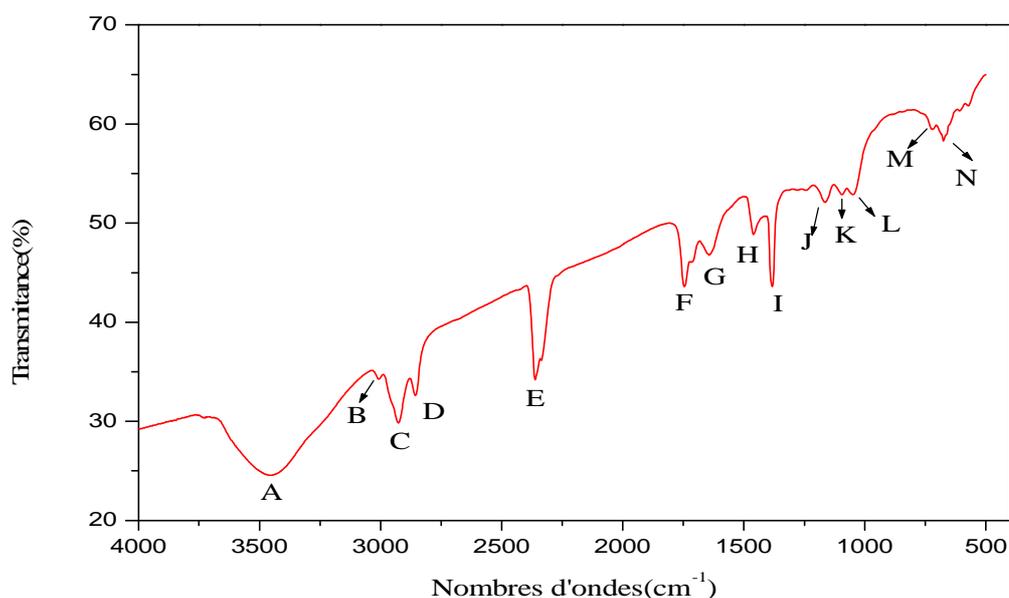


Figure III. 5. Spectre IR de la phase organique séparée par décantation

A (3457 cm^{-1}) : al. OH ; **B** (3009 cm^{-1}) : al. C-H des alcènes et des composés aromatiques ; **C** et **D** (2925 et 2860 cm^{-1}) : al. sy et asy C-H (CH_2 , CH_3) ; **E** (2361 cm^{-1}) : al. C=O (CO_2) ; **F** (1739 cm^{-1}) : al. C=O ; **G** (1650 cm^{-1}) : al. C=C ; **H** (1457 cm^{-1}) : déf. dans le plans C-H ; **I** (1387 cm^{-1}) : déf. dans le plans C-H (CH_3) ; **J**, **K** et **L** (1166 , 1101 et 1049 cm^{-1}) : al. C-O ; **M** et **N** (672 et 635 cm^{-1}) : déf. hors de plan C-H (aromatique).

D'après le spectre IR, cette phase est de nature organique et elle est constituée des composants de l'huile entraînés dans la phase aqueuse, lors des opérations d'extraction de l'huile.

En effet les bandes de vibrations peuvent correspondre aux liaisons C=O et C-O des esters des acides gras. Les liaisons C=C, C-O et C-H se retrouvent aussi dans les composés aromatiques (composés phénoliques). Les groupements CH₂ et CH₃ caractérisent aussi les acides organiques divers.

III. 2. 1. Dosage des métaux (alcalins et de transition) et des composés phénoliques dans la phase aqueuse (margine filtrée et décantée)

Les métaux alcalins (Na et K) et les métaux de transitions (Fe et Zn) sont les plus prépondérants dans les margines en générale. Ils sont dosés par photométrie de flamme pour les métaux alcalins et par spectroscopie d'absorption atomique pour les autres.

Le Cadmium qui est aussi un élément de transition, connu par sa faible proportion dans les margines est dosé aussi par spectroscopie d'absorption atomique.

Les droites d'étalonnages de ces espèces sont présentées dans les figures III. 6 et III. 7 ci-dessous :

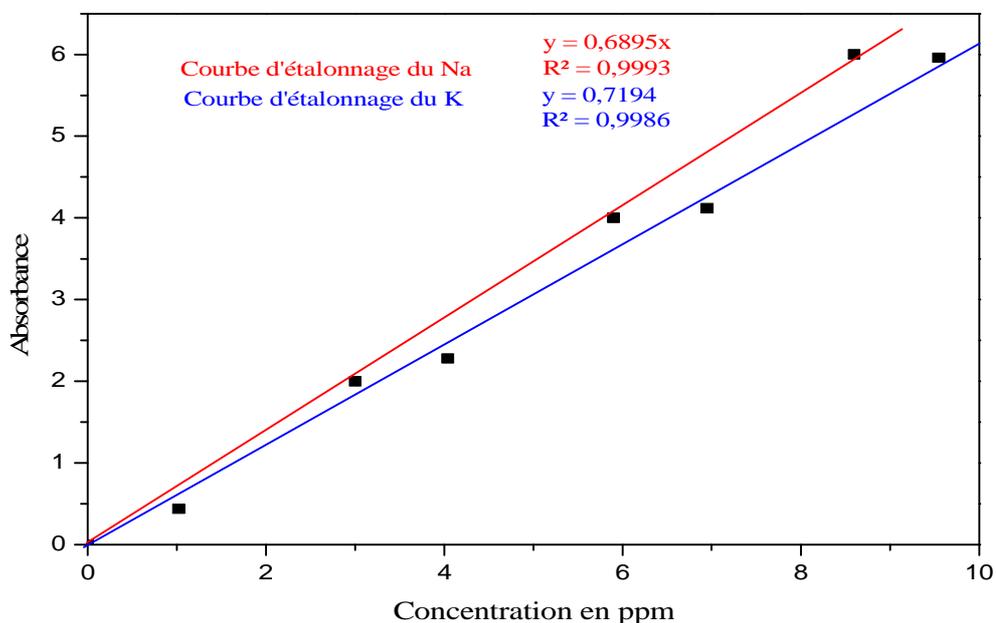


Figure III. 6. Courbes d'étalonnage des métaux alcalins (Na et K)

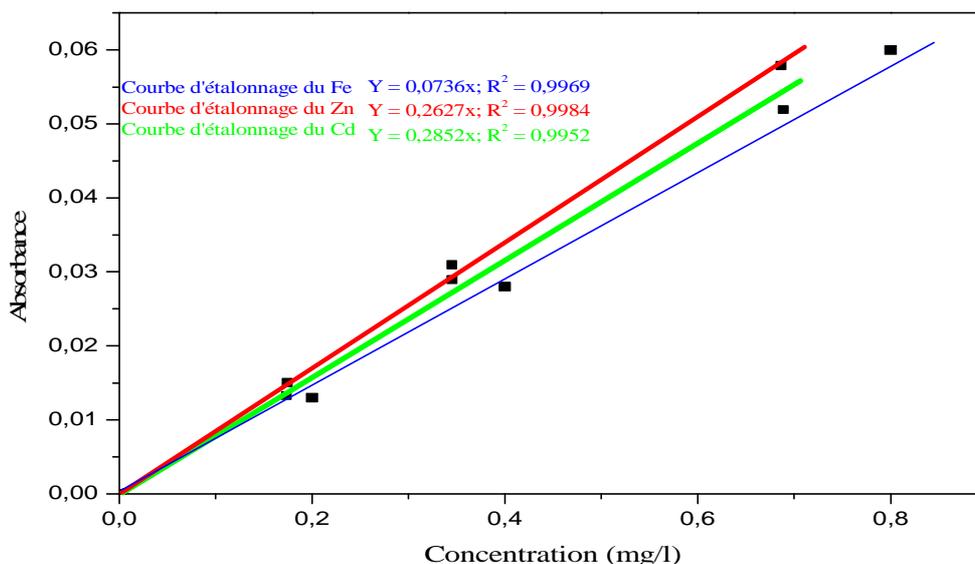


Figure III. 7. Courbes d'étalonnage des métaux de transitions (Fe, Zn et Cd)

Les concentrations des métaux dosés d'après les droites III. 6 et III. 7, sont données dans le tableau III. 2 ci-dessous :

Tableau III. 2. Concentrations des métaux dans la margine

Espèces	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Fe (mg/l)	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)
Valeurs expérimentales	60,68	525,4	276	400	ND
Valeurs littéraires*	5370,9	15295,5	103,4	10,0	0,83

* : valeurs tirées de la référence [13].

Dans cette margine, les concentrations en métaux alcalins sont nettement moins élevées que celles rapportées dans la littérature, mais celles des métaux de transitions est plus élevées. Le Cadmium n'est pas détecté dans le cas de la margine analysée.

Cette différence est due au fait que les concentrations dans les margines peuvent varier dans un large domaine de valeurs en fonction des procédés d'extractions d'huile appliqués.

Par ailleurs, la concentration des composés phénoliques dans la margine, après décantation de la margine filtrée a diminué de 7,6 à 7,08 g/l suite au transfert d'une fraction de ces composés vers la phase organique supprimée.

III. 3. Extraction par solvant

Les essais d'extraction par solvant ont été effectués en utilisant le pentane et l'hexane comme solvant.

Les proportions de la phase organique, récupérée après évaporation du solvant, sont de 0,25 g/l et 0,36 g/l de margine respectivement pour le pentane et l'hexane.

Dans le cas de pentane et de l'hexane, la quantité de la phase organique transférée de la margine est plus importante quand l'hexane est utilisé comme solvant. Les constituants de la margine semblent avoir plus d'affinités pour les solvants lourds.

