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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI
TIZI OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie
Option : Chimie de l'environnement

Présenté par :

M^lle.^ **DAHEB Zohra** M^lle.^ **YADDADENE Malha**

Sujet

ETUDE DE L'ADSORPTION DES COMPOSES PHENOLIQUES DES MARGINES D'OLIVE SUR UNE ARGILE LOCALE

Devant le jury composé de:

M.ELIAS Abdelhamid ;	**Professeur ; UMMTO**	**Président**
M.MOUSSAOUI Ramdane ;	**M.C.(A) ; UMMTO**	**Rapporteur**
M^me^ BEKDA Hamida ;	**M.A.(A) ; UMMTO**	**Examinatrice**
M^me^ AMAOUZ Nouara ;	**M.C.(B); UMMTO**	**Examinatrice**

Soutenu le : 19 /09/ 2012

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie appliqué et génie chimique à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Nous souhaitons remercier M^{r} Tezkratt Said. Directeur de ce laboratoire pour son accueil.

Nous tenons tout d'abord à adresser nos remerciements les plus sincères à notre promoteur M^{r} Moussaoui Ramdane maitre de conférences classe A à l'UMMTO pour le temps précieux qu'il nous a consacré, pour son sérieux et pour le fait de n'avoir ménagé aucun effort à mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Nos sincères remerciements à M^{r} ELIAS Abdelhamid professeur à l'université Mouloud Mammeri de tizi-Ouzou pour l'honneur qu'il nous a fait de présider le jury.

Toute notre respectueuse reconnaissance à Madame BEKDA Hamida maitre assistante à l'UMMTO d'avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Nous remercions également Madame AMAOUZ Nouara maître de Conférences classe B à l'UMMTO pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail et d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Nous remercions vivement tous ceux et celles qui ont participé discrètement à l'accomplissement de ce mémoire.

DEDICACE

A mes très chers parents

A mes chers frères

A mes adorables sœurs

A toute ma famille

A tout mes amis (es)

A tous ceux qui me sont chers.

YADDADENE

DEDICACE

A mes très chers parents

A mes chers frères

A mes adorables sœurs

A toute ma famille

A tout mes amis (es)

A tous ceux qui me sont chers.

DAHEB

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE…..…….. 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1. Industrie Oléicole

1.1. Oléiculture……... 2

1.1.1. Définition ……..... 2

1.1.2. Principaux pays producteurs d'huile d'olive ……. 2

1.1.3. Secteur oléicole en Algérie ……. 3

1.2. Synoptique de fabrication d'huile d'olive……... 4

1.2.1. Opérations préliminaires ……. 4

1.2.2. Broyage ……... 4

1.2.3. Malaxage…….. 4

1.2.4. Séparation des phases …….. 4

1.3. Procédés d'extraction de l'huile d'olive……. 5

1.4. Sous produits de l'oléiculture…… 6

1.4.1. Grignons……... 6

1.4.2. Margines……... 6

Chapitre 2. Margines

2.1. Origine des margines ……..... 7

2.2. Définition …….. 7

2.3. Caractéristiques des margines ……... 7

2.4. Composition et caractéristiques physico- chimiques des margines ……... 7

2.4.1. Composition …… 7

2.4.2. Caractéristiques physico- chimiques ……... 8

2.5. Impact des margines d'olive sur l'environnement …… 9

2.5.1. Impact sur les eaux …….. 9

2.5.2. Impact sur les sols ……... 9

2.5.3. Impact sur les plantes……... 9

2. 6. Valorisation et utilisation des margines …….. 10

Chapitre 3. Les composés phénoliques

3.1. Origine et définition des composés phénoliques …….. 11
3.2. 3.2. Types de composés phénoliques…… 11
3. 2. 1. Monomères phénoliques…….. 11
3.2.1.1. Acides phénoliques…… 11
3.2.1.2. Alcools phénoliques…… 11
3.2.1.3. Autres composés phénoliques ……... 11
3.2.2. Les polymères phénoliques…… 12

Chapitre 4. Phénomènes d'adsorption

4.1. Définition de l'adsorption……. 13
4.2. Phénomène d'adsorption …….. 13
4.2.1. Origine du phénomène …….. 13
4.2.2. Type d'adsorption……... 13
4.2.2.1. Adsorption physique……... 13
4.2.2.2. Adsorption chimique ……. 14
4.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption …… 14
4.3. 1. Nature de l'adsorbant ……..... 14
4.3.2. Type d'adsorbant ……... 15
4.3.3. Nature de l'adsorbat ……... 15
4.3.4. Nature du milieu …… 15
4.3.4.1. pH…… 15
4.3.4.2. Température…… 15
4.4. Mode de mise en œuvre de l'adsorption …….. 15
4.4.1. Adsorption statique ……... 15
4.4.2. Adsorption dynamique……... 16
4.5. Les données de mesure de l'adsorption ……... 16
4.6. Classification des isothermes ……... 16
4.6.1. Isotherme de type I …… 17
4.6.2. Isotherme de type II …….. 17
4.6.3. Isotherme de type III ……. 17
4.6.4. Isotherme de type IV ……. 17
4.6.5. Isotherme de type V ……... 17
4.7. Equations des différentes isothermes d'adsorption……..... 17

4.7.1. Adsorption en monocouche ……... 18
4.7.1.1. Isotherme de Langmuir …….. 18
4.7.1.2. Isotherme de Freundlich ……. 18
4.7.2. Adsorption en multicouche…… 19
4.8. Application de l'adsorption ……..... 19

Chapitre 5 : Matériaux adsorbants

5.1. Introduction …….. 20
5.2. Divers matériaux adsorbants……. 20
5.2.1. Charbon actif ……. 21
5.2.2. Zéolithes …… 21
5.2.3. Alumines activées…….. 21
5.2.4. Gels de silice …… 21
5.2.5. Argiles activées ……. 22
5.3. Caractéristiques des adsorbants…… 22

Chapitre 6. Les argiles

6.1. Définition…….. 23
6.2. Composition des argiles…… 23
6.3. Structure des minéraux argileux ……. 23
6.4. Principaux adsorbants argileux……. 25
6.5. Types de bentonites……... 25
6.6. Activation de la bentonite..... 26
6.7. Propriétés et rôle des minéraux argileux……... 27
6.8. Les propriétés physico – chimiques des argiles…… 28
6.9. Application des bentonites…… 28

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre1. Matériel et méthodes

1. Matériel…… 30
1.1. Margines……..... 30
1.2. Adsorbant…….. 30
2. Méthodes…….. 30
2.1. Détermination du pH de l'argile…… 30
2.1.2. Fractionnement de l'argile par décantation…… 30

2.2. Préparation des margines…….... 31
2.3. Caractérisation des margines…… 31
2.3.1. pH…….... 31
2.3.2. Conductivité électrique…….. 31
2.3.3 Teneur en eau et en matière sèche……... 31
2.3.4. Teneur en cendre…….... 32
2.3.5. Teneur en matières volatiles en suspension……... 32
2.3.6 Demande chimique en oxygène (DCO)…….. 33
2.3.7. Teneur en composés phénoliques……... 33
2.3.8. Teneur en Sucre totaux …….. 33
2.4. Méthodes spéctrophotometriques…….. 33
2.4.1. UV- Visible…….... 34
2.4.2. Infrarouge……...… 34
2.5. Microscopie Electronique à Balayage……... 34
Chapitre2. Résultats et discussions
2.1. Caractéristiques des margines…… 35
2. 2. Adsorption des composés phénoliques des margines…….. 36
2.2.1. Adsorption sur l'argile brute……. 36
2.2.1.1. Influence du temps de contact sur le taux d'élimination……. 36
2.2.1.2. Effet du pH ……..... 37
2.2.1.3. Effet de la vitesse d'agitation…….. 38
2.2.1.4. Effet du rapport solide-liquide (S/L)……... 39
3.2.1.5 Effet de la Température…… 40
2.2.2 Adsorption sur l'argile issue de test de décantation…… 42
2.3. Absorption en infrarouge…….. 43
2.3.1. Argile brute……..... 43
2.3.2. L'argile ayant subi le test de décantation……... 44
2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)…… 45
2.5. Modélisation de l'équilibre d'adsorption…….. 46
2.5.1. Isotherme d'adsorption…….. 46
2.5.2. Modélisation…….. 46

Conclusion…….... 48

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

Liste des figures :

Figure 1. Système à deux phases……
Figure 2. Système à trois phases…….
Figure 3. Représentation schématique du phénomène d'adsorption…….
Figure 4. Isothermes d'adsorption…….
Figure 5. Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux……...
Figure 6. Structures des matériaux adsorbants vu sous un microscope électronique……...
Figure 7. Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium et de magnésium ainsi que leur agencement en couche……...
Figure 8. Représentation schématique des minéraux argileux……...
Figure 9. Influence du temps de contact sur l'adsorption des composés phénoliques des Margines sur l'argile à pH des margines (pH=4.5)……...
Figure 10. Influence du pH sur l'adsorption des composés phénoliques des Margines sur l'argile…….
Figure 11. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des composés phénoliques des Margines sur l'argile à PH=2……..
Figure 12. Influence de la masse d'argiles (Rapp S/L**.**50) sur l'adsorption des composés phénoliques des Margines sur l'argile à PH=2……
Figure 13. Influence de la Température sur l'adsorption des composés phénoliques des Margines sur l'argile à pH=2……..
Figure 15. Spectre d'absorption d'une argile naturelle avant adsorption……..
Figure 16. Spectre d'absorption d'une argile naturelle après adsorption……..
Figure 17. Spectre d'absorption d'une argile décanté avant adsorption……...
Figure 18. Spectre d'absorption d'argile décantée après adsorption……..

Liste des tableaux

Tableau 1. Nombre d'oliviers et les superficies occupées par les oliveraies dans les six…… principaux pays méditerranéens oléicoles……..

Tableau 2. Répartition de la production mondiale d'huile d'olive……

Tableau 3. Composition minérale des margines d'olive…….

Tableau 4. Principales caractéristiques des margines d'olive……..

Tableau 5. Quelques structures des composés phénoliques…….

Tableau 6. Différences principales entre l'adsorption physique et chimique……..

Tableau 7. Surface spécifique et la capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux……..

Tableau 8. Quelques caractéristiques des margines étudiée……...

Tableau 9. Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur l'argile…….

Liste des abréviations

b : La constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant

Ce : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre

CEC : Capacité d'échange cationique

CPG: Chromatographie en phase gazeuse

DBO : Demande Biologique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

H% : Humidité

ha : Hectare

HPLC: Chromatographie liquide à haute pression

IR: Spectroscopie Infrarouge

Kcal/mol: kilocalorie/mol

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

MES : Matière Sèche

MM : Teneur en cendre

mS/cm : Milli siemens/Centimètre

MVS: Matières Volatiles en Suspension

pH : Potentiel hydrique

$\mathbf{q_m}$: Capacité d'adsorption ultime

S/L : Solide / Liquide

tr/mn : Tours / Minute

UV: Ultra Violet

Vm : Volume des margines

x/m: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant

Introduction

Le secteur oléicole qui a comme principale objectif la production de l'huile d'olive joue un rôle très important sur le plan socio-économique. Il contribue activement à la fixation des populations en milieu rural.

Cette activité située principalement dans le bassin méditerranéen engendre deux résidus : l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines) **[63]**. En Algérie, ces deux sous produits ont peu de valeur économique. Les grignons sont utilisés comme combustible et les margines sont rejetées directement dans les égouts ou dans les cours d'eau sans aucun traitement préalable. Ces effluents liquides produits en grande quantité par les huileries d'olive posent de sérieux problèmes pour l'environnement. Le problème des margines ne se posait pas encore il y a un siècle. Les quantités d'huile d'olive produites alors de manière traditionnelle étaient bien moins importantes que les quantités actuelles. La nature pouvait donc s'auto-épurer. L'effet nocif de ces margines dérive de leur contenu en matières organiques représentés essentiellement par des composés polyphénoliques en grande concentration (3 à 12 mg/l). Ces composés phénoliques toxiques et responsables de la coloration brune-rougeâtre à noire des margines **[46]** sont des substances très difficilement biodégradables.

Ces considérations ont conduit plusieurs chercheures à développer des procédés de décontamination. Ces techniques aussi bien physiques, chimiques et même biologiques consistent à traiter ces effluents en vue de réduire leur impact sur l'environnement **[68]**.

L'objectif assigné à cette présente étude est la recherche d'un matériau adsorbant naturelle, très disponible et surtout pas onéreux pouvant donner de bons taux d'élimination des composés phénoliques des margines d'olive. Ce matériau consiste en une argile locale de type bentonite. L'étude de l'effet des paramètres : S/L (solide/liquide, masse de l'adsorbent, pH, vitesse d'agitation et température a été effectuée. L'effet de deux granulométries de l'argile a été aussi examiné.

Etude bibliographique

Chapitre 1
Industrie oléicole

1.1. Oléiculture

1.1.1. Définition

L'industrie oléicole est une activité économique importante, dont 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 **[6].**

1.1.2. Principaux pays producteurs d'huile d'olive

La culture des oliviers fait partie de la tradition méditerranéenne, C'est un symbole de civilisation chez les méditerranéens et en même temps un délice nécessaire sur leurs tables.

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 de ces pays représente environ 65% de la superficie cultivée dans le monde : soit 8,4 millions de tonnes d'olives annuellement **[62].** Le nombre d'oliviers et les superficies occupées par les oliveraies dans les six principaux pays méditerranéens **[36]** sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1. Nombre d'oliviers et les superficies occupées par les oliveraies dans les six principaux pays méditerranéens oléicoles **[36].**

Pays méditerranéens	**Oliviers (10^6)**	**Superficie (10^6 ha)**
Espagne	210	2,00
Italie	190	1,20
Grèce	95	0,70
Turquie	70	0,90
Tunisie	60	1,50
Maroc	62	0,55

La production mondiale d'huile d'olive au cours de la campagne 2009/2010 est donnée par le tableau 2. L'Espagne et l'Italie sont les pays qui produisent le plus d'huile d'olive. Leur production représente prés des 2/3 de celle mondiale **[22].** Parmi les pays du maghreb, c'est la Tunisie qui occupe de loin le premier rang avec une production de 140000 tonnes d'huile. L'Algérie occupe la dernière place avec seulement 50000 tonnes d'huile d'olive (2009/2010) .

La Répartition de la production mondiale d'huile d'olive est donnée par le tableau 2.

Tableau 2. Répartition de la production mondiale d'huile d'olive (Campagne 2009/2010)**[22].**

Pays	Production (1000 t)	Production (% total monde)
Espagne	1200	41.6
Italie	540	18.7
Grèce	348	12.1
Portugal	50	1.7
France	5	0.2
Total Europe	**2148.4**	**74.6**
Syrie	150	5.2
Turquie	147	5.1
Tunisie	140	4.6
Maroc	95	3.3
Algérie	50	1.7
Total Monde	**2881.5**	**94.8**

1.1.3. Secteur oléicole en Algérie

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. L'oléiculture est la première richesse arboricole de l'Algérie, elle constitue une source de subsistance pour plusieurs familles. La filière huile accuse un retard de développement, comparée à la production tunisienne, elle ne représente que le tiers.

Avec les nouvelles mesures de restructuration du développement agricole, l'Algérie, veut développer son secteur oléicole, en augmentant les surfaces plantées et en modernisant les industries d'extraction d'huile d'olive, et ainsi se placer parmi les premiers pays producteurs d'huile d'olive.

En 2000, la culture de l'olivier en Algérie occupait une superficie de 168080 ha de terrain, soit 33% des 550000 ha de superficie arboricole nationale et 2% des terres cultivables.

En 2010, les prévisions de superficies oléicoles portent sur 309500 ha, la restructuration du secteur agricole en 1997 a permis d'augmenter les surfaces oléicoles.

L'Algérie représente 1% de la production mondiale en 2001 **[45].**

1.2. Synoptique de fabrication d'huile d'olive

La production d'huile d'olive 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 **[20] :**

- opérations préliminaires,
- broyage,
- malaxage,
- séparation des phases liquides ; huile et eau.

1.2.1. Opérations préliminaires

Ces opérations 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, provoquer l'usure des broyeurs.

1.2.2. Broyage

Le broyage ou la mouture des olives vise à provoquer la rupture plus ou moins poussée des cellules végétales afin d'en libérer l'huile.

1.2.3. Malaxage

Il consiste en un broyage lent et continu de la pâte d'olive. 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.

1.2.4. Séparation des phases

La séparation des phases est constituée des étapes suivantes :

- **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.

- **Séparation des phases liquides-liquides**

La séparation des phases aqueuse et 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.

1.3. Procédés d'extraction de l'huile d'olive

Jusqu'à ces dernières décennies, le secteur oléicole n'utilisait que des techniques traditionnelles. Dans ce cas, l'extraction est réalisée à l'aide des systèmes archaïques de pression faisant appel à la force animale ou à l'énergie électrique.

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.

Il existe deux types de systèmes d'extraction modernes d'huile d'olive **[62]**: système à deux phases et système à trois phases.

Les figures 1 et 2 décrivent les déférentes étapes des deux systèmes

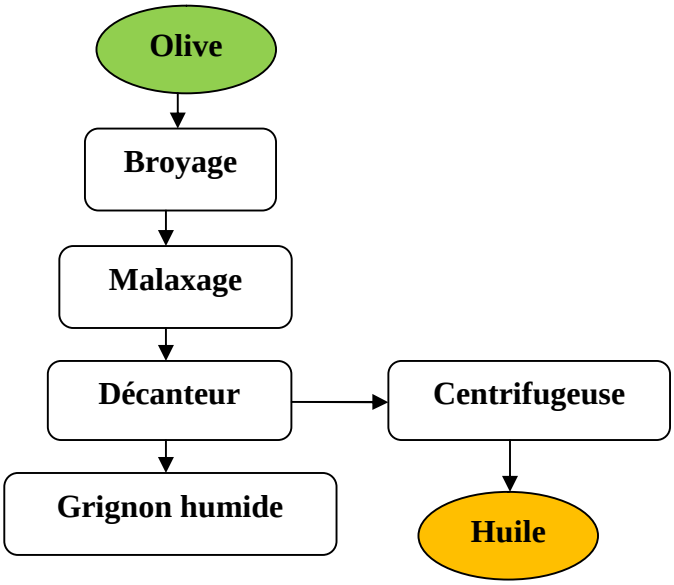


Figure 1. Système à deux phases.

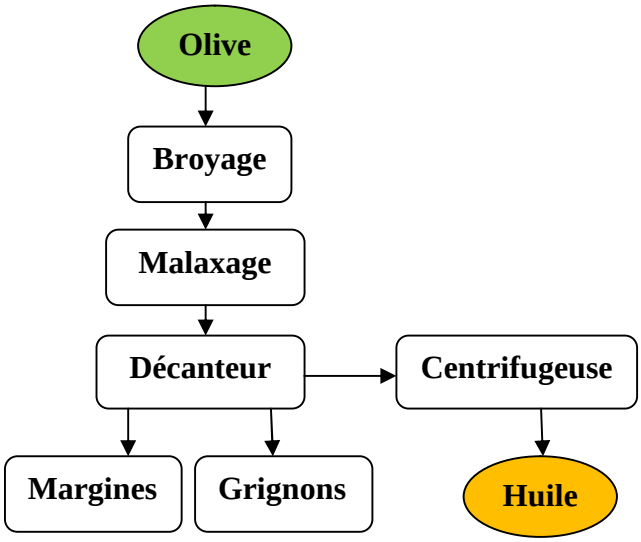


Figure 2. Système à trois phases.

1.4. Sous produits de l'oléiculture

L'industrie oléicole engendre la production de deux résidus : l'un liquide appelé margines et l'autre solide appelé grignons d'olive [**63].**

1.4.1. Grignons

Les grignons, appelés aussi tourteaux d'olive sont des résidus solides issus de la première pression ou centrifugation, ils sont formés de pulpe et de noyaux d'olive **[53].**

1.4.2. Margines

Les margines ou eau de végétation sont des effluents liquides, parfois nommés alpechine **[67]**. Le pressage de 1 tonne d'olives produit en moyenne 1,5 tonnes de margines avec les modes de production modernes **[9].**

Chapitre 2
Margines

2.1. Origine des margines

Appelées aussi eaux de végétation ou encore effluent, les margines sont des liquides résiduels d'aspect trouble issus du processus de trituration des olives.

2.2. Définition

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux et visqueux, de couleur brune rougeâtre à noire avec une forte odeur d'olive **[68].**

Les margines ont une forte charge saline et sont très acides, riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables**.**

2.3. Caractéristiques des margines

La caractérisation physicochimique des margines est généralement tributaire des techniques et des systèmes retenus pour l'extraction d'huile d'olive.

En général, les margines présentent une composition chimique très complexe et hétérogène **[49], [12]**. Elles contiennent une variété de composés organiques et minéraux, de nature et de concentration très différentes. Cette variation est due essentiellement aux facteurs suivants :

- stade de maturation des olives,
- conditions pédoclimatiques,
- variété des oliviers,
- système de culture,
- durée et conditions de stockage des olives avant la trituration,
- procédé d'extraction d'huile d'olive qui représente le facteur le plus déterminant **[28], [67], [7].**

2.4. Composition et caractéristiques physico- chimiques des margines

2.4.1. Composition

Les margines ont une composition variable qui dépend du système d'extraction de l'huile, du mode de la récolte et de la variété des olives triturées ainsi que des conditions pédoclimatiques de l'olivier.

Les margines sont constituées de trois fractions : eau, matières organiques et sels minéraux. Les travaux effectués par Noubih et al **[64]** ont montré que les margines ayant fait l'objet de leur études sont constituées de 83 à 94 % d'eau, 4 à 16 % de matières organiques et 0,4 à 2,5 % de sels minéraux. La teneur en composés phénoliques de la fraction organique est 10 g/l.

- **Fraction organique**

Les margines d'olive ont un pouvoir polluant très important avec une demande biologique en oxygène (DBO) de 100 g/l et une demande chimique en oxygène (DCO) de 200 g/l **[69].** Ces valeurs sont 200 à 400 fois supérieures à celles des eaux municipales **[17].**

La matière organique des effluents d'huileries d'olive est constituée par des polysaccharides (13-53%), des protéines (8-16%), des composés phénoliques (2-15%), des lipides (1-14%), des polyalcools (3-10%) et des acides organiques (3-10%) . Cette composition résulte de la destruction des tissus de l'olive au cours de la trituration et de l'extraction de l'huile **[5], [18], [19].**

- **Fraction minérale**

La fraction minérale des margines est constituée principalement des éléments indiqués dans le tableau 3**.**

Tableau 3. Composition minérale des margines d'olive **[74]**.

Elément	Concentration (mg/l)
Orthophosphates (PO_4^{-3})	800,6
Chlorures (Cl^-)	270,2
Sulfate ($SO4^{2-}$)	16,68
Sodium (Na^+)	5370,9
Potassium (K^+)	15295,5
Calcium (Ca^{2+})	1167,6
Magnésium (Mg^{2+})	410,3
Chrome (Cr^-)	0,66

Il ressort de ce tableau que les margines sont très riches en potassium et en calcium comparativement aux autres minéraux.

2.4.2. Caractéristiques physico- chimiques

Les caractéristiques physicochimiques les plus importants des margines sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4. Principales caractéristiques des margines d'olive.

Caractéristique	**Valeur**	**Référence**
Teneur en eau(%)	83 à 94	**[64]**
Substances organiques(%)	4 à 16	**[64]**
Substances minérales(%)	0,4 à 2,5	**[64]**
pH	4 à 5,5	**[22]**
Conductivité (ms /cm^2)	18 à 50	**[22]**
Teneur en composés phénoliques (g/l)	3 à 12,0	**[46]**
DCO (g/l)	200	**[11]**
Matières sèches (%)	1,4 à 17,0	**[52]**

2.5 Impact des margines d'olive sur l'environnement

Le pouvoir polluant des margines est dû à des causes diverses parmi lesquelles nous soulignons les principales :

- Le pH, qui est la première cause directe de la mort des poissons lorsque les margines sont déversées dans le lit des fleuves ou en mer,
- La teneur en matière grasse, s'étale à la surface de l'eau et empêche l'oxygénation et le passage de la lumière, ce qui nuit au développement normal de la faune et de la flore,
- Les composés phénoliques toxiques inhibent l'activité microbienne dans les sols,
- Les résidus de pesticide fixés au sol nuissent au développement des plantes.

2.5.1. Impact sur les eaux

Les effluents d'huileries d'olive sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras, etc.) qu'ils contiennent. Souvent rejetés dans des récepteurs naturels sans aucun traitement préalable, les effluents d'huileries d'olive nuisent fortement à la qualité des eaux de surface. La coloration des eaux naturelles est l'un des effets les plus visibles de la pollution. La très forte charge en DCO et surtout en DBO empêche les eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances **[54].**

L'épandage des effluents d'huileries d'olive sur les sols peut également poser des problèmes environnementaux. Les eaux souterraines peuvent être polluées, ce qui affecte la qualité de l'eau potable **[38].** Aussi, l'épandage des effluents d'huilerie d'olive, très riches en éléments azotés, peut causer une pollution par les nitrates des nappes situées dans ou à proximité de la zone d'épandage et souiller la qualité de l'eau potable **[9].**

2.5.2. Impact sur les sols

L'épandage direct des effluents d'huilerie d'olive sur les sols provoque un colmatage de ces derniers et une diminution de leur qualité. Ces déchets sont à l'origine de l'augmentation de la salinité des sols [**39]** et de la diminution du pH, qui pourrait être à l'origine du changement des caractéristiques physico-chimiques. De même, les substances toxiques contenues dans ces effluents se fixent dans les sols. Certaines de ces substances telles que les phénols peuvent inhiber l'activité microbienne et détruire la microflore du sol **[55].**

2.5.3. Impact sur les plantes

Les composés phénoliques sont les responsables majeurs de la phytotoxicité des effluents d'huilerie d'olive. L'application directe des effluents d'huilerie d'olive bruts diminue les rendements en matière sèche des tomates et du soja **[72]** et inhibe la germination de quelques graines comme celles du pin et de la tomate **[29]**. Les résidus des pesticides présents dans les effluents d'huileries d'olive peuvent également être nocifs pour les plantes.

2. 6. Valorisation et utilisation des margines

Diverses recherches ont été menées dans certains pays oléicoles afin de débarrasser l'environnement de l'effet polluant des eaux de végétation et aussi pour leur valorisation et leur utilisation dans plusieurs domaines.

Hamdi **[57]** a effectué une étude portant sur les possibilités de valorisation et d'épuration des effluents des huileries d'olive. Les applications ayant fait l'objet de son travail sont l'emploi des effluents en tant qu'engrais ou aliment pour le bétail ou encore comme milieu de culture de protéines d'organismes unicellulaires et d'enzymes.

Les margines sont riches en composés phénoliques libres dont les teneurs dépendent des variétés des fruits, de leur maturation et du procédé d'obtention de l'huile (pression ou centrifugation). L'une des possibilités de leur valorisation consiste en la récupération de ces composés phénoliques par extraction sélective et directe par des solvants polaires **[48].**

Les composés phénoliques extraits pourront servir d'agents antioxydants.

En Espagne **[51]**, les eaux de végétation sont utilisées pour obtenir des levures du type « Candida », ce qui en plus de fournir un produit demandé par l'industrie de préparation d'aliment pour les animaux, permet d'épurer ces effluents d'huilerie.

Les margines peuvent être utilisées pour la production de microalgues destinées à l'alimentation animale **[67]** ou d'enzymes telles que les pectinases, employées dans l'élaboration de jus de fruit **[40].**

Festas Ros de Ursinos **[2]** a relevé une diffusion non négligeable de la pratique de l'épandage des margines sur les sols complantés à olivier (avec des apports de 100 – 200 litre par arbre et l'adjonction éventuelle de chaux). En outre, l'auteur rapporte que les essais de culture (maïs et blé) réalisés sur les terrains traités aux margines ont fait apparaître de légères augmentations des rendements.

Les extraits phénoliques extraits à partir des margines provenant d'une huilerie traditionnelle muni du système de la pression sont utilisés pour augmenter la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge **[66].**

Chapitre 3
Composés phénoliques

3.1. Origine et définition des 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 **[68].**

La teneur en composés phénoliques des margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive **[7].** En général, elle varie entre 3 et 12 g/l **[46].**

Plus de 50 composés phénoliques et plusieurs alcools ont été identifiés **[56], [13], [26].**

3.2. Types de composés phénoliques

3. 2. 1. Monomères phénoliques

Plusieurs monomères aromatiques ont été identifiés dans les margines par des techniques de chromatographie (HPLC ou CPG). Ils sont représentés essentiellement par des acides et des alcools phénoliques.

3.2.1.1. Acides phénoliques

Les acides phénoliques sont les monomères les plus abondants dans les margines, ce qui explique leur acidité. Plusieurs acides phénoliques ont été identifiés dans différents types de margines **[78], [14], [21], [11]**. Parmi les plus répandus, nous citons :

l'acide caféique, l'acide p-coumarique, l'acide protocatéchuique, l'acide vanillique et l'acide 4-hydroxyphénylacétique.

3.2.1.2. Alcools phénoliques

Parmi les alcools phénoliques les plus rencontrés dans les margines, nous citons :

- 4-Hydroxyphényléthanol **[78] , [21].**
- 3,4-dihydroxyphényléthanol **[78], [21], [81], [14]** appelé aussi hydroxytyrosol.
- 4-hydroxyphényléthanol (tyrosol) **[81]**, **[14].**
- Syringaldéhyde **[14].**

Ces alcools peuvent être parfois liés à des glucosides comme le 4-diglucoside β (3,4 dihydroxyphényl) éthanol.

3.2.1.3. Autres composés phénoliques

D'autres composés phénoliques monomères ont été identifiés **[81], [23]**.