Les spectres IR de ces phases organiques sont similaires à ceux obtenus par la phase organique séparée par décantation, le spectre IR de la phase organique séparée par le pentane et celui de la phase organique séparée par l'hexane, sont superposés dans la figure III. 8 ci-après :

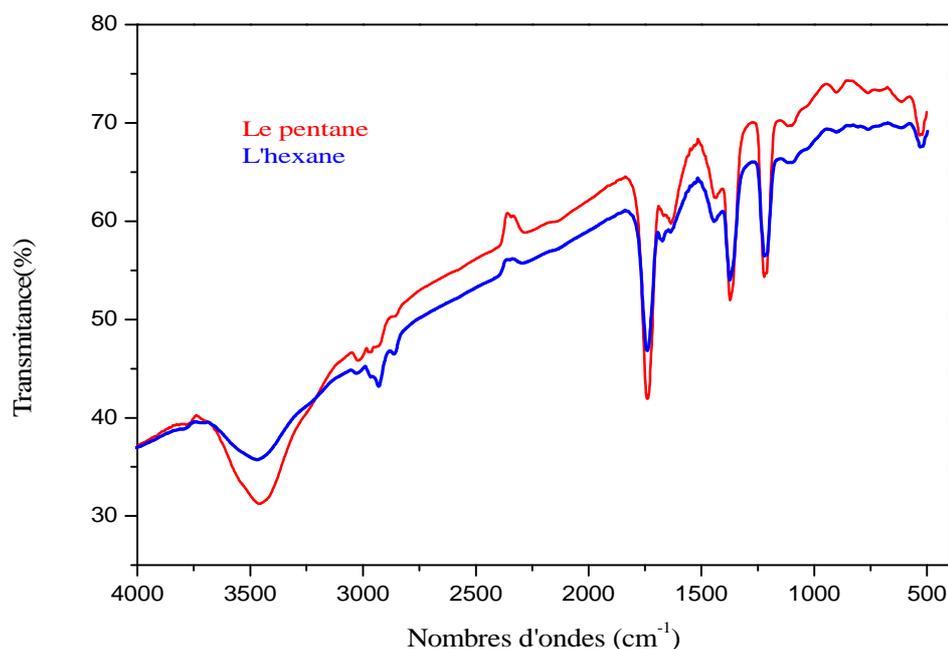


Figure III. 8. Spectre IR de la phase organique séparée par extraction par solvant

Ces bandes correspondent aux vibrations des liaisons caractéristiques (C=O, C=C, C-H, O-H) des constituants organiques solubles dans les margines (composés phénoliques, sucres, acides organiques) et dont l'interprétation est identique à celle des spectres des figures III. 2 et III. 5.

Les phases aqueuses semblent contenir des fractions de ces mêmes composés organiques. En effet, les spectres IR des constituants de la phase aqueuse, après séchage, révèlent les mêmes bandes de vibration.

Le spectre IR de la phase aqueuse séparée par le pentane et celui de la phase aqueuse séparée par l'hexane, sont superposés dans la figure III. 9 ci-après :

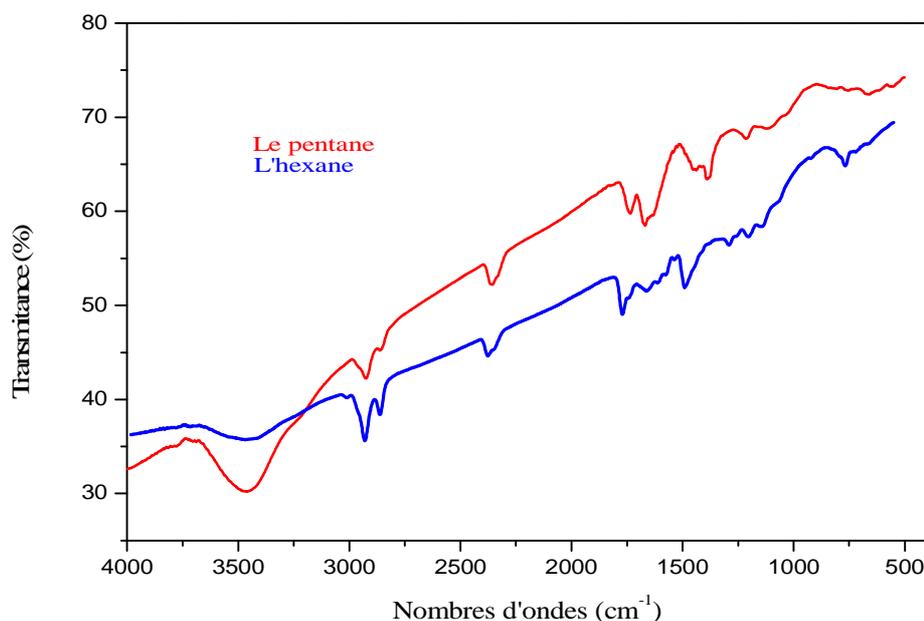


Figure III. 9. Spectre IR de la phase aqueuse (séchée) séparée par extraction par solvant

Ces bandes correspondent aux vibrations des liaisons caractéristiques, (C=O, C=C, C-H, O-H) des constituants organiques solubles dans les margines (composés phénoliques, sucres, acides organiques) et dont l'interprétation est identique à celle des spectres des figures III. 2, III. 5, III. 8 et III. 9.

Cela montre que l'extraction par solvant permet une séparation partielle des constituants organiques des margines. A titre d'exemple, la concentration des composés phénoliques, restant dans la marge après extraction par solvant, est de 6,78 g/l alors qu'elle était de 7,6 g/l dans la marge filtrée et de 7,08 g/l dans la marge filtrée et décantée.

III. 4. Essais de séparation de la phase organique par adsorption

Les essais de séparation de la phase organique par adsorption ont été effectués en utilisant deux types d'adsorbants : le sable rouge et la sciure de bois.

Les proportions de la phase organique séparée est de 0,31 et 0,38 g/l de la margine respectivement, en utilisant le sable et la sciure comme adsorbant.

Le pouvoir d'adsorption, dans les conditions des expériences effectuées, semble être comparable pour les deux adsorbants utilisés.

La margine après adsorption est séchée puis analysée par spectroscopie infrarouge.

Les spectres obtenus correspondant aux bandes de vibration des liaisons caractéristiques des molécules habituellement présentes dans les margines (Figure III. 2, 5, 8 et 9). Car ce sont les mêmes bandes observées dans la figure III. 10 ci-dessous :

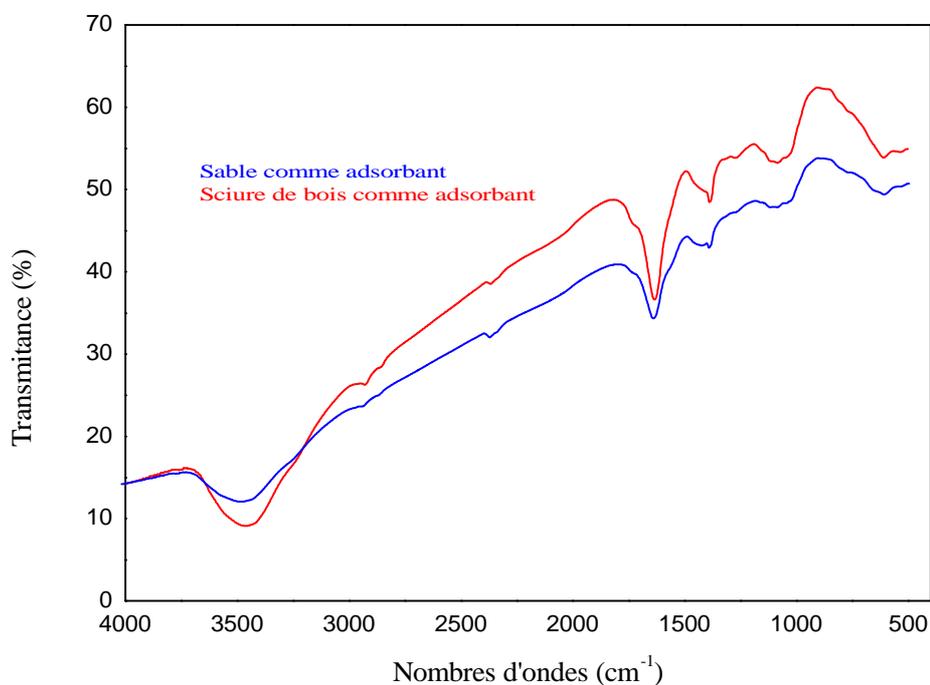


Figure III. 10. Spectre IR de la phase aqueuse (séchée) séparée par extraction par adsorbant

Les proportions des composés phénoliques, dans la margine après adsorption, sont de 6,6 g/l et 6,4 g/l de margine, respectivement dans le cas du sable et de la sciure de bois.

Les composés phénoliques sont mieux séparés par adsorption que par extraction par solvant apolaire.

*Liste des tableaux et des
figures*

Conclusion générale

De cette étude préliminaire, plusieurs constatations ont été notées, notamment :

- La séparation de la phase solide (suspension) par filtration peut s'effectuer par filtre en papier adéquate de faible diamètre de pores ou par centrifugation à une vitesse suffisante.
- La margine filtrée est de nature acide et contient divers constituants en composés organiques.
- La phase solide séparée après filtration est de nature organique.
- La margine filtrée contient des proportions importantes de matières en suspension et en composés phénoliques.
- Une partie (0,1% massique) des composés organiques de la margine peut se séparer par décantation, après plusieurs semaines.
- L'ensemble des opérations : filtration, décantation, extraction par solvant et adsorption ne permettent qu'une séparation partielle des composés organiques et des composés phénoliques en particulière.
- La margine nécessite probablement plusieurs opérations d'extraction par solvant ou d'adsorption pour séparer la totalité des composés organiques.

Cette étude a montré aussi que les margines contiennent en plus de l'eau et des composés organiques des espèces minérales et des cations métalliques.

I. Partie théorique

I. 1. Situation oléicole mondiale

Environ 840 millions d'oliviers sont implantés en méditerranée, et 90 millions dans le reste du monde. Les oliveraies sont de l'ordre de 10 millions d'hectares, soit une densité moyenne de 80 oliviers par hectare.

Plus de 70% des arbres se trouvent en Europe Méditerranéenne, 13% se situent au Proche-Orient, 13% en Afrique du nord et 3% en Amérique Latine et aux Etats Unis d'Amérique [2].

L'oléiculture occupe une place prépondérante dans l'économie nationale de ces pays et particulièrement l'Espagne, l'Italie, la Grèce, la Turquie, la Tunisie et le Maroc.

L'oliveraie couvre dans ces pays 65% de la surface mondiale, et produit 74%, soit 8,4 millions de tonnes d'olives annuellement [3].