- ✓ Oleuropéine,
- ✓ L-caféyl- glucose,
- ✓ Apégine,

- ✓ Lutéoline.

L'oleuropéine est très abondant dans les margines et se caractérise par un goût amère, sa teneure peut atteindre jusqu'à 2% du poids d'olives **[81].**

La variabilité des margines influence leur contenu qualitatif et quantitatif en composés phénoliques.

3.2.2. Les polymères phénoliques

Les polyphénols identifiés dans les margines sont essentiellement :

- Les anthocyanes **[77].**
- Les tannins : leur structure est très complexe, leur concentration peut atteindre 12 g/l.

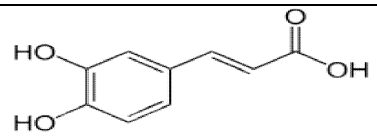
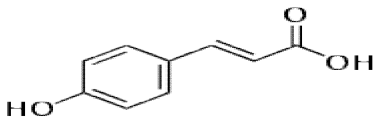
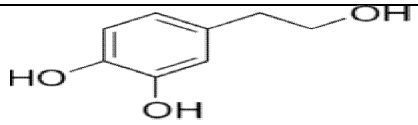
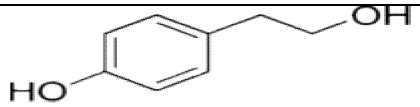
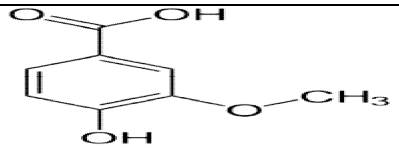
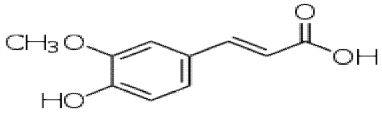
. Ils sont classés conventionnellement en tanins hydrolysables et tanins condensés **[58].**

Les tannins hydrolysables renferment trois groupes :

- Esters d'acides phénoliques,
- Esters d'acides phénoliques et sucres,
- Glucosides, est le groupe le plus abondant.

Dans le tableau 5, sont représentées quelques structures des composés phénoliques.

Tableau 5. Quelques structures des composés phénoliques **[50].**

Composés phénoliques	structure	Teneurs ($mg.l^{-1}$)
Acide caféique		0.32 -1.36
Acide p-coumarique		0.19 -0.57
Hydroxytyrosol		37.9 - 143.34
tyrosol		8.51 - 9.43
Acide vanillique		20
Acide ferrulique		95

Chapitre 4
Phénomènes d'adsorption

4.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide**.**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide), nous parlerons donc de couples (adsorbat/adsorbant) **[70].**

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges **[47].**

4.2. Phénomène d'adsorption

4.2.1. Origine du phénomène

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques A°) ; mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz (ou de liquide) situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, ce phénomène est appelé adsorption **[24].**

Le phénomène d'adsorption est représenté dans la figure 3.

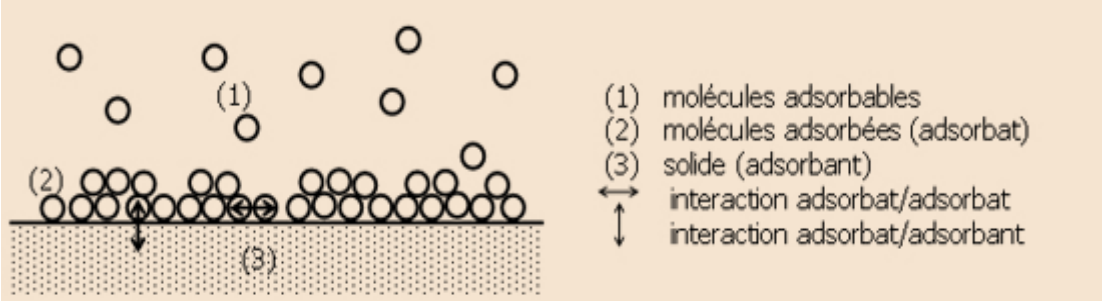


Figure 3. Représentation schématique du phénomène d'adsorption.

4.2.2. Type d'adsorption

La liaison d'adsorption est assimilable à une véritable liaison chimique, pour cela, les liaisons d'adsorption peuvent être classées selon le type de force impliquée, liaison de covalence, liaison d'électrovalence, liaison dite de Van Der Waals.

Deux types d'adsorption peuvent avoir lieu **[37].**

4.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption est dite physique quand les liaisons sont du type de Van Der Waals, analogue à celle qu'on rencontre dans les liquides **[25].**

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requis que des énergies de l'ordre de quelque kilocalories par mole (de 1 à 10 Kcal/mol): elle consiste essentiellement dans la

condensation de molécules dans le pore du solide et cela est favorisé en conséquence par un abaissement de la température ; cette adsorption n'est pas spécifique, en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface, elle est multimoléculaire par nature, puisqu'une deuxième, puis une troisième, … etc, couches adsorbées peuvent recouvrir la première **[24], [25].**

L'adsorption physique est complètement réversible, et un équilibre est établi très rapidement. Elle est aussi d'une faible sélectivité vis-à-vis des solutés.

Le cycle d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sous changement de la nature de l'adsorbat **[25].**

4.2.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique met en jeu des énergies, en général supérieures à 20 Kcal/mol. Elle se traduit par la formation de liens chimiques et superficiels entre les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de température. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnie au maximum d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat [**37].**

L'adsorption chimique se caractérise par une réaction chimique qui est généralement irréversible ; la désorption est plus difficile **[33].**

Les différences entre la physisorption et la chimisorption sont indiquées dans le tableau 6.

Tableau 6. Différences principales entre l'adsorption physique et chimique **[25].**

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5K cal/mol environ	20 K cal/mol environ
Type de liaison	Physique WAN DER WAALS	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

4.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

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

4.3. 1. Nature de l'adsorbant

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, les solides non polaires, tels que le charbon, adsorbent de préférence des substances non polaires**[70], [59].**

4.3.2. Type d'adsorbant

Le type d'adsorbant **[70]**, [**35]** est caractérisé par:

- ✓ Le volume total des pores,
- ✓ La distribution et la taille des pores,
- ✓ La surface développé du matériau.

4.3.3. Nature de l'adsorbat

La nature de l'adsorbat est caractérisée par:

-Sa polarité: un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant polaire [**70], [59]**,

-Sa surface spécifique **[35]**,

-Sa taille moléculaire **[35].**

4.3.4. Nature du milieu

4.3.4.1. pH

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre molécule chargée **[34].**

4.3.4.2. Température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans la plupart des cas des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique.

Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimisorption endothermique **[25].**

4.4. Mode de mise en œuvre de l'adsorption

4.4.1. Adsorption statique

Lors de l'adsorption statique **[35], [79], [70],** c'est-à-dire : Lorsqu'on met en contact un fluide avec un adsorbant, on remarque une diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange jusqu'à l'équilibre. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact dans une cuve avec agitation soit utilisé pour obtenir une purification du produit qu'on désire purifier. L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption.

La vitesse globale d'adsorption est régie par:

- Les conditions de transfert de matière entre le soluté et l'adsorbant,
- La concentration et la taille du soluté adsorbé,

- La surface spécifique offerte qui est liée à la nature et quantité de l'adsorbant,
- Les conditions expérimentales: pH, température, forces ioniques.

4.4.2. Adsorption dynamique

L'adsorption sur colonne est un procédé efficace et économique, à cause de son double rôle qui se résume d'une part dans l'adsorption des particules qui présentent une affinité à l'adsorbant et d'autre part, à un filtre, empêchant le passage des matières organiques et de nombreux composés.

L'adsorption sur lit fixe est le procédé de contact solide - fluide le plus utilisé **[15]**.

4.5. Les données de mesure de l'adsorption

Les isothermes d'adsorption, doivent correspondre à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elles sont généralement représentées dans un diagramme avec en ordonnée la quantité adsorbée (exprimée en masse ou en volume) et en abscisses la pression relative **[25].**

4.6. Classification des isothermes

L'examen d'un grand nombre des résultats**[24], [25], [58], [54]** publiés par différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emett et Teller de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentées sur la sur la figure 4.

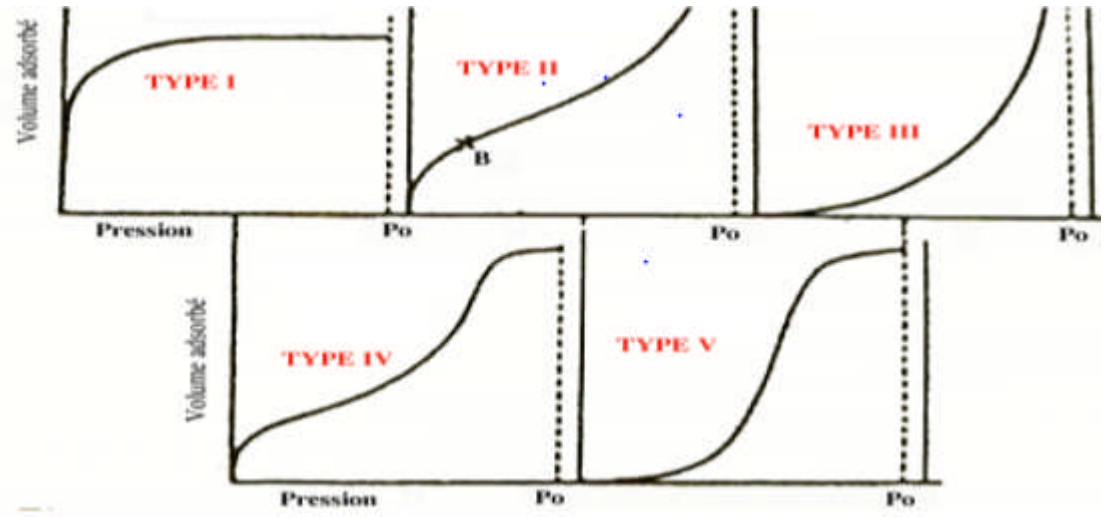


Figure 4. Isothermes d'adsorption.

4.6.1. Isotherme de type I

L'isotherme de type I représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou "micropores" de diamètre inférieur à 25 A° environ. Puisque les diamètres des micropores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de l’adsorbat, les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions [**25].**

4.6.2. Isotherme de type II

Rencontrée très fréquemment, s'obtient quand les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est donné par des solides non poreux ou à macropores supérieur à 500A° **[22], [25]**.

4.6.3. Isotherme de type III

Ce type d'isotherme est assez rare, il indique la formation de couche polymoléculaire dés le début d'adsorption, et avant que la surface ait été recouverte, cela veux dire que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels ou les forces d'attractions sont les plus intenses **[25]**.

4.6.4. Isotherme de type IV

Cette isotherme s'observe dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000A°. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. La polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée **[24].**

4.6.5. Isotherme de type V

Cette isotherme, est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C’est une isotherme très rare, caractéristique du solide poreux, ayant de diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV **[24].**

4.7. Equations des différentes isothermes d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, les modèles théoriques et empiriques ont été développés décrivant la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante, il s'agit d'isotherme d'adsorption **[25].**

La surface d'un matériau poreux est représentée par la figure 5.

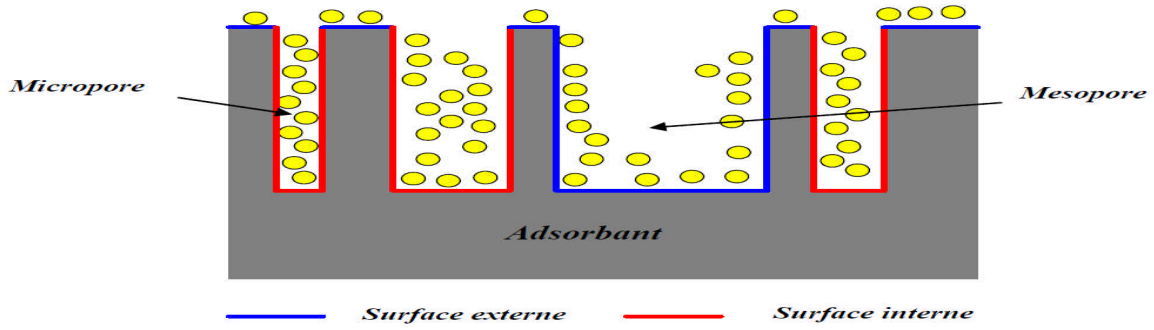


Figure 5. Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux.

4.7.1. Adsorption en monocouche

Les isothermes de type I, décrivant une adsorption monomoléculaire **[15]**. Ce type d'isotherme est généralement décrit par le modèle de Langmuir et Freundlich.

4.7.1.1. Isotherme de Langmuir

L'équation empirique de l'isotherme de **Langmuir [15]** est représentée par la relation suivante :

$$x/m = q_m bCe/(1 + bCe) \quad \text{.....(1)}$$

x/m: quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

q_m: Capacité d'adsorption ultime (mg/g).

Ce: Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b: La constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant; elle indique également l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

4.7.1.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de **Freundlich [14]** est décrite par l'équation empirique suivante:

$$x/m = K\,Ce^{1/n} \quad \text{.....(2)}$$

où K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante:

$$\log (x/m) = \log K + 1/n \log Ce \quad \text{.....(3)}$$

Cette équation est celle d'une droite de pente 1/n, et d'ordonnée à l'origine log K.

En général, n est compris entre 0.8 et 2, et est proportionnel à la force de l'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées.

4.7.2. Adsorption en multicouche

Le modèle le plus utilisé en pratique pour la description de ce type d'adsorption est le modèle de **B.E.T [25].**

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante:

$$X = Qm\,ACe/(Cs-Ce)\,[1 + (A-1)\,Ce/Cs] \quad \text{……(4)}$$

X: quantité de soluté adsorbée (mg).

Ce: concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

Cs: concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l).

A: constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

$\mathbf{X_m}$: quantité du soluté adsorbé ultime (mg).

4.8. Application de l'adsorption [70]

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilité des solutions éprouvées pour résoudre les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie.

En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants:

- Séchage,
- Traitement des huiles,
- Traitement des gaz,
- Industrie textile,
- Décoloration,
- Traitement des eaux.

Chapitre 5
Les matériaux adsorbants

5.1. Introduction

Les premières utilisations de matériaux adsorbants datent de l'Antiquité. 3000 ans avant JC, les Egyptiens utilisaient du charbon pour soigner des blessures malodorantes et les Phéniciens 500 ans avant JC s'en servaient pour filtrer l'eau et la rendre potable.

Une des premières utilisations industrielle a consisté en la décoloration du sucre de betterave. Le réel a été la première guerre mondiale où le charbon actif a été utilisé dans les masques à gaz et dans les systèmes de conditionnement d'air des premiers sous-marins **[41].**

Les produits adsorbants présentent une structure extrêmement poreuse. Leurs propriétés physiques leur permettent de capter et de stocker l'eau et l'humidité dans leurs orifices microscopiques, lesquels sont agencés en couches, pores et canaux. Les adsorbants sont insolubles dans l'eau. Sous l'effet de la chaleur, ils restituent l'humidité emmagasinée. Il existe différentes substances adsorbantes **[60].**

5.2. Divers matériaux adsorbants

Les structures de quelques adsorbants sont données par la figure 6 **[60]** .

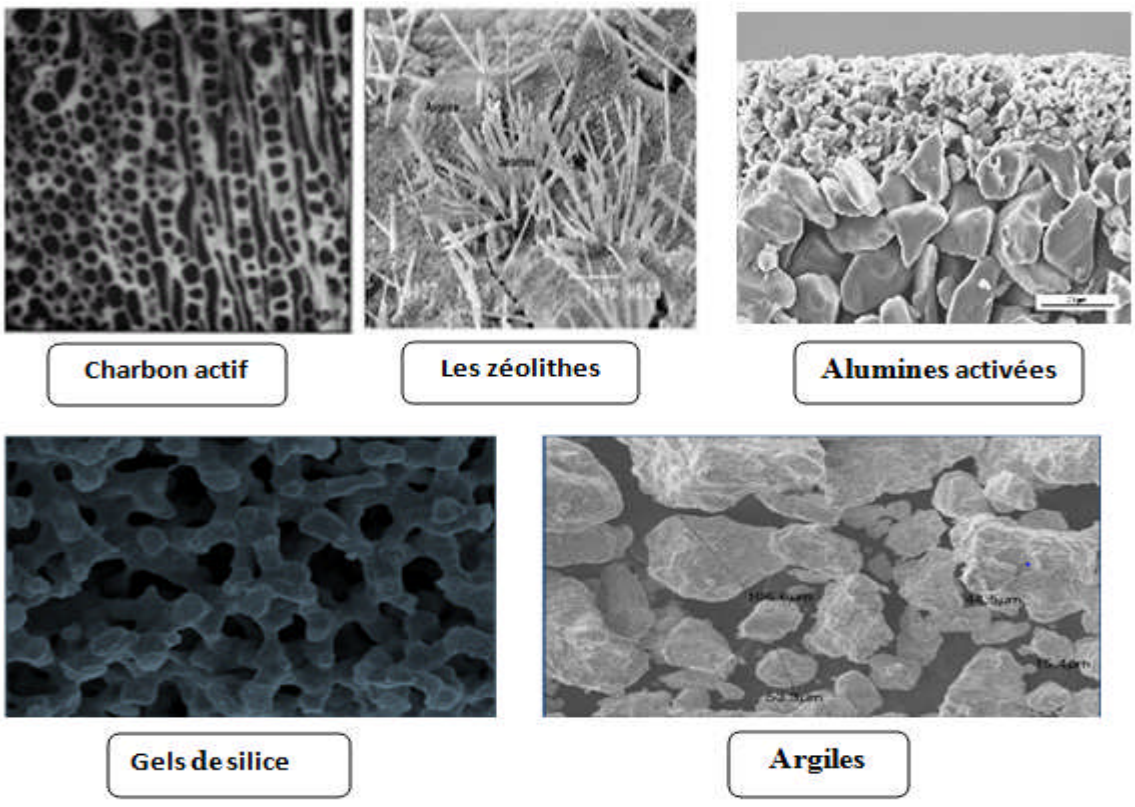


Figure 6. Structures des matériaux adsorbants vu sous un microscope électronique.

5.2. 1. Charbon actif

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car sont activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est pas régulière, contrairement à un cristal **[44].**

5.2.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différentes par leur structure cristallographique **[60].**

5.2. 3. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau.

La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles **[60].**

5.2.4. Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse. Il sont obtenu obtenus par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogènes. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique **[60], [80].**

5.2.5. Argiles activées

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés pour le séchage **[60].**

5.3. Caractéristiques des adsorbants

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques **[30].** Ces caractéristiques sont :

- La Surface spécifique,
- La Distribution des tailles des grains,
- La Distribution de taille des pores.

Chapitre 6
Les argiles

6.1. Définition

L'argile est constituée de particules très fines dont le diamètre ne dépasse pas deux micromètres (2µm). Ces individus cristallins, appelés aussi minéraux argileux sont responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption **[16]**.

Les argiles représentent 82% des roches sédimentaires provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs comme le feldspath, micas, amphiboles et pyroxène.

6.2. Composition des argiles

Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silicoalumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes, etc.… **[71]** ; **[65].**

6.3. Structure des minéraux argileux

Les éléments Si-O des argiles se disposent selon une géométrie hexagonale typique qui donne lieu à une séquence appelée tétraédrique (Te). Dans cette séquence, chaque tétraèdre partage trois de ses sommets avec trois autres tétraèdres. De la même manière, les éléments Al-O forment d'autres séquences qui se disposent en forme de petits feuillets octaédriques (Oc). La figure 7 montre la représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium et de magnésium ainsi que leur agencement en couche.

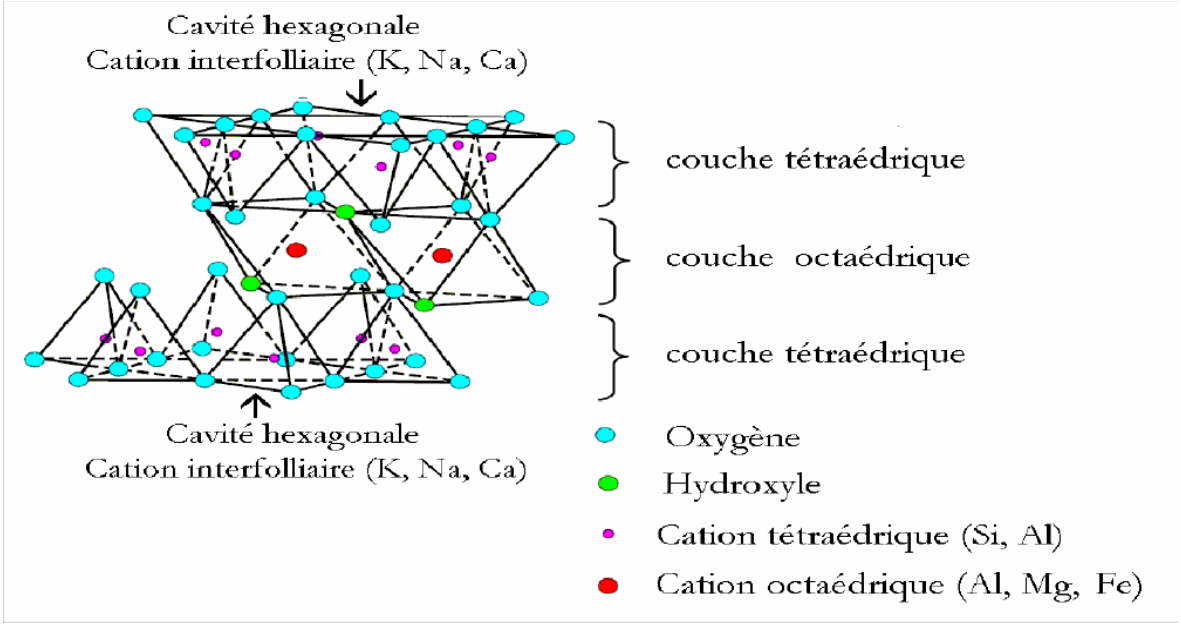


Figure 7. Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium et de magnésium ainsi que leur agencement en couche.

L'union de deux types de feuillets par des liaisons Si-O-Al conduit à la formation de structures complexes appelées couches **[71] ; [8].** Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les uns des autres par des espaces interfoliaires. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire forme l'unité structurale du minéral **[8].**

Selon la disposition des feuillets, deux types d'empilements peuvent être distingués : le cas le plus simple est celui où la couche est formée de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, c'est le type 1:1. L'autre cas est celui où les feuillets sont disposés de la manière suivant Te-Oc-Te, ce type est noté 2 :1 ; la figure 8 représente les deux structure **[71], [8].**

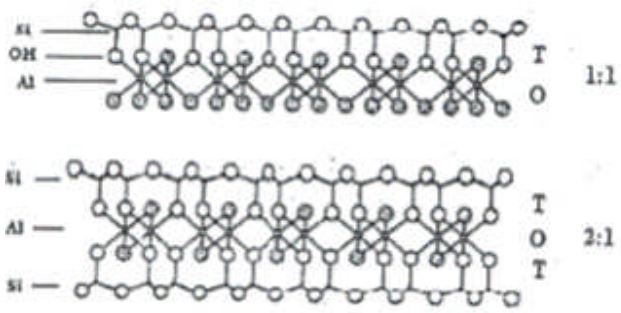


Figure 8. Représentation schématique des minéraux argileux.

Dans un minéral argileux, deux feuillets successifs sont séparés les uns des autres par un espace interfoliaire. Cet espace peut être vide (talc, pyrophilite) où être occupé par des cations secs (micas), par des cations plus ou moins hydratés (vermiculites et smectites) ou par une couche complémentaire (chlorite).

L'ensemble, feuillet plus espace interfoliaire, constitue l'unité structurale dont l'épaisseur est mesurée en Angstrom ; cette distance fondamentale est comprise entre 7 et 17 A° dans le cas des minéraux argileux simples. Dans le cas d'interstratifiés, la composition, l'organisation et le nombre de feuillets ainsi que l'épaisseur fondamentale sont variables.

Les liaisons existantes entre les feuillets sont considérées de type ionique et sont par conséquent très fortes, contrairement aux liaisons qui agissent entre les couches et qui sont assimilées à des liaisons hydrogénées ou de Van Der Waals **[71].** Ces liaisons permettent de distinguer entre les différents types d'argiles et conditionnent leurs propriétés chimiques et physiques **[8].** En effet, elles permettent de déterminer la distance de base (distance antre la base d'une couche et celle de la couche suivante). Ainsi, plus les forces unissant les couches sont

faibles, plus l'argile tend à se cliver présentant l'aspect typique en « écailles » **[71].** Aussi, ces liaisons influencent la tendance de la structure des argiles à se dilater en présence de certains liquides, notamment l'eau, qui par infiltration entre les couches, conduit au phénomène de gonflement, phénomène propre aux argiles **[71].**

On distingue deux classes d'argiles en fonction de leur capacité d'adsorption **[8]** :

- Les argiles gonflables : cette classe se scinde en deux groupes, les smectites (montmorillonite, saponite, hectorite et beidillite) et la vermiculite,
- Les non gonflables : dans cette classe, on distingue trois types d'argiles qui sont l'illite, la chlorite et la kaolinite.

6.4. Principaux adsorbants argileux

Les argiles les plus fréquemment étudiées en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite **[71], [65].**

- **La montmorillonite**

L'argile de type (2:1) et de structure(M(Al1,67Mg0,33OH2)Si4O10) avec «M = Na, K où Ca », se caractérise par les phénomènes de dilatation et de substitution isomorphes et est très répandue dans les sols **[71].**

- **La kaolinite**

La kaolinite est une argile de type (1:1) et de structure ($Al_2Si_2O_5$). Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets (environ une centaine). Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de 7,2 A°. Par conséquent il en résulte que :

- l'empilement est difficile à dissocier,
- Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules **[71].**

- **L'illite**

Cette argile est une phyllosilicates de type (2:1). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tel que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche

intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables **[71].**

- **La bentonite**

C'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minerais d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. La composition de la montmorillonite change d'une bentonite à l'autre, dans son treillis ou en forme d'ions échangeables. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre **[71].**

Les bentonites ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces **[27],** la réaction d'échange étant stœchiométrique**.**

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,…, etc.) **[4].** La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage **[3].**

6.5. Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques :

- ✓ Bentonite sodique naturelle,
- ✓ Bentonite calcique naturelle,
- ✓ Bentonite activée.

6.6. Activation de la bentonite

Avant leurs applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques, les plus fréquentes, sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis (environ 4 millions de tonnes par an) la Grèce et l'Allemagne. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves estimées à deux millions de tonnes **[1].**

6.7. Propriétés et rôle des minéraux argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules1. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui floculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible: les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait. La surface spécifique de quelques minéraux argileux est donnée dans le tableau 7.

Tableau 7. Surface spécifique et capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux **[61].**

Minéral	Surface interne ($m^2.g^{-1}$)	Surface externe ($m^2.g^{-1}$)	Surface totale ($m^2.g^{-1}$)	C.E.C (m éq /100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

D'après les données de ce tableau, la surface spécifique semble être un paramètre important dans la caractérisation précise d'une famille d'argiles. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

Par ailleurs, les argiles confèrent au sol sa structure et ses propriétés mécaniques. Elles sont associées aux autres composants et constituent les complexes argilo-humiques (ou organo-minérales) **[61].** Les minéraux argileux sont donc susceptibles de capter d'importantes quantités de cations présents dans une phase aqueuse mise en leur contact. Ce phénomène de rétention est appelé phénomène d'échange cationique **[8].** Les cations échangeables les plus rencontrés sont $Ca^{2+,}$ Mg2+, H^+, K^+, NH_4^+, Na^+, $Cu2^+$,…

6.8. Les propriétés physico – chimiques des argiles

- Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes:
- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement,
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées,
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques,
- Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte
- Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes.

6.9. Application des bentonites

Des nombreux travaux ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. Parmi celles-ci, nous citons :

- les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers,
- les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides,
- les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite,
- les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et leurs applications augmentent sans cesse :

- le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à- vis de ceux-ci (rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl),

-leur rôle vis-à- vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols,

-le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption :

-Comme adjuvant pour nourriture animale,

-Comme dégraissant et décolorant,

-Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment,

- Pour les boues de forages,

-Pour la fabrication des moules de fonderie,

-Pour le bouletage du minerai de fer,

-Comme additif aux amendements des sols.

Etude expérimentale

Matériel et Méthodes

Cette étude a été réalisée au laboratoire de Génie Chimique et Chimie Appliquée de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Dans ce chapitre, est décrit le matériel utilisé ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux.

1. Matériel

Le matériel utilisé se compose essentiellement des margines d'olives et d'un matériau adsorbant qui est une argile locale.

1.1. Margines

Les margines étudiées sont issues d'un processus d'extraction de l'huile d'olives utilisant le système de la pression. Cette huilerie est située dans la commune des Aghribs (Tizi-Ouzou). Les olives triturées sont de variété ''chemlal'', elles sont récoltées au cours de la saison 2011/2012.

Ce choix de margines est dû à leur forte charge en matières organiques notamment en composés phénoliques.

1.2. Adsorbant

L'adsorbant employé dans cette étude et une argile locale naturelle ramenée d'un gisement situé dans la région d'Ighil Ali (wilaya de Bejaïa). Cette argile a été séchée à 105°C et broyée jusqu'à obtention d'une poudre.

2. Méthodes

Les principales méthodes employées au cours de ce travail sont les suivantes:

2.1.1. Détermination du pH de l'argile

Pour déterminer le pH de l'argile, 5 g d'argile sont mélangés à un volume de 100 ml d'eau. Une fois le mélange bien agité et a prés un temps de décantation d'environ 1heure, le pH du surnageant est déterminé.