Cependant ces pays rejettent des eaux usées appelées margines qui posent actuellement un vrai problème environnemental pour toute la région méditerranéenne. En effet, plus de 30.10^6 m³ de margines sont produits annuellement dans le bassin méditerranéen, alors que le volume mondial est inférieur à 40 millions de m³/an [4].

I. 2. L'oléiculture en Algérie

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. Elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce, le Maroc et la Tunisie, qui sont par ordre d'importance, les plus gros producteurs de l'huile d'olive.

La culture de l'olivier en Algérie occupe une superficie de 168.10^3 hectares de terrain, soit 33 % des 500.10^3 hectares de superficie arboricole nationale et 2% des terres agricoles cultivables [5].

I. 2. 1. L'industrie oléicole en Algérie

Elle occupe traditionnellement le Nord Centre et Nord-Est du pays pour l'olive à huile et le nord-ouest pour l'olive de table. Depuis quelques années, elle se répand plus au Sud et même dans les régions sahariennes. L'oliveraie algérienne génère environ 1% des produits oléicoles dans le monde [5], elle se repartie géographiquement comme le montre la figure ci-dessous :

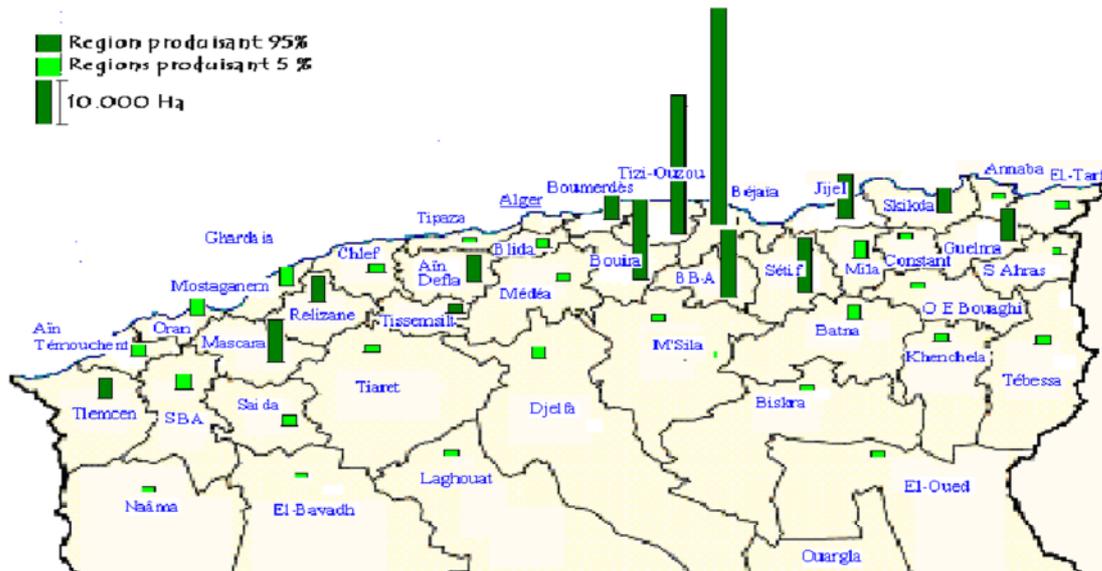


Figure I. 1. Répartition de production des produits oléicoles en Algérie

I. 3. Synoptique de production d'huile d'olives

La production d'huile d'olives a toujours été le principal objectif de la culture de l'olivier. Les méthodes d'extraction ont évolué mais, le processus d'extraction d'huile d'olives reste toujours le même. Il inclut quatre opérations principales : les opérations préliminaires, le broyage, le malaxage et la séparation des phases [6].

I. 3. 1. Les opérations préliminaires

Elles consistent en l'effeuillage des olives qui se fait généralement par aspiration, suivi par le lavage afin d'éliminer les matières étrangères (saletés, moisissures...). Ces matières peuvent d'une part, altérer les propriétés organoleptiques de l'huile (couleur, odeur, goût) et d'autre part, user les broyeurs métalliques.

I. 3. 2. Le broyage

Cette opération consiste à la dilacération du tissu des olives pour libérer les gouttelettes d'huile contenues dans les vacuoles à l'intérieure des cellules d'olives.

I. 3. 3. Le malaxage

Il consiste en un broyage lent et continu de la pâte d'olive préalablement chauffée. Il a pour but de libérer le maximum d'huile en brisant les vacuoles qui sont restées entières durant la phase précédente et d'amasser les gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses.

I. 3. 4. la séparation des phases

Cette opération consiste à :

i. Séparation des phases liquides-solides

Le broyage et le malaxage aboutissent à la formation d'une pâte qui contient de la matière solide et des fluides. La matière solide appelée grignon est formée de débris de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires...etc. alors que la partie fluide est composée d'huile et d'eau de végétation appelée margine.

ii. Séparation des phases liquides-liquides

La séparation entre la phase aqueuse de la phase huileuse se fait essentiellement par simple décantation ou par centrifugation. Elle est basée sur la différence de densité entre l'huile d'olive et l'eau de végétation.

I. 4. Procédés d'extraction d'huiles d'olives

Avec le développement du secteur oléicole, les systèmes traditionnels ont cédé la place aux équipements modernes. Le perfectionnement de ces procédés a permis d'extraire l'huile à travers des phases successives. Auparavant, l'extraction était effectuée de manière discontinue (lavage des olives, broyage mécanique, malaxage, extraction des moûts huileux). De même, après le développement des appareils de

centrifugation, la séparation de l'huile des eaux de végétation est devenue moins onéreuse [6].

I. 4. 1. Procédés en discontinu ou système à presse

Ce sont les systèmes classiques par pression avec broyeurs. Le broyage des olives suivi du malaxage se font sous des meules. Une pâte est obtenue au bout d'une demi-heure environ. Elle est composée de grignon et d'un moût contenant l'huile et les margines. La séparation des deux phases solide-liquide se fait par simple pression, alors que l'huile est séparée des margines par décantation naturelle.

I. 4. 2 Procédés en continu ou système à centrifugation

L'extraction d'huile d'olive se fait à travers des phases successives contrairement au procédé discontinu. Les olives sont lavées, broyées, mélangées avec l'eau chaude et malaxées. Les phases liquides et solides sont séparées par centrifugation. Le moût subit à son tour une centrifugation pour séparer l'huile des margines.

I. 4. 3. Comparaison entre les procédés en discontinu et en continu

La différence substantielle entre les deux procédés réside dans la durée des opérations et les rendements en termes de quantité et de qualité de l'huile par quintal d'olives traitées.

Les installations à cycle continu permettent de réduire la main d'œuvre et d'augmenter la capacité de production globale d'huile d'olive. Néanmoins, ces installations présentent des inconvénients dus principalement à la consommation élevée d'eau chaude dont le volume peut parfois dépasser celui des olives mises en œuvre, ce qui se traduit par une production accrue de margines.

Dans les systèmes traditionnels, l'extraction se fait sans addition significative d'eau, ce qui se répercute sur la charge des margines en matières organique et en suspension. En effet, les margines des unités traditionnelles sont plus chargées et plus concentrées que ceux des unités modernes.

Certains auteurs rapportent que la DCO des margines provenant d'un procédé d'extraction par centrifugation varie entre 20 et 200 g d'O₂/l de margines. Celle des margines produites par les systèmes d'extraction par pression varie entre 100 et 390 g d'O₂/l de margines [6].

I. 5. Les sous-produits de l'industrie oléicole en Algérie

L'identification de la nature et des quantités de déchets issus des industries d'extraction d'huile d'olives nous permet d'évaluer approximativement les dangers du rejet de ses sous-produits [5].

La figure qui suit représente les quantités de déchets (liquide et solide) produits pour une production 40.10³ tonnes d'huile d'olives.

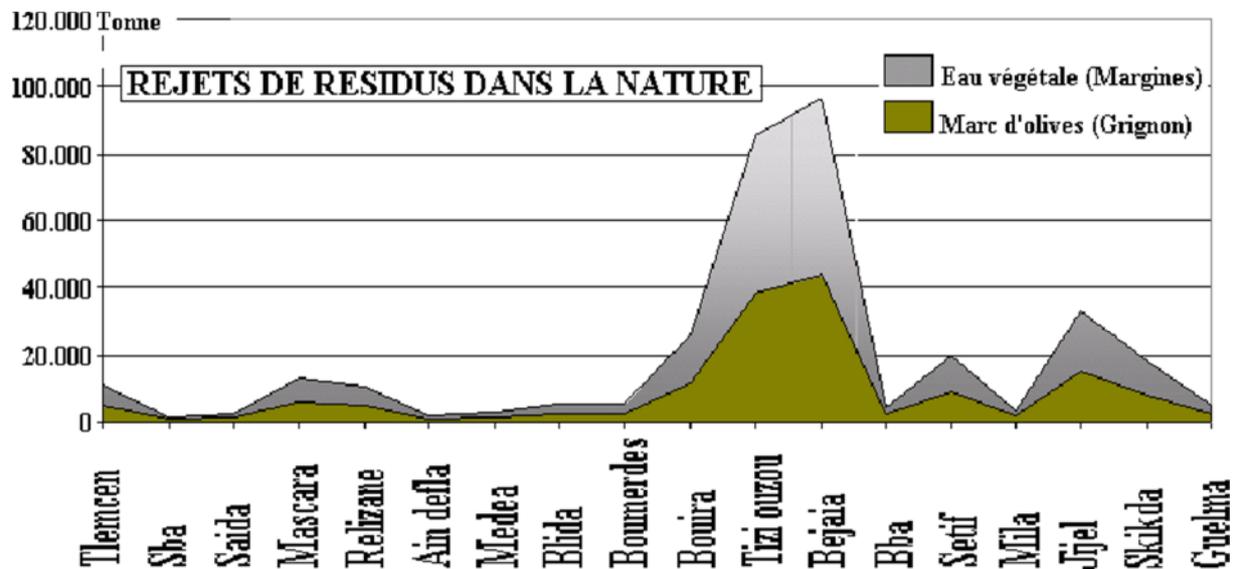


Figure I. 2. Quantité de résidus produits pour une production de 40.10³ t d'huile

I. 6. La margine

Le procédé d'extraction de l'huile d'olive engendre la production d'effluents liquides, nommés margines ou parfois eaux de végétation. Le pressage de 1 tonne d'olives produit en moyenne 1,5 tonnes de margines avec les modes de production modernes. Les variations constatées dépendent des processus d'extraction : lavage préalable ou non des olives, humidification des pâtes durant le pressage [5].