2.1.2. Fractionnement de l'argile par décantation

A fin de récupérer une fraction d'argile de granulométrie très fine, 200 g d'argile brute ont été mélangée avec 700 ml d'eau distillé dans une ampoule à décanté.

Une fois le mélange bien agité et après un temps de décantation d'environ 2 heure, la premier fraction est récupérée.

Agiter à neuraux le mélange et laisser décanter pendant 24 h, la fraction décantée est récupérée, séchée, broyée et gardée à l'abri de l'humidité jusqu'à son utilisation.

2.2. Préparation des margines

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

- Délipidation par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter,
- Centrifugation à 4500 tours/mn pendant 12 mn (T=17°C),
- Filtration sous vide à l'aide d'une pompe à vide,
- Filtration sous pression atmosphérique à l'aide du papier filtre.

Les margines ayant subi ces traitements sont conservées à l'abri de la lumière dans un congélateur jusqu'à leur utilisation.

2.3. Caractérisation des margines

Différentes techniques physicochimiques sont employées afin de caractériser les margines étudiées. Ces techniques ont été utilisée après avoir traitées et diluées les margines.

Pour chacune des analyses effectuées, les résultats obtenus représentent la moyenne de cinq déterminations.

2.3.1. pH

Le pH des margines a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna, après avoir étalonné l'appareil, son électrode de mesure est plongée dans un bêcher contenant 100ml de margines, la valeur numérique affichée correspond au PH des margines.

2.3.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique est définie comme étant la résistance d'un matériau au passage du courant ou de la chaleur. La conductivité est mesurée par un conductimètre de type WTW 1970i Weinheim, elle est exprimée en $mS.cm^{-1}$.

La sonde du conductimètre est rincée avec l'eau distillée et plongée dans un bécher contenant 100 ml de margines à analyser. Les margines sont bien agitées afin d'avoir la même concentration des ions dans tous les points de la solution. La valeur donnée par le conductimètre correspond à la conductivité des margines en prenant en considération la température à laquelle la mesure a été faite.

2.3.3 Teneur en eau et en matière sèche

La teneur en eau et en matière sèche est déterminée selon le protocole suivant :

- ✓ Peser un creuset vide,
- ✓ Introduire 20ml des margines dans ce creuset et peser le poids de l'ensemble,
- ✓ Mettre le creuset contenant les margines dans une étuve à (105±2) °C environ 24 heures jusqu'à obtention d'un poids constant,
- ✓ Après refroidissement dans un dessiccateur, procéder à la détermination de la

masse de la matière sèche (MES).

- ✓ La concentration en MES de margine analysée, exprimée en g/l est donnée par la relation suivante :

$$= [(\quad_2 - \quad_0)/\quad] * \qquad (\quad /)$$

MES : Matière sèche.

m_1 : poids des margines fraiches + poids du creuset (mg).

m_2 : poids des margines après refroidissement + poids du creuset (mg).

La teneur en eau (H%) est déterminé par la relation suivante :

$$\% = [\frac{(\quad_1 - \quad_2)}{\quad_1}] *$$

H% : teneur en eau (%).

2.3.4. Teneur en cendre

La teneur en cendre (MM) représente la fraction minérale des margines. Cette teneur est déterminée selon le protocole suivant :

- Mettre le creuset contenant les margines précédemment séchées dans un four à moufle porté à une température de 600°C,
- Après calcination complète (environ 4 heures), retirer le creuset,
- Après refroidissement dans un dessiccateur, déterminer la masse des cendres.

Le taux de cendre est calculé à partir de la relation suivante

$$\mathbf{MM = ((\quad_3 - \quad_0)/20) *1000 \qquad (mg/l)}$$

MM : Teneur en cendre,

$m_{0:}$ poids du creuset vide en (mg),

m3: Poids des cendres+ poids du creuset en (mg)

2.3.5. Teneur en matières volatiles en suspension

Teneur en matières volatiles en suspension (MVS) qui désigne la fraction organique des (MES)

$$\text{Matières organiques(C, H, O, N,..)} \xrightarrow{\text{(T=550°c)}} CO_2 + H_2O + NH_3 + H_2S + MM \ldots$$

La concentration en MVS de margine analysée, exprimée en mg/l est donnée par la relation suivante :

$$MVS = ((m_2 - m_3)/ 20) * 1000 \quad (mg/l)$$

Donc

$$MES = MVS + MM$$

2.3.6 Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO correspond à la quantité d'oxygène (en milligramme) provenant de la réduction du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), nécessaire pour oxyder les matières oxydables. Ces dernières étant en très grande majorité des matières organiques biodégradables ou non biodégradables. La DCO est couramment utilisée pour mesurer la totalité des matières organiques contenues dans une eau.

La consommation d'oxygène par l'échantillon à analyser provoque un changement de la couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de dichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

La méthode utilisée pour la détermination de la DCO est donnée dans l'annexe 3.

2.3.7. Teneur en composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques a été fait à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu 1601PC à double faisceaux. Cette technique est une méthode d'analyse quantitative. Son principe est basé sur les interactions lumineuses avec la matière.

La courbe d'étalonnage est obtenue en utilisant des solutions étalons d'acide gallique à différentes concentrations. Ces solutions sont analysées par spectrophotométrie UV-Visible à 750 nm (Annexe 1).

2.3.8. Teneur en Sucre totaux

La méthode utilisée est celle décrite par Dubois *et al.* (1956**).** Les sucres simples, oligosaccharides, polysaccharides et leurs dérivés réagissent avec le phénol et l'acide sulfurique concentré et donnent une coloration jaune-orange qui reste stable pendant plusieurs heures. La densité optique est lue à une longueur d'onde de 490 nm. La concentration des sucres totaux est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage d'une solution de glucose à des concentrations allant de 10 à 100 mg. l^{-1} (Annexe 2).

2.4. Méthodes spéctrophotometriques

Les techniques spectrophotomètriques sont couramment utilisées dans le but d'obtenir des informations qualitatives ainsi que quantitatives sur l'échantillon à analyser. Ces techniques

se basent sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux. L'interaction matière-rayonnement peut donner lieu aux phénomènes d'absorption.

2.4.1. UV- Visible

L'absorption du rayonnement UV-visible par les molécules, permet de mesurer la concentration des espèces présentes dans le trajet optique.

On ne mesure pas directement la concentration, mais on procède à un étalonnage en utilisant des mélanges étalons de concentrations bien définies.

La spectroscopie d'absorption dans le domaine ultraviolet et le visible est basée sur la loi de Beer-Lambert qui ne s'applique que pour des radiations monochromatiques et valable uniquement pour des faibles concentrations. Le principe de cette méthode est donné dans l'annexe 4.

2 .4.2. Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est basée sur l'absorption des radiations infrarouges par les molécules de l'échantillon. Les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibrations et de rotation. On n'observe généralement que les vibrations (pics plus intenses que pour les rotations) qui sont de deux sortes : les vibrations de déformation et les vibrations d'élongation.

Le principe de cette méthode est donné dans l'annexe 5.

2.5. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière, à des échelles allant de celle de la loupe (x 10) à celle du microscope électronique en transmission (x 500.000 ou plus). Les images données par le MEB donnent des informations sur la granulométrie ainsi que sur la porosité du matériau analysé.

Le principe de cette méthode est donné dans l'annexe 6.

Résultats et Discussion

2. Résultats et discussion

Avant d'étudier l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur une argile locale de type bentonite, quelques caractéristiques des margines ont été déterminées.

L'argile utilisée comme adsorbant présente un pH égale 8, 2.

2.1. Caractéristiques des margines

Les margines étudiées sont des eaux de végétation issues d'une huilerie traditionnelle, elles sont très chargées en matières organiques, pour cela une dilution s'avère nécessaire. Ces dernières ont subi les opérations de prétraitement suivantes : centrifugation, décantation, filtration sous vide et sous pression atmosphérique.

Les différentes propriétés physico-chimiques de ces effluents sont déterminées et regroupées dans le tableau 8.

Tableau 8. Quelques caractéristiques des margines étudiées.

paramètres	Valeurs
Ph	4.5
Concentration des poliphenoles	3.14 g/l
H %	97.6 %
MES	$23.5 .10^3$ (mg/l)
MM	$7.5 .10^3$ (mg/l)
MVS	$16 .10^3$ (mg/l)
DCO	41.5 g d'O_2/l
Sucres totaux	0.82 g/l
Conductivité (T=22.3°C)	9.58 $mS.cm^{-1}$
Turbidité	813 NTU
L'indice de réfraction (T=28°C)	1.33

D'après les résultats consignés dans le tableau donné ci-dessus, il en ressort: les margines étudiées sont très acides, la valeur de leur pH est de 4,5. Ceci, peut influencer négativement l'environnement. Cette acidité est probablement due à la présence de nombreux acides organiques tels que les acides gras et les acides phénoliques.

Ces effluents sont aussi caractérisés par une forte concentration en composés phénoliques (3,14 $g.l^{-1}$) qui ont pouvoir antimicrobien **[68].** Ces antioxydants pourraient limiter toute biodégradation naturelle, et donc perturber l'équilibre environnemental.

La teneur en matières organiques exprimée en DCO est 41.5 g d'O_2.l^{-1}. Cette dernière reste moins importante par rapport à celle enregistrée dans le cas d'autres types de rejets comme les effluents de l'industrie alimentaire.

2. 2. Adsorption des composés phénoliques des margines

Pour suivre l'étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur une argile locale, nous avons utilisé des margines ayant subi un prétraitement et diluées vingt fois. Les paramètres étudiés sont :

- le temps de contact,
- la vitesse d'agitation,
- le rapport S/L,
- le pH,
- la température.

Le temps de contact, la vitesse d'agitation, le rapport S/L et le pH sont étudiés à température ambiante.

L'adsorption a été faite d'abord sur l'argile brute en suite sur la même argile ayant subie une décantation, ceci en vu de récupérer une fraction de granulométrie réduite.

2.2.1. Adsorption sur l'argile brute

Les paramètres étudiés sont : le rapport S/L, pH, la vitesse d'agitation et le temps de contact.

Le volume des margines utilisées est Vm = 50 ml (volume ayant subi 20 dilutions).

2.2.1.1. Influence du temps de contact sur le taux d'élimination

Pour pouvoir étudier l'effet du temps du contact sur l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur l'argile locale (bentonite), quelques paramètres ont été fixés :

- Masse de l'adsorbant = 1 g,
- Vitesse d'agitation = 300 tr/min,
- Volume des margines = 50 ml,
- pH=4,5,

La température de l'expérience est celle ambiante (18°C).

Les résultats du taux de rétention des composés phénoliques des margines d'olive sur l'argile locale brute en fonction du temps de contact sont indiqués dans la figure 10.

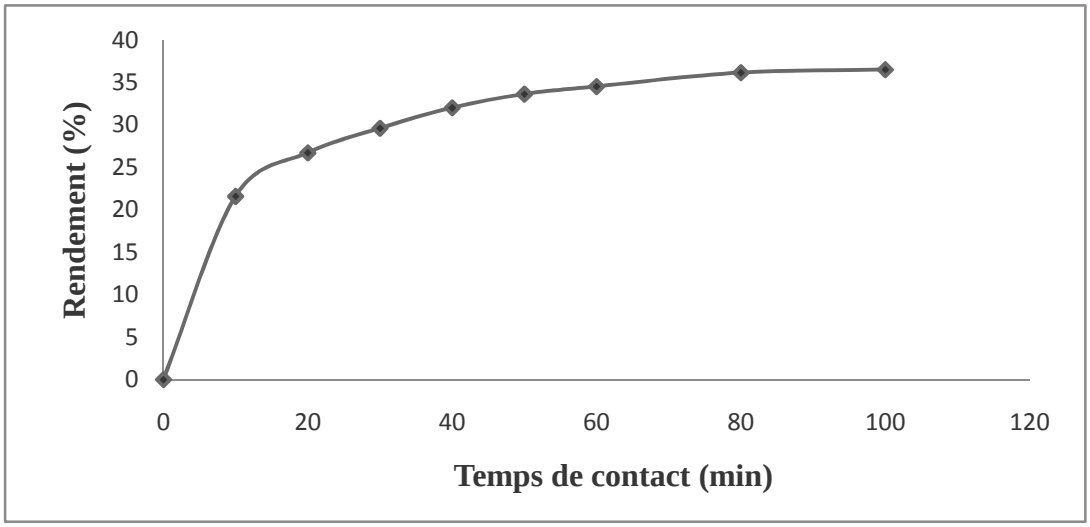


Figure 10. Influence du temps de contact sur l'adsorption des composés phénoliques des Margines sur l'argile à pH de 4.5.

D'après la figure ci-dessus, il en ressort que le rendement d'adsorption des composés phénoliques des margines sur l'argile locale brute augmente en fonction du temps de contact. Ceci peut s'expliquer par le fait que le nombre de molécules phénoliques fixées par l'adsorbant augmente avec le temps, mais à partir d'une durée de 60 min, apparaît un palier, c'est-à-dire que le taux de fixation des composés phénoliques sur le support employé est constant. Le phénomène de saturation est atteint (équilibre d'adsorption).

2.2.1.2. Effet du pH

Parmi les facteurs qui peuvent influencer l'adsorption, figure le pH.

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur l'argile locale a été menée en fixant les paramètres suivants :

- Masse de l'adsorbant = 1g,
- Vitesse d'agitation = 300tr/min,
- Température ambiante = 22,5°C,
- Temps de contact = 60 min.

Les résultats de l'effet du pH du milieu sur l'adsorption des composés phénoliques des margines sont représentés par la figure 11.

Pour des rasions pratiques, c'est le rendement en fonction de 1/pH qui est représenté.

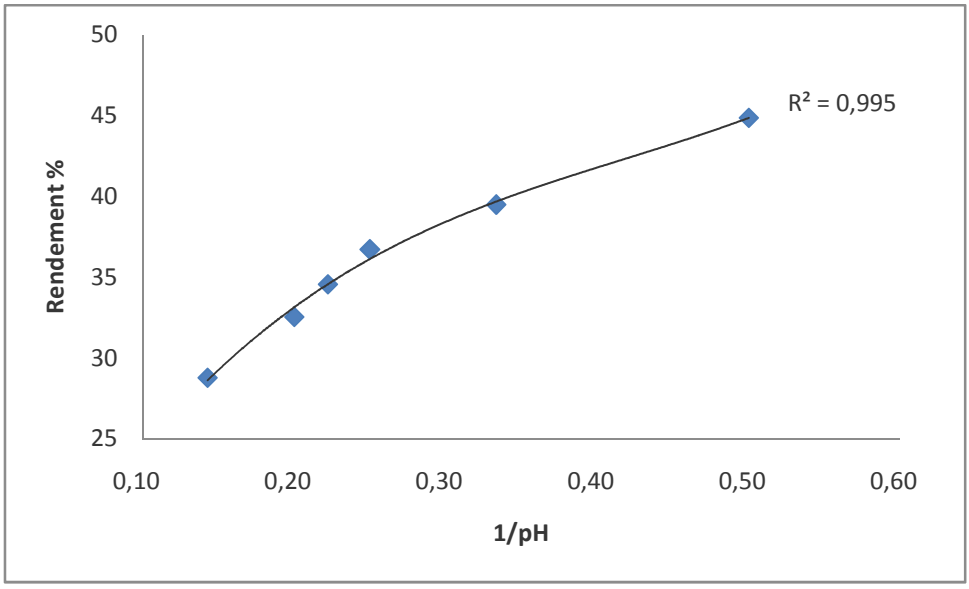


Figure 11. Influence du pH sur l'adsorption des composés phénoliques des Margines sur l'argile.

Selon la figure donnée ci-dessus, le taux d'élimination des composés phénoliques sur l'argile locale brute augmente lorsque le pH diminue, c'est-à-dire l'adsorption est favorisée par des milieux acides. Pour une valeur de pH = 2,0 ; le rendement de l'adsorption est de 45 %. Cette valeur du rendement est la plus importante. Le coefficient de détermination R^2 de la courbe est de 95 %.

2.2.1.3. Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation est un facteur physique qui permet de mettre en contact les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, ceci : pour faciliter la fixation.

Afin de suivre l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des composés phénoliques, les paramètres suivants ont été fixés :

- la masse de l'adsorbant =1 g,
- pH = 2,
- Température = 20°C,
- Temps de contact = 60 min.

Les résultats de l'adsorption des composés phénoliques en fonction de la vitesse d'agitation sont représentés dans la figure 12.

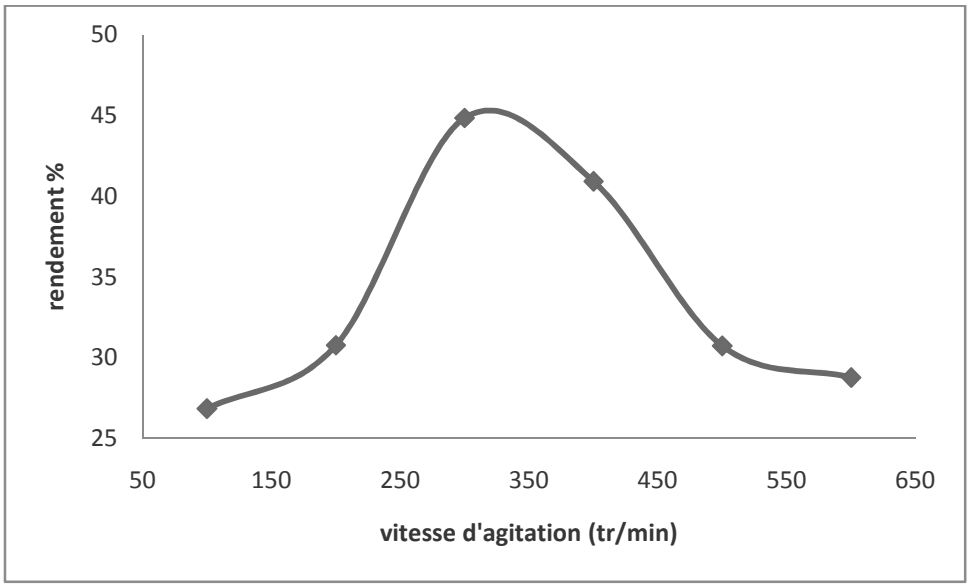


Figure 12. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des composés phénoliques des Margines sur l'argile.

D'après les résultats illustrés dans la figure ci-dessus, il en ressort que le rendement de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur l'argile locale augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à une valeur de 45 %, laquelle valeur correspond à une vitesse d'agitation de 300 tr/mn. Au delà de cette valeur, ce rendement diminue.

Selon les résultats obtenus, la vitesse d'agitation optimale semble être de 300 tr/min.

2.2.1.4. Effet du rapport solide-liquide (S/L)

L'influence du rapport S/L sur l'adsorption des composés phénoliques des margines sur l'argile est étudié en fixant les paramètres suivants :

- Volume des margines = 50 ml,
- Temps de contact = 60 min,
- Vitesse d'agitation = 300 tr/min,
- pH des margines = 2,
- Température ambiante moyenne de 23°C.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 13.

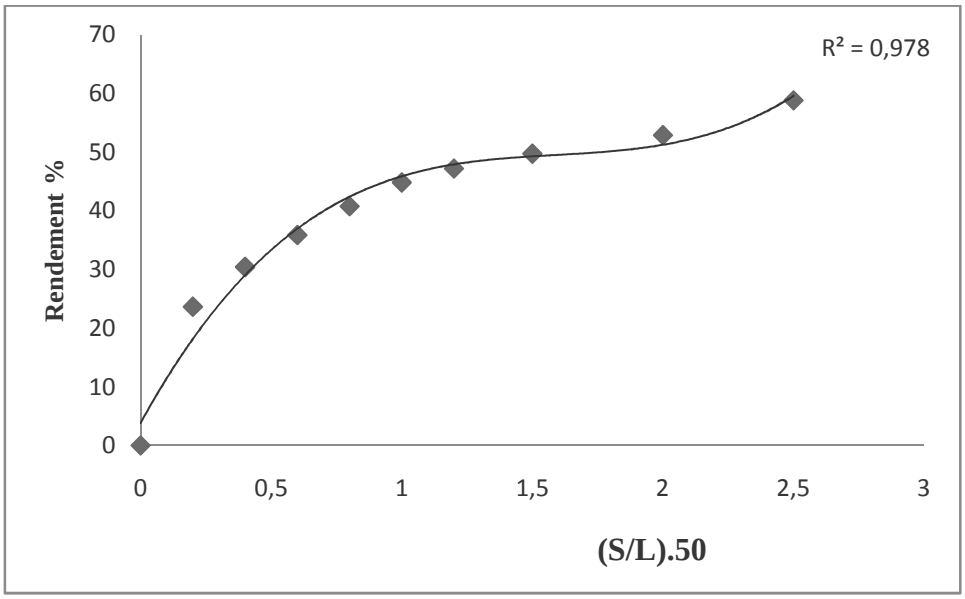


Figure 13. Influence de la masse d'argiles (Rapp (S/L).50) sur l'adsorption des composés phénoliques des Margines sur l'argile à PH=2.

Selon la figure précédente, on observe que le rendement augmente de façon remarquable avec la masse de l'adsorbant.

L'augmentation de la masse de l'adsorbant signifie que la surface totale d'adsorption augmente, et donc le nombre de sites nécessaire pour fixer les molécules de l'adsorbat augmente.

3.2.1.5 Effet de la Température

La température est un paramètre très important à prendre en considération dans l'étude de l'adsorption des gaz ou des liquides.

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de ce paramètre sont:

- pH = 2,
- Vitesse d'agitation = 300 tr/min,
- Temps de contact = 60 min,
- Masse de l'adsorbant=1g.

Les valeurs du rendement de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur l'argile locale brute en fonction de la température sont représentés dans la figure 14.

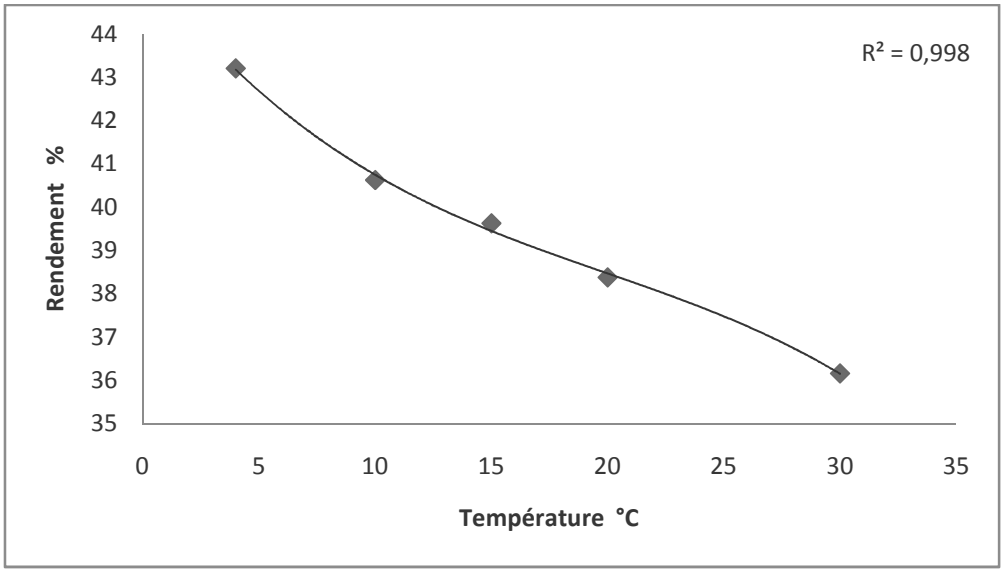


Figure 14. Influence de la Température sur l'adsorption.

des composés phénoliques des Margines sur l'argile à pH = 2.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le rendement de l'adsorption diminue quand la température augmente.

On peut conclure que l'adsorption est favorisée à des basses températures.

2.2.2 Adsorption sur l'argile issue de test de décantation

Les conditions opératoires fixées pendant cette étude sont:

- pH = 2,
- Vitesse d'agitation = 300 tr/min,
- Temps de contact = 60 min,
- La température de l'expérience est celle ambiante (18°C),
- Masse de l'adsorbant=1g.

Les valeurs du rendement de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur l'argile locale brute et celle issue de test de décantation sont représentés dans la figure 15.

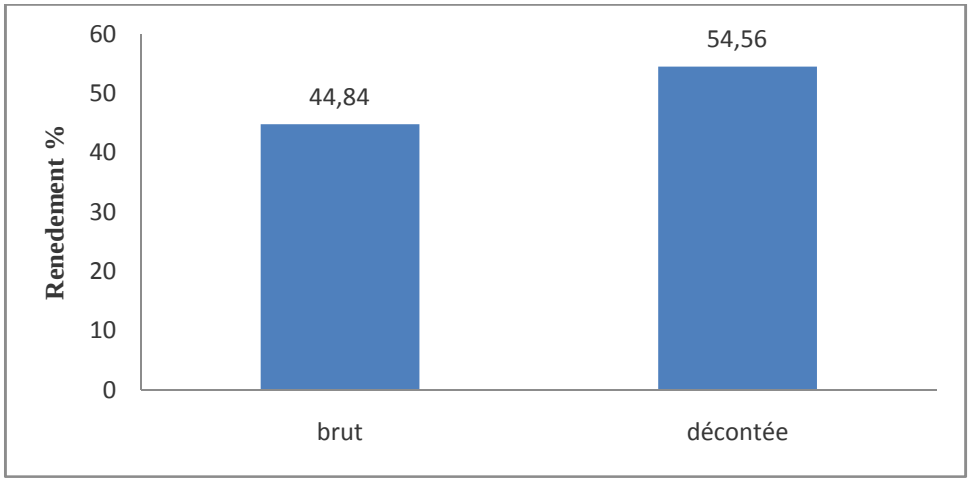


Figure 15. Rendement d'adsorption des composées phénoliques sur l'argile brute et sur l'argile ayant subi le test de décantation.

Selon les valeurs de rendement données par la figure 15, on remarque que le rendement d'adsorption des composés phénoliques sur l'argile ayant issu de test de décantation est beaucoup plus élevé que le rendement d'adsorption sur l'argile brute, ceci est probablement du à la granulométrie fine des particules et par conséquent à une surface d'adsorption plus importante.

2.3 Absorption en infrarouge

Les spectres infrarouge pour chaque type d'argiles avent et après adsorption des composés phénoliques des margines à pH =2 sont représentés dans les figures 16 ; 17 ; 18 et 19.

2.3.1 Argile brute

- **Argile brute avant adsorption**

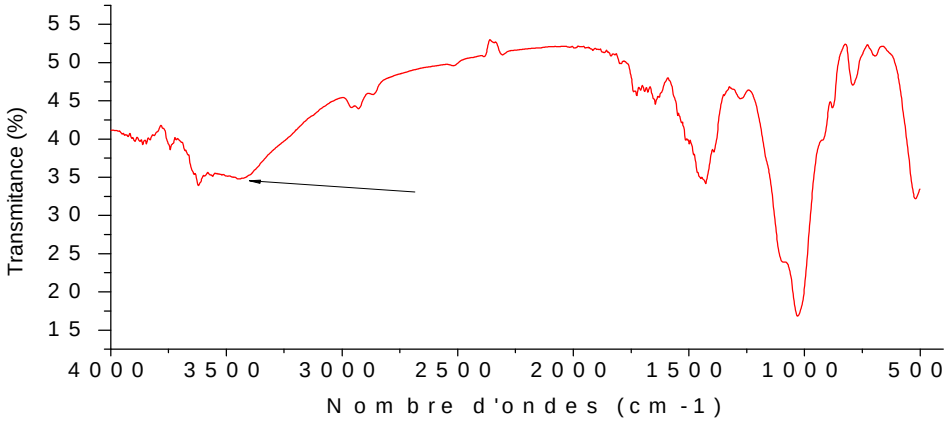


Figure 16. Spectre d'absorption d'une argile naturelle avant adsorption.

Le spectre infrarouge présente une bonde d'absorption de moyenne intensité située à 3300 cm^{-1} qui correspond à un allongement OH ce qui est probablement du à l'eau de constitution.

- **Argile brute après adsorption**

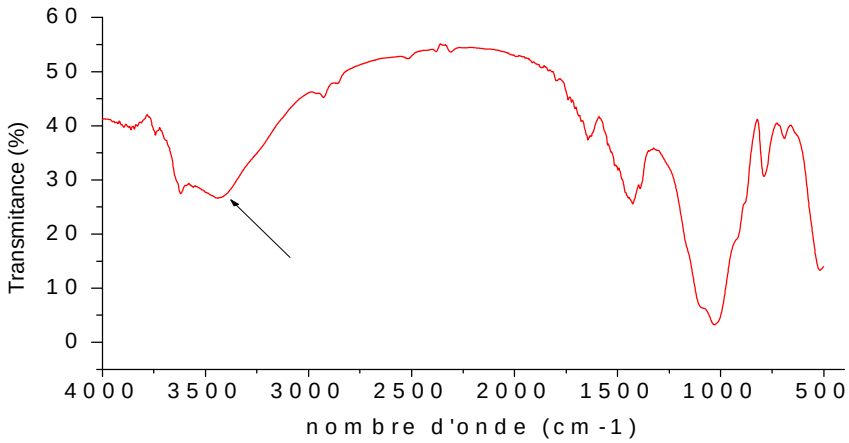


Figure 17. Spectre d'absorption de l'argile brute après adsorption.

Selon le spectre précédant on observe que la bonde située à 3300 cm-1 s'élargit et s'intensifiai, celle-ci qui correspond à un allongement OH ce qui ne peut être expliqué que

par l'adsorption des composés contenant plus de fonctions OH comme les composés phénoliques.

Une autre bonde intense situé à 1000 cm^{-1} qui correspond à un allongement SiO.