Le processus de trituration des olives produit principalement l'huile d'olive vierge et l'huile de grignon (huile secondaire extraite par des solvants organiques) et engendre deux résidus l'un liquide, les margines et l'autre solide, les grignons. Les olives contiennent environ 20% d'huile, 30% de grignons et 50% d'eau de végétation.

Les margines sont composées de 40 à 50% de l'eau végétale qui provient du fruit (olive) et le reste de l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration [7].

La quantité et la qualité des margines produites dépendent essentiellement du système d'extraction utilisé. On estime que la production de 30.10^3 tonnes d'huile est accompagnée de 75.10^3 m³ de margines. En moyenne, 100 kg d'olives produisent 50 litres de margines via la centrifugation et environ 10 litres par le système classique de pression [8].

En général, les margines sont de couleur brune-rougeâtre à noire. Cette variation de couleur est due à plusieurs facteurs : la variété et le degré de maturité des olives, l'état de fraîcheur des margines, la proportion relative des composés phénoliques... etc. [9].

I. 6. 1. Problématique environnementale générée par les margines

Les margines sont extrêmement chargées en matières organiques particulièrement les composés phénoliques qui exercent une activité polluante trop élevée. D'ailleurs, certaines études rapporte qu'un mètre cube de margines provoque une pollution égale à celle de 1500 personnes en un jour [1].

D'autant plus que le taux de matières en suspension est 100 fois supérieur à celui des eaux usées domestiques. Des études ont montrées également que la DCO des margines est 200 à 400 fois supérieure à celle d'une eau usée typiquement municipale [19].

Le rejet de ces effluents dans les milieux aquatiques entraîne une diminution de la concentration en oxygène dissous. Les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu en subissant une quinonisation, ce qui rend l'environnement irrespirable avec une asphyxie de toute vie aquatique.

En effet, le rejet des margines reste jusqu'à présent un problème écologique prépondérant ainsi qu'un redoutable souci pour les pays producteurs d'huile d'olive où de larges volumes sont produits dans des intervalles de temps très brefs s'étendant de Novembre Jusqu'à Avril [10].

I. 6. 2. Caractérisation physico-chimique des margines

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune-rougeâtre à noire avec une forte odeur d'olive et un aspect trouble. Leur pH est acide (4 - 5,5) avec un fort pouvoir tampon et une odeur fétide qui se développe au fur et à mesure que les margines vieillissent.

Elles ont généralement une forte salinité due à l'ajout important de sel pour la conservation des olives (conductivité supérieure à 10 mS/cm) [11].

La composition des margines a été étudiée par plusieurs chercheurs et comporte approximativement 83 à 94% d'eau, 4 à 16% de matières organiques et 0,4 à 2,5% de substances minérales [12].

I. 6. 2. 1. Fraction minérale

Les margines contiennent des quantités significatives en sels minéraux dont 80% sont solubles (phosphates, sulfates et chlorures) et 20% insolubles (carbonates et silicates).

Les éléments les plus représentatifs sont le potassium (47%), les carbonates (21%), les phosphates (14%) et le sodium (7%), Le tableau suivant regroupe les concentrations de ces éléments [13].

Tableau I. 1. Composition minérale des margines

Elément	Concentration (mg/l)
Orthophosphates (PO_4^{3-})	800,6
Chlorures (Cl^-)	270,2
Sulfate (SO_4^{2-})	16,68
Sodium (Na^+)	5370,9
Potassium (K^+)	15295,5
Calcium (Ca^{2+})	1167,6
Magnésium (Mg^{2+})	410,3
Fer (Fe^{++})	103,4
Aluminium (Al^+)	8,34
Chrome (Cr^{5+})	0,66
Nickel (Ni^{++})	3,36
Cobalt (Co^+)	1,33
Manganèse (Mn^{++})	1,66
Cadmium (Cd^+)	0,83
Oxyde de silicium (SiO_2^-)	41,7
Zinc (Zn^{++})	10,0

I. 6. 2. 2. Fraction organique

Les margines comportent deux fractions organiques : une fraction insoluble dans la phase aqueuse constituée essentiellement de pulpes d'olives. Cette fraction représente les matières en suspension et colloïdales, et une autre fraction soluble dans la phase aqueuse et contient les sucres, les acides organiques et les composés phénoliques [14].

a) Les sucres

Les études effectuées sur les margines ont montré que la teneur en glucides varie entre 2 et 8% du poids de la pulpe d'olive fraîche [15].

b) Les acides organiques

La proportion des acides organiques présente dans les margines varie entre 0,5 et 1,5% (p/v). Les principaux acides organiques rencontrés sont les acides fumarique, glycérique, lactique, malique et malonique [15].

c) Les huiles

La concentration d'huile résiduelle contenue dans les margines est très variable selon le procédé d'extraction utilisé. Elle varie entre [0,02 et 1%] [15].

d) Les 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. Leur solubilisation dans l'huile est cependant bien inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée détectée dans les margines [15].

La teneur en composés phénoliques dans les margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive et de la variété d'olive traitée. En général, elle varie entre 5 et 9 g/l et elle peut même dépasser les 9 g/l [15].

I. 7. Méthodes de séparation

I. 7. 1. La filtration

La filtration est un procédé permettant de séparer un solide en suspension du liquide dans lequel il se trouve. Elle s'effectue en utilisant un milieu poreux qui peut être facilement pénétré par le liquide, sans laisser passer le solide à séparer [17].

I. 7. 2. La décantation

La décantation est une opération de séparation mécanique, sous l'action de la gravitation, de plusieurs phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide. On peut ainsi séparer soit plusieurs liquides non-miscibles de densités différentes, soit des solides insolubles en suspension dans un liquide [17].

I. 7. 2. 1. Séparation de liquides

Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, comme l'huile et l'eau, il suffit de laisser reposer le mélange pour que le liquide le plus dense se place en dessous du liquide le moins dense, et qu'apparaisse une surface de séparation horizontale entre les deux liquides.

Au laboratoire de chimie ou de biologie on utilise couramment ce procédé lors des extractions liquide-liquide impliquant une phase aqueuse et une phase organique. On utilise alors une ampoule à décanter pour séparer les deux phases.

I. 7. 2. 2. Séparation de matières solides

Si on laisse reposer un liquide contenant des particules en suspension, on observe que sous l'action de la gravitation et de la poussée d'Archimède les particules tombent vers le fond ou remontent à la surface selon leur densité et leur diamètre. On appelle alors généralement le liquide « surnageant » et le solide tombé au fond « dépôt ».

Cette technique de séparation est surtout utilisée pour le traitement des eaux usées : dessablage, déshuilage, récupération des boues. Mais on peut aussi la retrouver dans le traitement de l'air : les pots à poussière des hauts fourneaux fonctionnent suivant ce principe.

I. 7. 3. La centrifugation

La centrifugation est une technique permettant de séparer les composés d'un mélange, en fonction de leur densité, en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide. L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelée centrifugeuse. Cette technique fait partie des opérations unitaires en génie des procédés [17].

I. 7. 4. L'extraction

Une extraction consiste à retirer (extraire) une ou des espèces chimiques d'un milieu solide ou liquide, un moyen d'extraction est utilisé pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange, sur la base des propriétés chimiques ou physiques [17].

Il existe 3 types d'extraction :

I. 7. 4. 1. Extraction Liquide/liquide (L/L)

Cette technique permet d'extraire une substance dissoute dans un solvant, à l'aide d'un autre solvant, appelé solvant d'extraction, dans lequel elle est plus soluble. Le solvant initial et le solvant d'extraction ne doivent pas être miscibles.

I. 7. 4. 2. Extraction Liquide/Solide (L/S)

Cette extraction s'effectue par sorption (adsorption et/ou absorption) suivi par une désorption par élution par exemple.

I. 7. 4. 3. Extraction Solide/Liquide (S/L)

Il s'agit d'extraire une substance présente dans un solide pour la faire passer dans un solvant liquide. La macération, l'infusion et la décoction sont des méthodes d'extractions solide-liquide.

I. 8. Méthodes d'analyse

I. 8. 1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} (1000-25 μm , en pratique gamme 1000-30 μm), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. L'infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5-25 μm , en pratique gamme 30-1,4 μm) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rovibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à 4000 cm^{-1} (2,5-0,7 μm , en pratique gamme 1,4-0,8 μm) peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes

les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon [17].

I. 8. 2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750 -1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe.

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués [18].

I. 8. 3. Spectroscopie d'absorption atomique et photométrie de flamme

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et l'émission de flamme (EF), encore appelée photométrie de flamme, permettent de doser dans pratiquement toute sorte d'échantillon, un ou plusieurs éléments prédéfinis (métaux ou non-métaux). Les appareils correspondants permettent, pour la plupart d'entre eux, d'exécuter des dosages en suivant l'une ou l'autre de ces méthodes, bien que le principe des mesures

soit différent. La sensibilité permet d'atteindre pour certains éléments des concentrations inférieures au mg/L. Les applications sont très nombreuses [18].

Pour doser un élément par l'une ou l'autre de ces méthodes, il doit être sous forme d'atomes libres. L'échantillon est donc porté dans l'appareil à une température d'au moins 2000°C afin de dissocier toutes les combinaisons chimiques dans lesquelles sont l'élément considéré ainsi que tout le reste de l'échantillon. Cette pyrolyse conduit à la concentration totale de l'élément sans permettre de connaître sa répartition entre plusieurs composés dans lesquels il se trouvait éventuellement à l'origine.

Deux dispositifs thermiques coexistent : l'un est constitué par un brûleur alimenté par un mélange gazeux comburant / combustible, l'autre par une sorte de petit four électrique tubulaire.

Dans le premier montage, qui convient pour la plupart des éléments, une solution aqueuse de l'échantillon est nébulisée puis entraînée à débit constant dans la flamme.

Dans le second, l'échantillon est déposé dans un petit tube en graphite ouvert à ses deux extrémités, où il est volatilisé. Ce montage, plus coûteux, est beaucoup plus sensible pour les éléments réfractaires (V, Mo, Zr).

Dans les deux cas le trajet optique source/détecteur traverse la zone contenant les atomes de l'élément passé à l'état libre (sorte de nuage formé d'un gaz d'atomes).

I. 8. 4. Méthodes volumétriques

Les titrages volumétriques les plus répandus sont les titrages acide-base (titrages acidimétriques), l'opérateur fait couler goutte à goutte un acide dans un volume déterminé de base. Ainsi les réactifs réagissent mol à mol. D'autres exemples de titrages sont les titrages d'oxydo-réduction, de complexations et de précipitation.

Le point de neutralisation est connu entre autres, grâce à un indicateur coloré ajouté dans la solution inconnue (cet indicateur change de couleur au moment de la neutralisation) ou grâce à une variation du potentiel ou du pH (mesuré au moyen d'une électrode trempant dans la solution inconnue).

Avant l'équivalence, la solution titrante, immédiatement consommée, est limitante. Il y a diminution de la concentration en ions titrés, et augmentation de la concentration en ions témoins de la solution titrante, ce qui entraîne une diminution ou une augmentation de la conductivité de la solution.

A l'équivalence, la solution titrante et la solution titrée ont réagi dans les proportions stœchiométriques. Les deux réactifs sont limitants et entièrement consommés.

Après l'équivalence, la solution titrée, est totalement consommée. La concentration en ions de la solution titrante augmente, ainsi que la conductance de la solution [17].

Annexes

Annexes

Annexe 1 : La pesé

La pesé est une méthode d'analyse quantitative, le principe est de mettre sur une balance analytique (modèle scout pro 600g) les substances à peser après initialisation de la lecture.

Annexe 2 : Le séchage

Le séchage est une méthode de séparation, dont l'objectif est d'éliminer la phase aqueuse contenue dans l'échantillon à analyser par évaporation. Dans notre cas, on a effectué deux opérations de séchage :

a) Séchage de la margine

Le séchage est effectué par le renversement de 5 ml de margine sur un cristalliseur propre, ensuite l'introduire dans une étuve à 30°C. La température est fixé à 30°C afin d'éviter toute perte de la fraction organique.

b) Séchage des adsorbants (extraction L/S)

Les adsorbants sont séchés sur des cristalliseurs propres dans l'étuve à 105°C.

Annexe 3 : Le lavage

Les phases solides utilisées dans l'extraction L/S sont lavées afin d'éliminer toute impureté organique et/ou minérale. Le lavage s'effectue avec de l'eau distillé chaude.

Le lavage doit se répété jusqu'à l'obtention d'une eau propre. Dans notre cas le processus de lavage c'est répété 6 fois pour le sable rouge et 9 fois pour la sciure de bois.

Annexe 4 : Les phases solides (adsorbants) de l'extraction L/S

a) Le sable

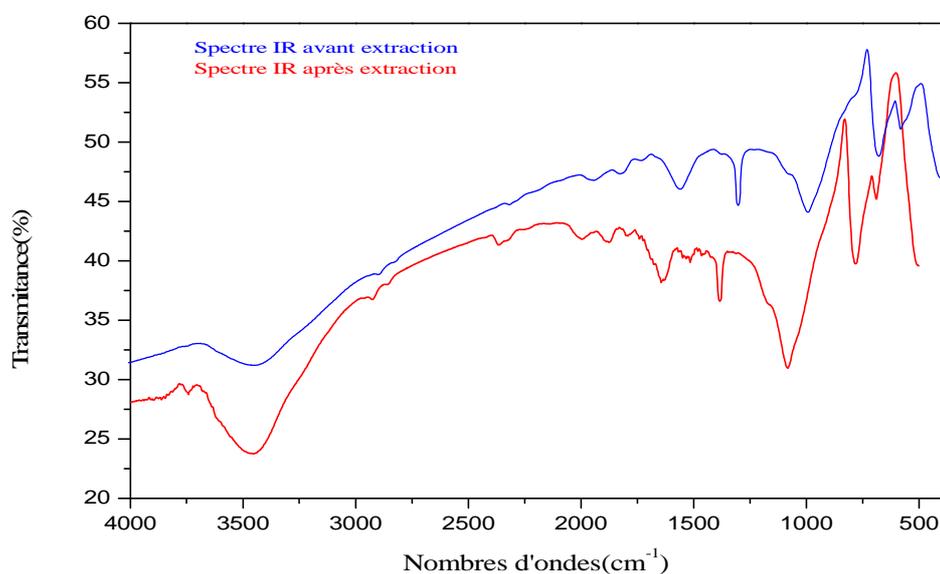
Le sable utilisé est un sable pour construction, appelé sable rouge (sable de BOUSSADA), le sable est lavé, séché et analysé par spectroscopie IR avant le processus d'extraction. Il est séché et analysé par IR après le processus d'extraction.

b) La sciure de bois :

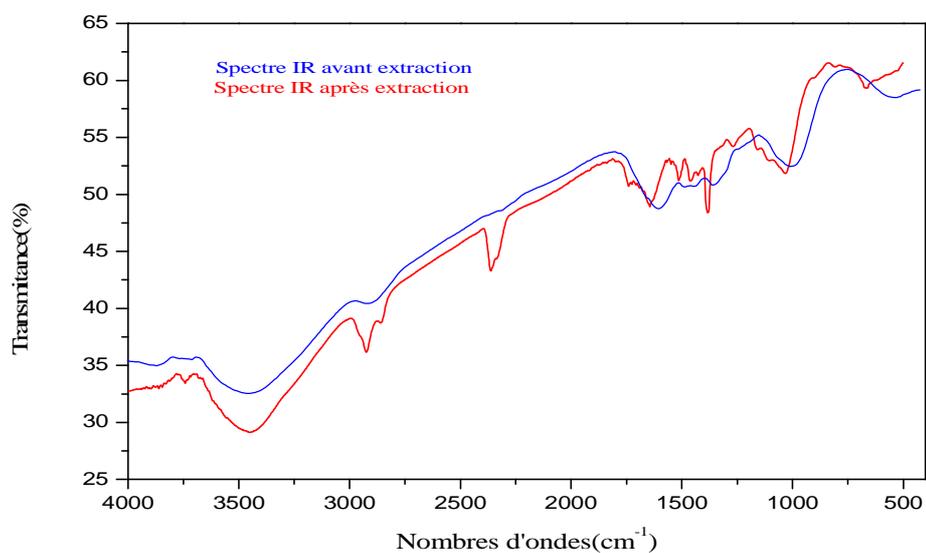
La sciure de bois utilisée est lavée, séchée et analysée par spectroscopie IR avant le processus d'extraction. Elle est séchée et analysée par IR après le processus d'extraction.

Annexe 5 : Les spectres IR des adsorbants avant et après le processus d'extraction

a) Le sable rouge



b) La sciure de bois



Annexe 6 : Tableau des valeurs de la courbe d'étalonnage de la DCO

Concentration en mg d'O ₂ /l	0	100	150	200	250	300	350
Absorbance	0	0,053	0,081	0,113	0,133	0,167	0,195

La valeur de l'absorbance est 0,1876. La concentration sans dilution est 0,312 mg d'O₂/l.

**Annexe 7 : Tableau de variations du pH en fonction du volume de NaOH (0,01 N)
dans les conditions classiques**

{T = 19 ± 2 °C, volume de la margine = 20 ml}

N° de la mesure	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V _{NaOH} (ml)	0	3	7	10	13	16	19	21	23
pH	4,75	4,82	5,06	5,23	5,5	5,82	6,3	6,7	7,22
N° de la mesure	10	11	12	13	14	15	16	17	18
V _{NaOH} (ml)	36	37	38	39	40	40,5	41	41,5	42
pH	10,48	10,59	10,7	10,8	10,88	10,91	10,95	10,99	11,02
N° de la mesure	19	20	21	22	23	24	25	26	27
V _{NaOH} (ml)	36	37	38	39	40	40,5	41	41,5	42
pH	10,48	10,59	10,7	10,8	10,88	10,91	10,95	10,99	11,02
N° de la mesure	28	29	30	31	32	33	34	35	36
V _{NaOH} (m)	43	44	45	55	65	75	85	95	100
pH	11,08	11,14	11,19	11,58	11,7	11,8	11,86	11,93	12

**Annexe 8 : Tableau des valeurs de la courbe d'étalonnage des composés
phénoliques**

Concentration en g/l	0	0,05	0,1	0,2	0,3
Absorbance	0	0,1758	0,3473	0,6868	1,0452

Annexe 9 : Tableaux des valeurs de la courbe d'étalonnage des métaux**a) Le sodium Na**

Concentration en ppm	0	3	5,9	8,6
Absorbance	0	2	4	6

b) Le potassium K

Concentration en ppm	0	2,9	5,7	8,2
Absorbance	0	2	4	6

c) Le fer Fe

Concentration en mg/l	0	0,013	0,028	0,060
Absorbance	0	0,2	0,4	0,8

d) Le zinc Zn

Concentration en mg/l	0	0,053	0,108	0,207
Absorbance	0	0,2	0,4	0,8

e) Le cadmium Cd

Concentration en mg/l	0	0,045	0,088	0,176
Absorbance	0	0,2	0,4	0,8

I. Partie théorique

I. 1. Situation oléicole mondiale

Environ 840 millions d'oliviers sont implantés en méditerranée, et 90 millions dans le reste du monde. Les oliveraies sont de l'ordre de 10 millions d'hectares, soit une densité moyenne de 80 oliviers par hectare.

Plus de 70% des arbres se trouvent en Europe Méditerranéenne, 13% se situent au Proche-Orient, 13% en Afrique du nord et 3% en Amérique Latine et aux Etats Unis d'Amérique [2].

L'oléiculture occupe une place prépondérante dans l'économie nationale de ces pays et particulièrement l'Espagne, l'Italie, la Grèce, la Turquie, la Tunisie et le Maroc.

L'oliveraie couvre dans ces pays 65% de la surface mondiale, et produit 74%, soit 8,4 millions de tonnes d'olives annuellement [3].