2.3.2 L'argile ayant subie le test de décantation

- **L'argile ayant subit le test de décantation avant adsorption**

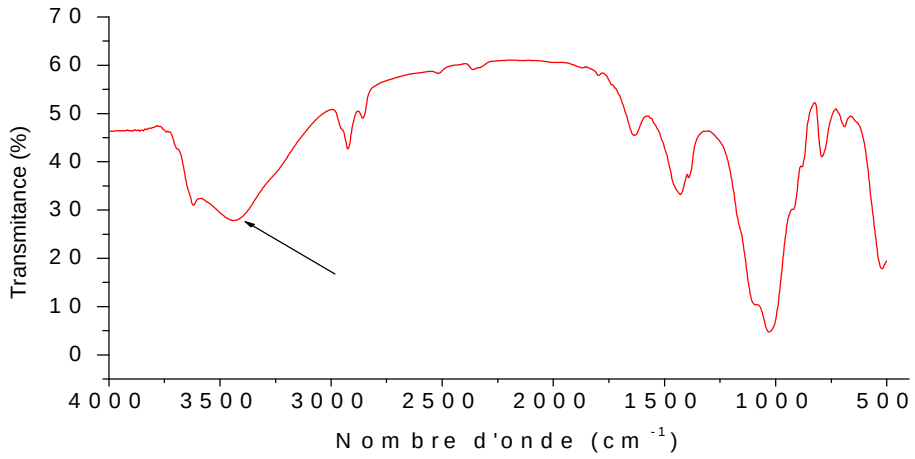


Figure 18. Spectre d'absorption d'une argile décanté avant adsorption

D'après le spectre représenté par la figure 18,on voix l'apparition de la bonde située à 3300 cm^{-1} qui correspond à un allongement OH qui ne peut être qu'un OH de constitution.

Une autre bonde importante située à 1000 Cm^{-1} qui correspond à un allongement SiO.

- **L'argile ayant subie le test de décantation après adsorption**

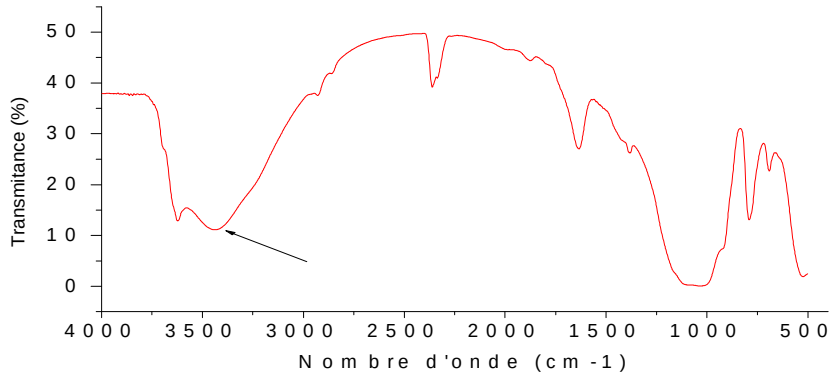


Figure 19. Spectre d'absorption d'argile décantée après adsorption

Le spectre ci-dessus montre que la bonde correspondante à l'allongement OH située à 3300 Cm^{-1} est plus intense est plus large par apport à celle donnée par le spectre donné par la figure 19.

2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permit d'avoir des renseignements sur l'état du surface d'un matériau.

La figure 20 est l'image donnée par le microscope électronique à balayage de l'argile brute.

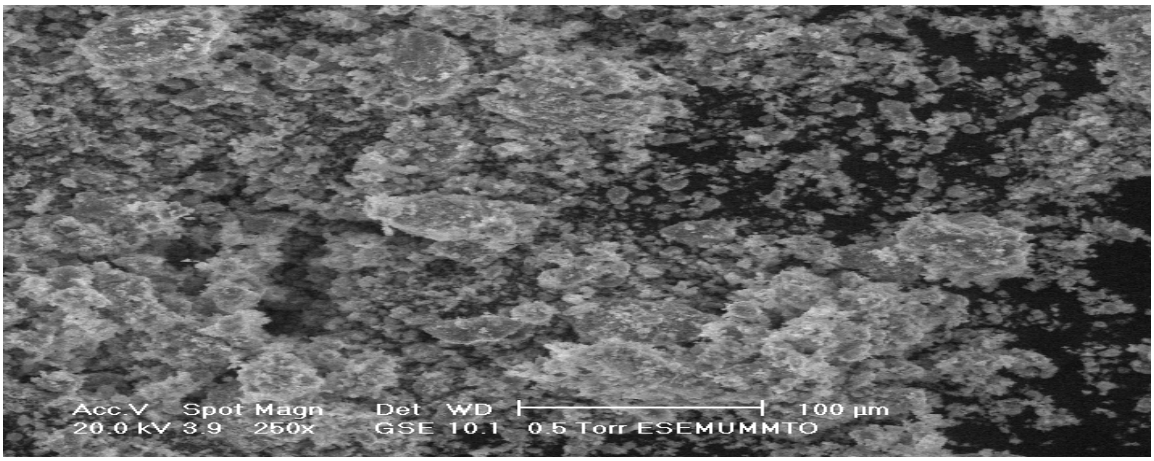


Figure 20. Image d'une argile brute vue au microscope électronique à balayage.

La figure 21 représente l'image donnée par le MEB d'une argile ayant subie le test de décantation.

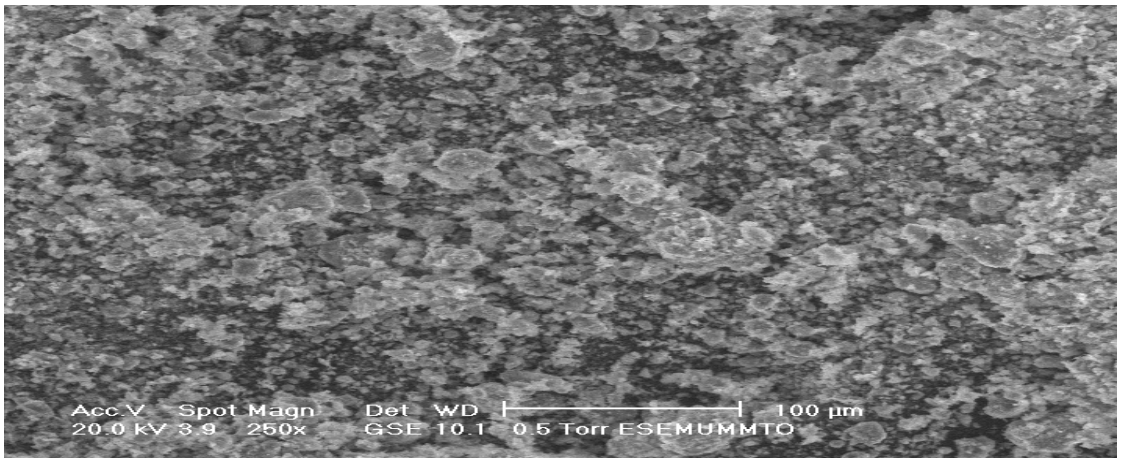


Figure 21. Image d'une argile ayant subie le test de décantation vue au microscope électronique à balayage.

D'après la figure 20 et 21 on remarque que la taille des particules est beaucoup plus importante dans l'argile brute que dans l'argile ayant subi le test de décantation.

On peut conclure que le test de décantation a permit d'avoir une argile de granulométrie plus fine.

2.5. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

2.5.1. Isotherme d'adsorption

Nous avons établis l'isotherme d'adsorption en utilisant différentes concentrations en composés phénoliques pour un rapport S/L de 2 g/l.

L'évolution de la quantité des composés phénoliques adsorbée sur l'argile en fonction de la concentration initiale des margines dans les conditions suivantes:

volume des margines = 50 ml, vitesse d'agitation = 300tr/mn, temps de contact = 60 mn, pH= 2 et à température ambiante (24°C) est décrite par la courbe donnée par la figure 22.

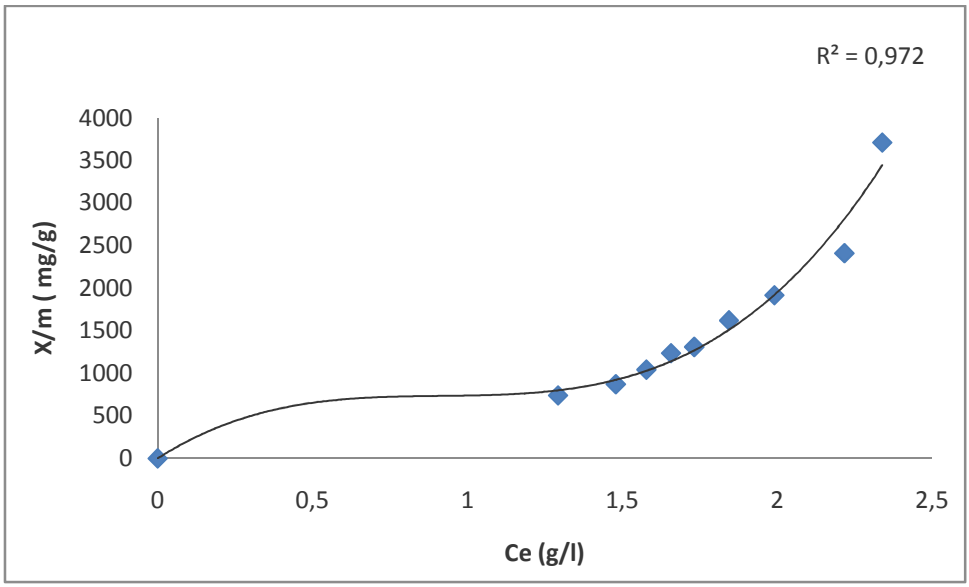


Figure 22. Isotherme d'adsorption des composés phénoliques sur l'argile

Cette figure montre une augmentation de la quantité des composés phénoliques avec la concentration à l'équilibre des margines. Selon la classification de **B.E.T**, cette isotherme est de type II .

2.5.2. Modélisation

La description de l'isotherme d'adsorption a été réalisé en appliquant les transformées linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich.

Les formes linéaires sont représentées sur les figures 22 et 23.

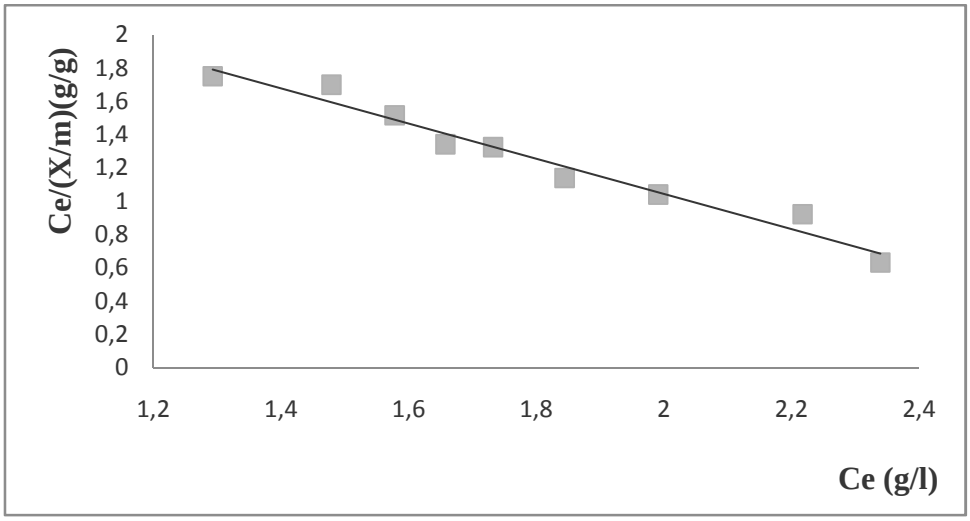


Figure 22. Isotherme d'adsorption sur l'argile selon le modèle de Langmuir.

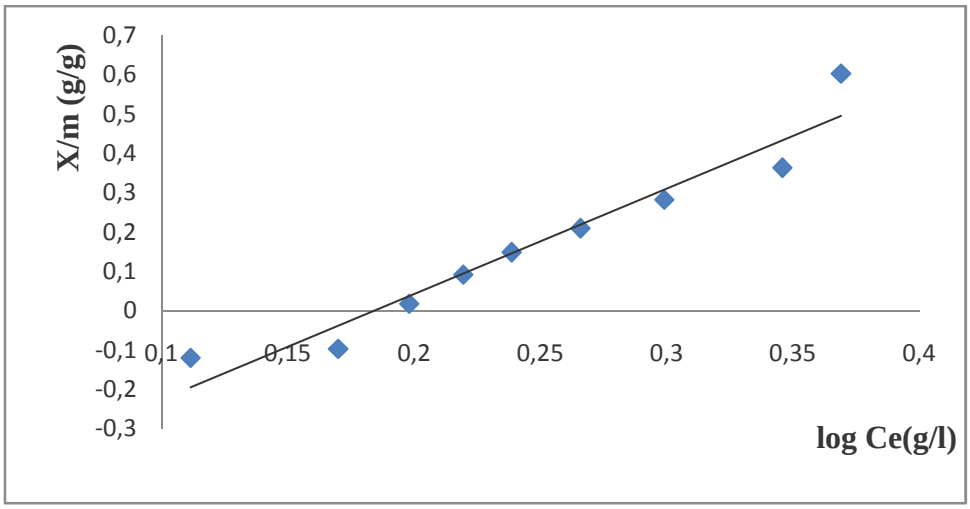


Figure 23. lsotherme d'adsorption sur l'argile selon le modèle de Freundlich

Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9. Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur l'argile.

Paramètres de Langmuir			**Paramètres de Freundlich**		
R^2	**q_m (mg.g^{-1})**	**b**	**R^2**	**K_f (mg.g^{-1})**	**n**
0,9661	908.692	0.288	0,937	609.814	0,398

Le tableau montre que le coefficient de détermination linéaire pour le modèle de Langmuir est le plus proche de 1, donc l'équilibre d'adsorption est mieux décrit par ce modèle.

Conclusion

Conclusion

Les margines ayant fait l'objet de cette étude ont d'abord subi quelques opérations de prétraitement tels que : la centrifugation, la décantation et la filtration sous vide et sous pression atmosphérique, ceci à fin de réduire leur teneur en matières en suspension ainsi que celle en matières grasse.

La caractérisation de ces effluents a montré que ces dernières sont acide (pH = 4,5) et présentent une teneur importante en composés phénoliques (3,14 g/l).

D'après l'étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines diluées 20fois en fonction du temps de contact, la saturation est observée au bout d'une durée de 1 heure, ceci pour une masse d'adsorbant de 1 g et un volume de margine de 50 ml. Le taux optimal d'élimination Obtenu dans ce cas est 34,5 %.

L'étude de l'adsorption en fonction du pH a montré que l'élimination des composés phénoliques est favorisée en milieu acide. En effet, le rendement d'adsorption le plus important (45 %) est obtenu à pH égal à 2.

La vitesse d'agitation optimale obtenue est de 300 tr/mn, le rendement trouvé dans ce cas est 45%.

L'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive augmente avec la masse de l'adsorbant employée et le rapport solide-liquide (L/S).

Une étude en fonction de la température a été effectuée et le meilleur taux d'élimination est obtenu à 4°C.