Cependant ces pays rejettent des eaux usées appelées margines qui posent actuellement un vrai problème environnemental pour toute la région méditerranéenne. En effet, plus de 30.10^6 m³ de margines sont produits annuellement dans le bassin méditerranéen, alors que le volume mondial est inférieur à 40 millions de m³/an [4].

I. 2. L'oléiculture en Algérie

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. Elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce, le Maroc et la Tunisie, qui sont par ordre d'importance, les plus gros producteurs de l'huile d'olive.

La culture de l'olivier en Algérie occupe une superficie de 168.10^3 hectares de terrain, soit 33 % des 500.10^3 hectares de superficie arboricole nationale et 2% des terres agricoles cultivables [5].

I. 2. 1. L'industrie oléicole en Algérie

Elle occupe traditionnellement le Nord Centre et Nord-Est du pays pour l'olive à huile et le nord-ouest pour l'olive de table. Depuis quelques années, elle se répand plus au Sud et même dans les régions sahariennes. L'oliveraie algérienne génère environ 1% des produits oléicoles dans le monde [5], elle se repartie géographiquement comme le montre la figure ci-dessous :

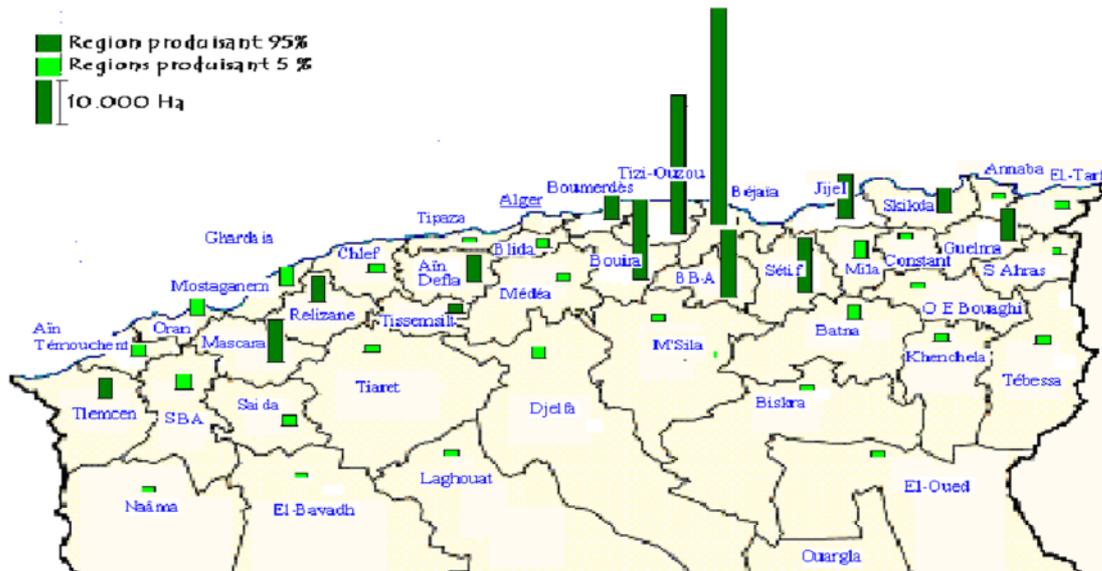


Figure I. 1. Répartition de production des produits oléicoles en Algérie

I. 3. Synoptique de production d'huile d'olives

La production d'huile d'olives a toujours été le principal objectif de la culture de l'olivier. Les méthodes d'extraction ont évolué mais, le processus d'extraction d'huile d'olives reste toujours le même. Il inclut quatre opérations principales : les opérations préliminaires, le broyage, le malaxage et la séparation des phases [6].

I. 3. 1. Les opérations préliminaires

Elles consistent en l'effeuillage des olives qui se fait généralement par aspiration, suivi par le lavage afin d'éliminer les matières étrangères (saletés, moisissures...). Ces matières peuvent d'une part, altérer les propriétés organoleptiques de l'huile (couleur, odeur, goût) et d'autre part, user les broyeurs métalliques.

I. 3. 2. Le broyage

Cette opération consiste à la dilacération du tissu des olives pour libérer les gouttelettes d'huile contenues dans les vacuoles à l'intérieure des cellules d'olives.

I. 3. 3. Le malaxage

Il consiste en un broyage lent et continu de la pâte d'olive préalablement chauffée. Il a pour but de libérer le maximum d'huile en brisant les vacuoles qui sont restées entières durant la phase précédente et d'amasser les gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses.

I. 3. 4. la séparation des phases

Cette opération consiste à :

i. Séparation des phases liquides-solides

Le broyage et le malaxage aboutissent à la formation d'une pâte qui contient de la matière solide et des fluides. La matière solide appelée grignon est formée de débris de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires...etc. alors que la partie fluide est composée d'huile et d'eau de végétation appelée margine.

ii. Séparation des phases liquides-liquides

La séparation entre la phase aqueuse de la phase huileuse se fait essentiellement par simple décantation ou par centrifugation. Elle est basée sur la différence de densité entre l'huile d'olive et l'eau de végétation.

I. 4. Procédés d'extraction d'huiles d'olives

Avec le développement du secteur oléicole, les systèmes traditionnels ont cédé la place aux équipements modernes. Le perfectionnement de ces procédés a permis d'extraire l'huile à travers des phases successives. Auparavant, l'extraction était effectuée de manière discontinue (lavage des olives, broyage mécanique, malaxage, extraction des moûts huileux). De même, après le développement des appareils de

centrifugation, la séparation de l'huile des eaux de végétation est devenue moins onéreuse [6].

I. 4. 1. Procédés en discontinu ou système à presse

Ce sont les systèmes classiques par pression avec broyeurs. Le broyage des olives suivi du malaxage se font sous des meules. Une pâte est obtenue au bout d'une demi-heure environ. Elle est composée de grignon et d'un moût contenant l'huile et les margines. La séparation des deux phases solide-liquide se fait par simple pression, alors que l'huile est séparée des margines par décantation naturelle.

I. 4. 2 Procédés en continu ou système à centrifugation

L'extraction d'huile d'olive se fait à travers des phases successives contrairement au procédé discontinu. Les olives sont lavées, broyées, mélangées avec l'eau chaude et malaxées. Les phases liquides et solides sont séparées par centrifugation. Le moût subit à son tour une centrifugation pour séparer l'huile des margines.

I. 4. 3. Comparaison entre les procédés en discontinu et en continu

La différence substantielle entre les deux procédés réside dans la durée des opérations et les rendements en termes de quantité et de qualité de l'huile par quintal d'olives traitées.

Les installations à cycle continu permettent de réduire la main d'œuvre et d'augmenter la capacité de production globale d'huile d'olive. Néanmoins, ces installations présentent des inconvénients dus principalement à la consommation élevée d'eau chaude dont le volume peut parfois dépasser celui des olives mises en œuvre, ce qui se traduit par une production accrue de margines.

Dans les systèmes traditionnels, l'extraction se fait sans addition significative d'eau, ce qui se répercute sur la charge des margines en matières organique et en suspension. En effet, les margines des unités traditionnelles sont plus chargées et plus concentrées que ceux des unités modernes.

Certains auteurs rapportent que la DCO des margines provenant d'un procédé d'extraction par centrifugation varie entre 20 et 200 g d'O₂/l de margines. Celle des margines produites par les systèmes d'extraction par pression varie entre 100 et 390 g d'O₂/l de margines [6].

I. 5. Les sous-produits de l'industrie oléicole en Algérie

L'identification de la nature et des quantités de déchets issus des industries d'extraction d'huile d'olives nous permet d'évaluer approximativement les dangers du rejet de ses sous-produits [5].

La figure qui suit représente les quantités de déchets (liquide et solide) produits pour une production 40.10³ tonnes d'huile d'olives.

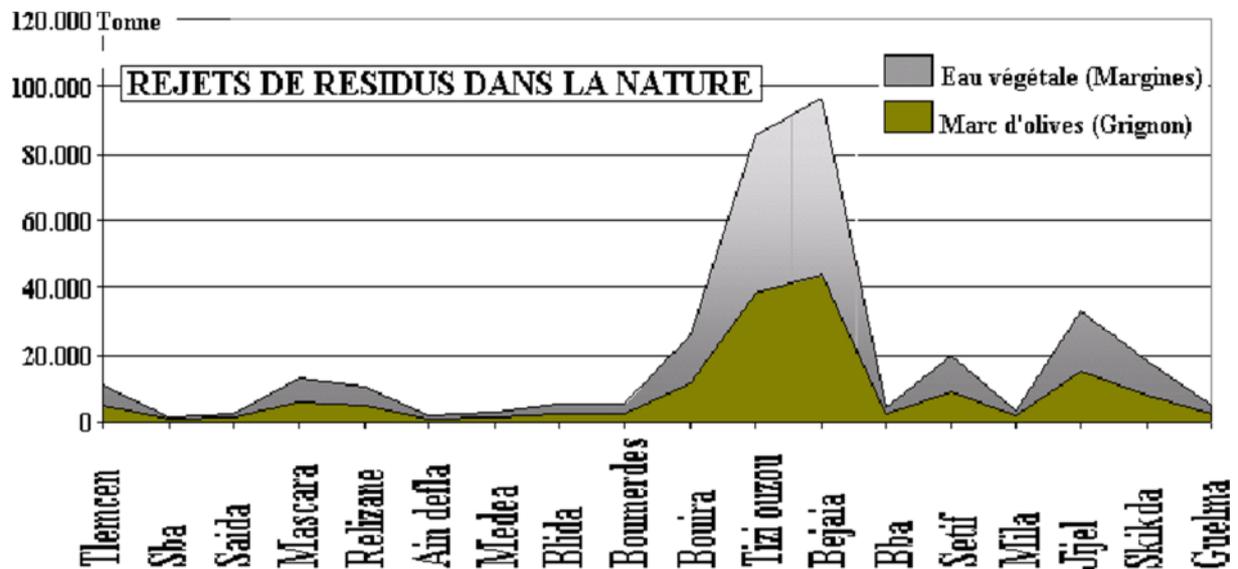


Figure I. 2. Quantité de résidus produits pour une production de 40.10³ t d'huile

I. 6. La margine

Le procédé d'extraction de l'huile d'olive engendre la production d'effluents liquides, nommés margines ou parfois eaux de végétation. Le pressage de 1 tonne d'olives produit en moyenne 1,5 tonnes de margines avec les modes de production modernes. Les variations constatées dépendent des processus d'extraction : lavage préalable ou non des olives, humidification des pâtes durant le pressage [5].

Le processus de trituration des olives produit principalement l'huile d'olive vierge et l'huile de grignon (huile secondaire extraite par des solvants organiques) et engendre deux résidus l'un liquide, les margines et l'autre solide, les grignons. Les olives contiennent environ 20% d'huile, 30% de grignons et 50% d'eau de végétation.

Les margines sont composées de 40 à 50% de l'eau végétale qui provient du fruit (olive) et le reste de l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration [7].

La quantité et la qualité des margines produites dépendent essentiellement du système d'extraction utilisé. On estime que la production de 30.10^3 tonnes d'huile est accompagnée de 75.10^3 m³ de margines. En moyenne, 100 kg d'olives produisent 50 litres de margines via la centrifugation et environ 10 litres par le système classique de pression [8].

En général, les margines sont de couleur brune-rougeâtre à noire. Cette variation de couleur est due à plusieurs facteurs : la variété et le degré de maturité des olives, l'état de fraîcheur des margines, la proportion relative des composés phénoliques... etc. [9].

I. 6. 1. Problématique environnementale générée par les margines

Les margines sont extrêmement chargées en matières organiques particulièrement les composés phénoliques qui exercent une activité polluante trop élevée. D'ailleurs, certaines études rapporte qu'un mètre cube de margines provoque une pollution égale à celle de 1500 personnes en un jour [1].

D'autant plus que le taux de matières en suspension est 100 fois supérieur à celui des eaux usées domestiques. Des études ont montrées également que la DCO des margines est 200 à 400 fois supérieure à celle d'une eau usée typiquement municipale [19].

Le rejet de ces effluents dans les milieux aquatiques entraîne une diminution de la concentration en oxygène dissous. Les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu en subissant une quinonisation, ce qui rend l'environnement irrespirable avec une asphyxie de toute vie aquatique.

En effet, le rejet des margines reste jusqu'à présent un problème écologique prépondérant ainsi qu'un redoutable souci pour les pays producteurs d'huile d'olive où de larges volumes sont produits dans des intervalles de temps très brefs s'étendant de Novembre Jusqu'à Avril [10].

I. 6. 2. Caractérisation physico-chimique des margines

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune-rougeâtre à noire avec une forte odeur d'olive et un aspect trouble. Leur pH est acide (4 - 5,5) avec un fort pouvoir tampon et une odeur fétide qui se développe au fur et à mesure que les margines vieillissent.

Elles ont généralement une forte salinité due à l'ajout important de sel pour la conservation des olives (conductivité supérieure à 10 mS/cm) [11].

La composition des margines a été étudiée par plusieurs chercheurs et comporte approximativement 83 à 94% d'eau, 4 à 16% de matières organiques et 0,4 à 2,5% de substances minérales [12].

I. 6. 2. 1. Fraction minérale

Les margines contiennent des quantités significatives en sels minéraux dont 80% sont solubles (phosphates, sulfates et chlorures) et 20% insolubles (carbonates et silicates).

Les éléments les plus représentatifs sont le potassium (47%), les carbonates (21%), les phosphates (14%) et le sodium (7%), Le tableau suivant regroupe les concentrations de ces éléments [13].

Tableau I. 1. Composition minérale des margines

Elément	Concentration (mg/l)
Orthophosphates (PO_4^{3-})	800,6
Chlorures (Cl^-)	270,2
Sulfate (SO_4^{2-})	16,68
Sodium (Na^+)	5370,9
Potassium (K^+)	15295,5
Calcium (Ca^{2+})	1167,6
Magnésium (Mg^{2+})	410,3
Fer (Fe^{++})	103,4
Aluminium (Al^+)	8,34
Chrome (Cr^{5+})	0,66
Nickel (Ni^{++})	3,36
Cobalt (Co^+)	1,33
Manganèse (Mn^{++})	1,66
Cadmium (Cd^+)	0,83
Oxyde de silicium (SiO_2^-)	41,7
Zinc (Zn^{++})	10,0

I. 6. 2. 2. Fraction organique

Les margines comportent deux fractions organiques : une fraction insoluble dans la phase aqueuse constituée essentiellement de pulpes d'olives. Cette fraction représente les matières en suspension et colloïdales, et une autre fraction soluble dans la phase aqueuse et contient les sucres, les acides organiques et les composés phénoliques [14].

a) Les sucres

Les études effectuées sur les margines ont montré que la teneur en glucides varie entre 2 et 8% du poids de la pulpe d'olive fraîche [15].

b) Les acides organiques

La proportion des acides organiques présente dans les margines varie entre 0,5 et 1,5% (p/v). Les principaux acides organiques rencontrés sont les acides fumarique, glycérique, lactique, malique et malonique [15].

c) Les huiles

La concentration d'huile résiduelle contenue dans les margines est très variable selon le procédé d'extraction utilisé. Elle varie entre [0,02 et 1%] [15].

d) Les 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. Leur solubilisation dans l'huile est cependant bien inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée détectée dans les margines [15].

La teneur en composés phénoliques dans les margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive et de la variété d'olive traitée. En général, elle varie entre 5 et 9 g/l et elle peut même dépasser les 9 g/l [15].

I. 7. Méthodes de séparation

I. 7. 1. La filtration

La filtration est un procédé permettant de séparer un solide en suspension du liquide dans lequel il se trouve. Elle s'effectue en utilisant un milieu poreux qui peut être facilement pénétré par le liquide, sans laisser passer le solide à séparer [17].

I. 7. 2. La décantation

La décantation est une opération de séparation mécanique, sous l'action de la gravitation, de plusieurs phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide. On peut ainsi séparer soit plusieurs liquides non-miscibles de densités différentes, soit des solides insolubles en suspension dans un liquide [17].

I. 7. 2. 1. Séparation de liquides

Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, comme l'huile et l'eau, il suffit de laisser reposer le mélange pour que le liquide le plus dense se place en dessous du liquide le moins dense, et qu'apparaisse une surface de séparation horizontale entre les deux liquides.

Au laboratoire de chimie ou de biologie on utilise couramment ce procédé lors des extractions liquide-liquide impliquant une phase aqueuse et une phase organique. On utilise alors une ampoule à décanter pour séparer les deux phases.

I. 7. 2. 2. Séparation de matières solides

Si on laisse reposer un liquide contenant des particules en suspension, on observe que sous l'action de la gravitation et de la poussée d'Archimède les particules tombent vers le fond ou remontent à la surface selon leur densité et leur diamètre. On appelle alors généralement le liquide « surnageant » et le solide tombé au fond « dépôt ».

Cette technique de séparation est surtout utilisée pour le traitement des eaux usées : dessablage, déshuilage, récupération des boues. Mais on peut aussi la retrouver dans le traitement de l'air : les pots à poussière des hauts fourneaux fonctionnent suivant ce principe.

I. 7. 3. La centrifugation

La centrifugation est une technique permettant de séparer les composés d'un mélange, en fonction de leur densité, en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide. L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelée centrifugeuse. Cette technique fait partie des opérations unitaires en génie des procédés [17].

I. 7. 4. L'extraction

Une extraction consiste à retirer (extraire) une ou des espèces chimiques d'un milieu solide ou liquide, un moyen d'extraction est utilisé pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange, sur la base des propriétés chimiques ou physiques [17].

Il existe 3 types d'extraction :

I. 7. 4. 1. Extraction Liquide/liquide (L/L)

Cette technique permet d'extraire une substance dissoute dans un solvant, à l'aide d'un autre solvant, appelé solvant d'extraction, dans lequel elle est plus soluble. Le solvant initial et le solvant d'extraction ne doivent pas être miscibles.

I. 7. 4. 2. Extraction Liquide/Solide (L/S)

Cette extraction s'effectue par sorption (adsorption et/ou absorption) suivi par une désorption par élution par exemple.

I. 7. 4. 3. Extraction Solide/Liquide (S/L)

Il s'agit d'extraire une substance présente dans un solide pour la faire passer dans un solvant liquide. La macération, l'infusion et la décoction sont des méthodes d'extractions solide-liquide.

I. 8. Méthodes d'analyse

I. 8. 1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} (1000-25 μm , en pratique gamme 1000-30 μm), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. L'infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5-25 μm , en pratique gamme 30-1,4 μm) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rovibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à 4000 cm^{-1} (2,5-0,7 μm , en pratique gamme 1,4-0,8 μm) peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes

les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon [17].

I. 8. 2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750 -1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe.

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués [18].

I. 8. 3. Spectroscopie d'absorption atomique et photométrie de flamme

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et l'émission de flamme (EF), encore appelée photométrie de flamme, permettent de doser dans pratiquement toute sorte d'échantillon, un ou plusieurs éléments prédéfinis (métaux ou non-métaux). Les appareils correspondants permettent, pour la plupart d'entre eux, d'exécuter des dosages en suivant l'une ou l'autre de ces méthodes, bien que le principe des mesures

soit différent. La sensibilité permet d'atteindre pour certains éléments des concentrations inférieures au mg/L. Les applications sont très nombreuses [18].

Pour doser un élément par l'une ou l'autre de ces méthodes, il doit être sous forme d'atomes libres. L'échantillon est donc porté dans l'appareil à une température d'au moins 2000°C afin de dissocier toutes les combinaisons chimiques dans lesquelles sont l'élément considéré ainsi que tout le reste de l'échantillon. Cette pyrolyse conduit à la concentration totale de l'élément sans permettre de connaître sa répartition entre plusieurs composés dans lesquels il se trouvait éventuellement à l'origine.

Deux dispositifs thermiques coexistent : l'un est constitué par un brûleur alimenté par un mélange gazeux comburant / combustible, l'autre par une sorte de petit four électrique tubulaire.

Dans le premier montage, qui convient pour la plupart des éléments, une solution aqueuse de l'échantillon est nébulisée puis entraînée à débit constant dans la flamme.

Dans le second, l'échantillon est déposé dans un petit tube en graphite ouvert à ses deux extrémités, où il est volatilisé. Ce montage, plus coûteux, est beaucoup plus sensible pour les éléments réfractaires (V, Mo, Zr).

Dans les deux cas le trajet optique source/détecteur traverse la zone contenant les atomes de l'élément passé à l'état libre (sorte de nuage formé d'un gaz d'atomes).

I. 8. 4. Méthodes volumétriques

Les titrages volumétriques les plus répandus sont les titrages acide-base (titrages acidimétriques), l'opérateur fait couler goutte à goutte un acide dans un volume déterminé de base. Ainsi les réactifs réagissent mol à mol. D'autres exemples de titrages sont les titrages d'oxydo-réduction, de complexations et de précipitation.

Le point de neutralisation est connu entre autres, grâce à un indicateur coloré ajouté dans la solution inconnue (cet indicateur change de couleur au moment de la neutralisation) ou grâce à une variation du potentiel ou du pH (mesuré au moyen d'une électrode trempant dans la solution inconnue).

Avant l'équivalence, la solution titrante, immédiatement consommée, est limitante. Il y a diminution de la concentration en ions titrés, et augmentation de la concentration en ions témoins de la solution titrante, ce qui entraîne une diminution ou une augmentation de la conductivité de la solution.

A l'équivalence, la solution titrante et la solution titrée ont réagi dans les proportions stœchiométriques. Les deux réactifs sont limitants et entièrement consommés.

Après l'équivalence, la solution titrée, est totalement consommée. La concentration en ions de la solution titrante augmente, ainsi que la conductance de la solution [17].

Références bibliographiques

Annexes

Annexes

Annexe 1 : La pesé

La pesé est une méthode d'analyse quantitative, le principe est de mettre sur une balance analytique (modèle scout pro 600g) les substances à peser après initialisation de la lecture.

Annexe 2 : Le séchage

Le séchage est une méthode de séparation, dont l'objectif est d'éliminer la phase aqueuse contenue dans l'échantillon à analyser par évaporation. Dans notre cas, on a effectué deux opérations de séchage :

a) Séchage de la margine

Le séchage est effectué par le renversement de 5 ml de margine sur un cristalliseur propre, ensuite l'introduire dans une étuve à 30°C. La température est fixé à 30°C afin d'éviter toute perte de la fraction organique.

b) Séchage des adsorbants (extraction L/S)

Les adsorbants sont séchés sur des cristalliseurs propres dans l'étuve à 105°C.

Annexe 3 : Le lavage

Les phases solides utilisées dans l'extraction L/S sont lavées afin d'éliminer toute impureté organique et/ou minérale. Le lavage s'effectue avec de l'eau distillé chaude.

Le lavage doit se répété jusqu'à l'obtention d'une eau propre. Dans notre cas le processus de lavage c'est répété 6 fois pour le sable rouge et 9 fois pour la sciure de bois.

Annexe 4 : Les phases solides (adsorbants) de l'extraction L/S

a) Le sable

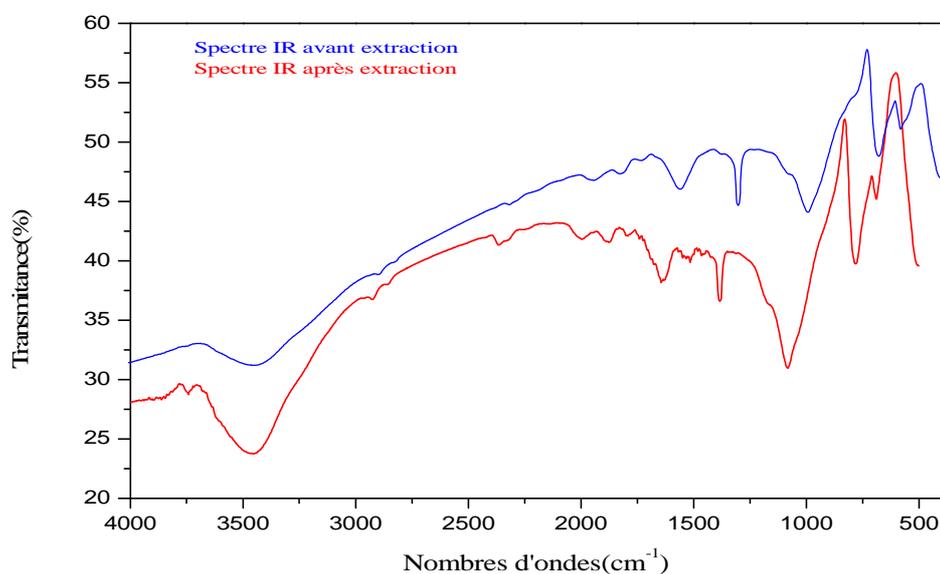
Le sable utilisé est un sable pour construction, appelé sable rouge (sable de BOUSSADA), le sable est lavé, séché et analysé par spectroscopie IR avant le processus d'extraction. Il est séché et analysé par IR après le processus d'extraction.

b) La sciure de bois :

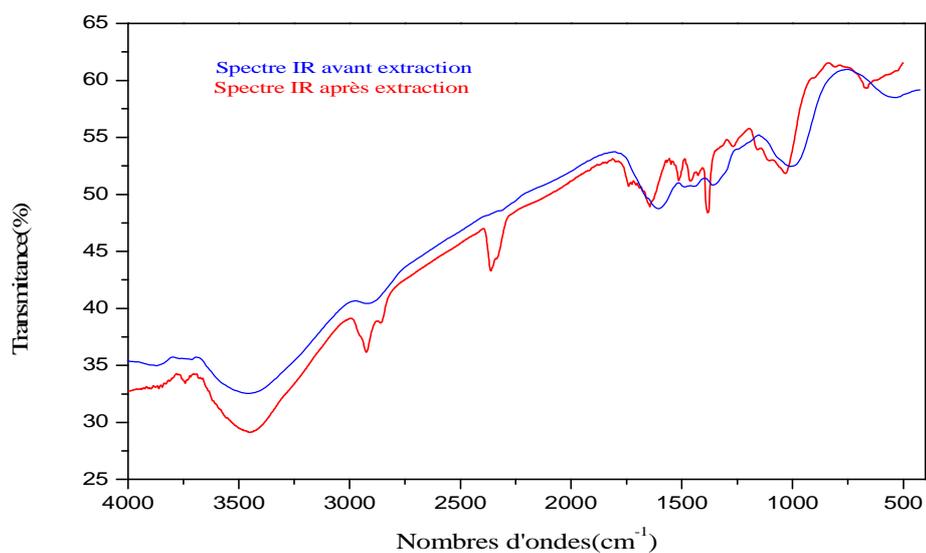
La sciure de bois utilisée est lavée, séchée et analysée par spectroscopie IR avant le processus d'extraction. Elle est séchée et analysée par IR après le processus d'extraction.

Annexe 5 : Les spectres IR des adsorbants avant et après le processus d'extraction

a) Le sable rouge



b) La sciure de bois



Annexe 6 : Tableau des valeurs de la courbe d'étalonnage de la DCO

Concentration en mg d'O ₂ /l	0	100	150	200	250	300	350
Absorbance	0	0,053	0,081	0,113	0,133	0,167	0,195

La valeur de l'absorbance est 0,1876. La concentration sans dilution est 0,312 mg d'O₂/l.

**Annexe 7 : Tableau de variations du pH en fonction du volume de NaOH (0,01 N)
dans les conditions classiques**

{T = 19 ± 2 °C, volume de la margine = 20 ml}

N° de la mesure	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V _{NaOH} (ml)	0	3	7	10	13	16	19	21	23
pH	4,75	4,82	5,06	5,23	5,5	5,82	6,3	6,7	7,22
N° de la mesure	10	11	12	13	14	15	16	17	18
V _{NaOH} (ml)	36	37	38	39	40	40,5	41	41,5	42
pH	10,48	10,59	10,7	10,8	10,88	10,91	10,95	10,99	11,02
N° de la mesure	19	20	21	22	23	24	25	26	27
V _{NaOH} (ml)	36	37	38	39	40	40,5	41	41,5	42
pH	10,48	10,59	10,7	10,8	10,88	10,91	10,95	10,99	11,02
N° de la mesure	28	29	30	31	32	33	34	35	36
V _{NaOH} (m)	43	44	45	55	65	75	85	95	100
pH	11,08	11,14	11,19	11,58	11,7	11,8	11,86	11,93	12

**Annexe 8 : Tableau des valeurs de la courbe d'étalonnage des composés
phénoliques**

Concentration en g/l	0	0,05	0,1	0,2	0,3
Absorbance	0	0,1758	0,3473	0,6868	1,0452

Annexe 9 : Tableaux des valeurs de la courbe d'étalonnage des métaux**a) Le sodium Na**

Concentration en ppm	0	3	5,9	8,6
Absorbance	0	2	4	6

b) Le potassium K

Concentration en ppm	0	2,9	5,7	8,2
Absorbance	0	2	4	6

c) Le fer Fe

Concentration en mg/l	0	0,013	0,028	0,060
Absorbance	0	0,2	0,4	0,8

d) Le zinc Zn

Concentration en mg/l	0	0,053	0,108	0,207
Absorbance	0	0,2	0,4	0,8

e) Le cadmium Cd

Concentration en mg/l	0	0,045	0,088	0,176
Absorbance	0	0,2	0,4	0,8

Conclusion générale

De cette étude préliminaire, plusieurs constatations ont été notées, notamment :

- La séparation de la phase solide (suspension) par filtration peut s'effectuer par filtre en papier adéquate de faible diamètre de pores ou par centrifugation à une vitesse suffisante.
- La margine filtrée est de nature acide et contient divers constituants en composés organiques.
- La phase solide séparée après filtration est de nature organique.
- La margine filtrée contient des proportions importantes de matières en suspension et en composés phénoliques.
- Une partie (0,1% massique) des composés organiques de la margine peut se séparer par décantation, après plusieurs semaines.
- L'ensemble des opérations : filtration, décantation, extraction par solvant et adsorption ne permettent qu'une séparation partielle des composés organiques et des composés phénoliques en particulière.
- La margine nécessite probablement plusieurs opérations d'extraction par solvant ou d'adsorption pour séparer la totalité des composés organiques.

Cette étude a montré aussi que les margines contiennent en plus de l'eau et des composés organiques des espèces minérales et des cations métalliques.