L'utilisation de la dernière fraction récupérée après le test de décantation c'est-à-dire : la fraction ayant la granulométrie la plus fine a permit d'augmenter le taux d'adsorption jusqu'a 54,6%.

D'après les résultats obtenus, il semblerait que vu la disponibilité de l'argile en Algérie, cet adsorbant présente un avenir prometteur.

Cette étude mérite d'être poursuivie en procédant à des comparaisons avec le pouvoir de rétention que présenteraient d'autres substrats vis-à-vis des composés phénoliques des margines d'olive.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T. Z., Gaid A(1988).., *analysis*, **16**, 292-299,

[2] A., Festas Ros de Ursinos. 1977. Depuracion de aguas residuales en las industrias de aceitunas y aceites de oliva. Grasas y ceites, 28 : 113 – 121.

[3] Akçay G., Yurdakuç K., Turkish J., *J. Chem*., (1999). 23, 105.

[4] Alemdaroğlu T., Akkus G., Önal M.,Sarikaya Y.,*Turkish J.Chem*., (2003) 27, 675.

[5] Al-Malah K., Azzam M.O.J., Abu-Lail N.I. (2000) Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. Separation and Purification Technology, 20, 225-234.

[6] Amortti M. C., Comet G (1985) le livre de l'olivier. EDISUD.

[7] Annaki A., Chaouch M., Rafiq M. (1999b) Influence de la durée du stockage des olives sur l'évolution de la composition des margines. L'eau. L'industrie. Les nuisances, **218**, 24-28.

[8] El M'rabet M., (2002). Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, aguadir.

[9] Benyahia N., Zein K. 2003. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. 2ème Conférence Internationale Swiss Environmental Solution. Lausanne, Suisse.

[10] Balice V., Boari G., CERA O., Abbaticchio P. (1982) Indagine analitica sulle acque di vegetazione. Nota 1., Inquinamento, **7**, 49-53.

[11] Balice V., Carrieri C., Carrieri G. (1997) Trattamento chimico-fisico seguito dal biologic delle aque di vegetazione delle olive, Ricerca, **2**, 50-53.

[12] Bambalov G., Israilides C., Tanchev S. (1989) Alcohol Fermentation in olive Oil Extraction Effluents, Biological Wastes, **27**, 71-75.

[13] Brenes M., Garcia A., Garcia B., Rios J.J., Garrido A. (1999) phenolic compouds in spanish olive oils. Agric. Food Chem., **47**, 3535-3540.

[14] Borja R., Banks C.J., Alba J. (1995a) A simplified method for determination of kinetic parameters to describe the aerobic biodegradation of two important phenolic constituents of olive mill wastewater treatement by a heterogeneous microbial culture. Eniro, Sci. Health., A., 30 (3), 607-626.

[15] Boudries. N. (1997) Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister, ENP, Alger.

[16] Chauvel.A, G.Monnier,(1967) sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux.C.R.Acad.Sci., 264, serie D, 1969-1972.

[17] Cossu R., Haarstad K., Lavagnolo M. C. et Littarru P.,(2001). Removal of municipal solid waste COD and NH4-N by phyto-reduction: A laboratory-scale comparison of terrestrial and aquatic species at different organic loads. *Ecological Engineering*. 16:459-470.

[18] Centi G., Perathoner S., Torre T. et Verduna M.G., 2000. Catalytic wet oxidation withH_2O_2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton type catalysts. *Catalysis Today*. 55: 61-69.

[19] Chamkha M., Patel B.K.C., Garcia J.L. et Labat M., 2001. Isolation of C*lostridium biofermentants* from oil mill wastewater converting cinnamic acid to 3- phenylpropionic acid and emendation of species. *Anaerobe*. 7: 189-197.

[20] Chimi H. (1997) Sous produits de la transformation des olives: possibilités de valorisation et de traitement des margines. Cours international sur l'amélioration de la qualité de l'huile d'olive. 30-11.

[21] Cichelli A., Solinas M. (1984) I composti fenolici delle olive e dell'oloi di oliva. Riv. Merceol, **23**, 55-69.

[22] C. O. I. (2009 a). Production mondiale d'huile d'olive, tableau 1. Novembre 2009.

[23] Capasso R. (1997) The chemistry, biotechnology and ecotoxicology of the polyphenols naturally occurring in vegetable wastes. Curr. Top. Phytochem., Res. Trends, 1, 145-156.

[24] Chitour. S. E.(1981) Chimie des surfaces: Introduction à la catalyse. Ed. OPU.

[25] Chitour. S. E.(1992) Physico-chimique des surfaces. Volume II. Ed. OPU.

[26] D'Annibale A., Stazi S.R., Vinciguerra V., Giovannozzi Sermanni G. (2000) Oxiraneimmobilized *Lentinula edodes* laccase: stability and phenolics removal efficiency in olive mill wastewater. J Biotechnol., **77** (2-3), 265-73.

[27] Demirbas A., Sari A., Isildak O., *J.* (2006). *hazardous Materials B*, **135**, 226-231.

[28] De Felice B., Pontecorvo G., Carfagna M. (1997) degradation of waste waters from olive oil mills by *Yarrowia lipolytica* ATCC 20 255 and *pseudomonas pitida*. Acta Biotechnol., **17**, 231-239.

[29] DellaGreca M., Monaco P., Pinto G., Pollio A., Previtera L., Temussi F. (2001). Phytotoxicity of low-molecular-weight phenols from olive mill waste waters. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 67, 352-359.

[30] Desjardins. E(1997) Le traitement des eaux ; Édition de L'école Polytechnique de Montréal ; 2èmeEd .

[31] Di-Giovacchino L., Mascolo A., Seghitti L. (1988) Sulle caractteristiche telle delle acque di vegetazione delle olive. La Rivista delle Sotanze Grasse. 65.

[32] El Hajjouji H., Fakharedine N., Baddi G.A., Winterton P., Bailly J.R., Revel J.C..(2007). Treatment of olive mill waste water by aerobic biodegradation: an analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet–visible and Fourier transform infrared spectroscopy. Bioresource Technology. 98: 3513-3520

[33] Emschwiller. G. (1961). Chimie physique tome II; Equilibres en solution phénomènes de surface; Ed. Presse; Universitaire de France; Paris.

[34] Edeline.f.(1992) L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie. Ed. Cebedoc; Lavoisier.

[35]Eckenfelder. W.(1982). Gestion des eaux usées urbaines et industrielles; Ed. Tec et Doc.Lavoisier, Paris.

[36] Faostat(2001) Base de Données Agricoles FASTAT-FAO.

[37] Fiestas Ros de Ursinos, J.A., Fripiat, J. J. Chaussidon, et A. Jelly. 1971 Chimie physique des phénomènes de surface: Application aux oxydes et aux silicates ; Ed. Masson et Cie.

[38] Fki I., Allouche N., Sayadi S. (2005). The use of polyphenolic extract, purified hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenol acetic acid from olive mill wastewater for the

[39] Fiestas Ros de Ursenos J.A. (1981). Différentes utilisations des margines : Actes séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier. FAO-UNDP. Tunisie, pp 93-110.

[40] G.F., Montedoro, A.L., Begliomini, M., Servilli, M., Petruccioli et F., Federici. 1993. Pectinase production from olive vegetation waters. Italian Journal of food science, 5 (4), 355-362.

[41] Gommes. C., A. Brasseur, R. Pirard, et J. P. Pirard. (2005) Utilisation de l'adsorption. Laboratode Génie chimique. Université de Liège;. [59].

[42] Hamdi M., Garcia J.L., Ellouz R. (1992) Integrated biological process for olive mill wastewaters treatment. Bioprocess. Eng., 8, 79es sous-produits .Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis.

[43] Hamdi M. (1991a) Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive, Thèse de l'université de Provence. Marseille, France.

[44] Hazourli. S., G. Bonnecaze et M. Astruc.(1996) Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grain. Partie I. Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles. Environnemental technologie, (17) : 1275-1285.

[45] Itrnatinational **O**live **O**il coniel., **2002.**

[46] Jaouani A., Sayadi S., Vanthournhout M. et Penninckx M.J., 2003. Potent fungi for decolourisation of olive oil mill wastewaters. *Enzyme and Microbial Technology*. 33: 802-809.

[47] Jelly M. et Lurgi. (1997) Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération Information chimique n° 166.

[48] J., Vercauteren, C., Cheze, J., Triaud. 1998. Polyphenols. 18th international conference on polyphenols, n° 87. Ed. IRNA.

[49] Karapinar M., Worgan M.J.T. (1983) Bioprotein production from the waste products of olive oil extraction, J. Chem. Tech. Biotechnol., **33**, 185-188.

[50] Lakhtar H. (2009). Culture du Lentinula edodes (Berk.) Pegler sur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide : Transformation des polyphénols des margines, Thèse doctorat de l'université Paul Cézanne, Marseille.

[51] L. D., Arce. 1993. L'utilisation des sous – produits dérivés de l'olive et de l'huile d'olive avec alternative de consommation humaine et animale. Oivæ, 15: 31 – 33.

[52] Lutwin B., Fiestas Ros De Ursinos J.A., Geissen K., Kachouri M., Klimm E.(2000) Les composés phénoliques des végétaux (Un exemple de métabolites secondaires d'importance économique). Edition technique et documentation, Lavoisier.

[53] Martin-Garcia A.I., Moumen A., Yanez-Ruiz D.R., Molina-Alcaide E., 2003. Chemical composition and nutrients availability for goats and sheep of two-stage olive cake.

[54] Mebirouk M. (2002). Rejets des huileries. Développement d'un procédé intégré dans la biodégradation des polyphénols dans la margine. CMPP News, n°11.

[55] Marisot A., Tournier J.P. (1986). Répercutions agronomique de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive. Agronomie. 6, 235-241.

[56] Maestro-Duran R., Borja R., Martin A., Fiestas Ros de Ursinos J.A., Alba Mendoza J.(1991) Biodegradacion de los compuestos fenolicos presentes en el alpechin. Grasas YAceites, **42**, 271-276.

[57] M., Hamdi. 1993. Valorisation des effluents des huileries: l'utilité de la microbiologie industrielle. Olivæ, 46: 20 – 23.

[58] Monties B. (1980) Les polymères végétaux. Gautier-Villars (eds).

[59] Meinck. M. (1982) Les eaux résiduaires industrielles; Ed. Tec. et Doc (Masson et Cie) paris.

[60] Moreau .S., H. Soyer. (2003). L'adsorption et l'environnement EDUSCOL.

[61] Morel. R: (1996). Les sols cultivés. *Edit Lavoisier, Paris.*

[62] Nefzaoui A. (1987) Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis.

[63] Nefzaoui A. **1991**. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous produits. *Option méditerranéennes*, 16 : 101-108.

[64] Noubih A., Abderrabba M., Proviste E. 2007. Temperature and addition effects on the solubility behaviour of some phenolic compounds in water. J. Chem. Thermodynamics 39, 297-303.

[65] Perrat C., (2001). Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA.

[66] Ramdane Moussaoui, Daouia Siziani, Ahcène Youyou, Patrick Sharrock and Marina M.L. Fiallo. 2010. Antioxidant effect of phenolic compounds recovered from olive mill wastewater of Chemlal variety cultivated in Kabylia (Algeria) on the oxidative stability of virgin olive oil. Journal of Food, Agriculture & Environment Vol.8 (3& 4) : 8 6 - 8 9 .

[67] Ramos-Cormenzana A., Monteoliva-Sanchez M., Lopez M. J. 1995. Bioremediation of Alpechin. *Intemational Biodeterioration & Biodegradation*, 249-268.

[68] Ranalli A., 1991. L'effluent des huiles d'olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. *Olivae*. 39: 18-34.

[69] Rosario L., Ana R., Bernardo M., Gerardo A.C. et Antonio G., 1999. Biodegradation of olive mill wastewaters (OMW) by strains of *Scopulariopsis spp.* isolated from OMW-contaminated habitats. *Toxicology and Environmental Chemistry.* 72: 127-134.

[70] Robel. L(1989) Opération unitaire (Adsorption). Technique d'ingénieur; J2. J2730**.**

[71] Scrano L., **(1997)** Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle).

[72] Samperdro I., Aranda E., Martin J., Garcia Garrido J.M., Garcia Romero I., Ocampo J.A. **(2004).** Saprobic fungi decrease plant toxicity caused by olive mill residues. Applied Soil Ecology. 26, 149-156.

[73] Sayadi S., Allouche N., Jaoua M. et Aloui F., 2000. Detrimental effects high molecularmasse polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. *Process Biochemistry*. 35:725-735.

[74] Salvemini F. (1985) Composizione chimica e valutazione biologica di un mangime ottenuto essicando tercamente le acque di vegetazione delle olive. Riv. Delle Sostanze Grasse, **112**, 559-564.

[75] Steegmans R.(1995) Traitement des margine : Bilan des Expériences .Colloque National organisé par l'Ecole Hassania des Travaux Public. Mai, Casablanca, Maroc, **101**(121), 16-17.

[76] Tucker M.E., (1981). An introduction of sedimentary petrology, 420-428.

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

[78]Vazequez R.A., Maestro D.R., Graciani C.E. (1974) Compentes fenolicos de la aceintuna. II. Poliphenoles del alpechin. Grasas y Aceites, **25**, 341-345.

[79] Volesky. B. (1999) Biosorption for the next century. International Biohydrometallurgy Symposium A. et Amils, R. (Eds). Elsevier Sciences, Amsterdam; Proceedings; volume B: 161-170. Ballester, The Netherlands.

[80] Wuithier. P,(1972) Raffinage et Génie chimique. Édition technic, tome 1.

[81] Wagner H., Bladf S., Zgainski E.M. (1984) plant drug analysis. Translated by Scott Th.A. Springer-Verlag.

Annexes

Annexe1. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

- **La solution de digestion**

- Dissoudre 10.2 g de K2Cr2O7, préalablement séché à 105°C pendant 2 heures, Dans environ 500 ml d'eau distillée.

- Ajouter doucement 167ml de H_2SO_4 et 3.3 g de Hg_2SO_4.

- Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à1000 ml avec de l'eau distillée.

- **Réactif acide**

- 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 de dissoudre complètement Ag_2SO_4.

- La solution doit être conservée à l'obscurité.

- **Solution d'acide sulfurique 9N**

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

- **Solution étalon de biphtalate de potassium à 1000 mg/l**

- Sécher le biphtalate de potassium au four à 120°C pendant 2 heures et laisser refroidir au dessiccateur.

- Dissoudre 851mg de biphtalate de potassium dans environ 800ml d'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

- **Préparation de l'échantillon et des solutions étalons**

Les solutions étalons et les échantillons sont traités de la même façon.

- Homogénéiser l'échantillon 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 1.5 ml de la solution de digestion dans chaque tube.

- Ajouter lentement 3.5 ml de réactif acide.

- Mélanger le tout a l'aide d'un agitateur.

- Porter le reflux dans un four à DCO à une température de 150°C pendant une période de 2 heures.

- Effectuer un essai à blanc avec de l'eau distillée.

- **Courbe d'étalonnage de la DCO**

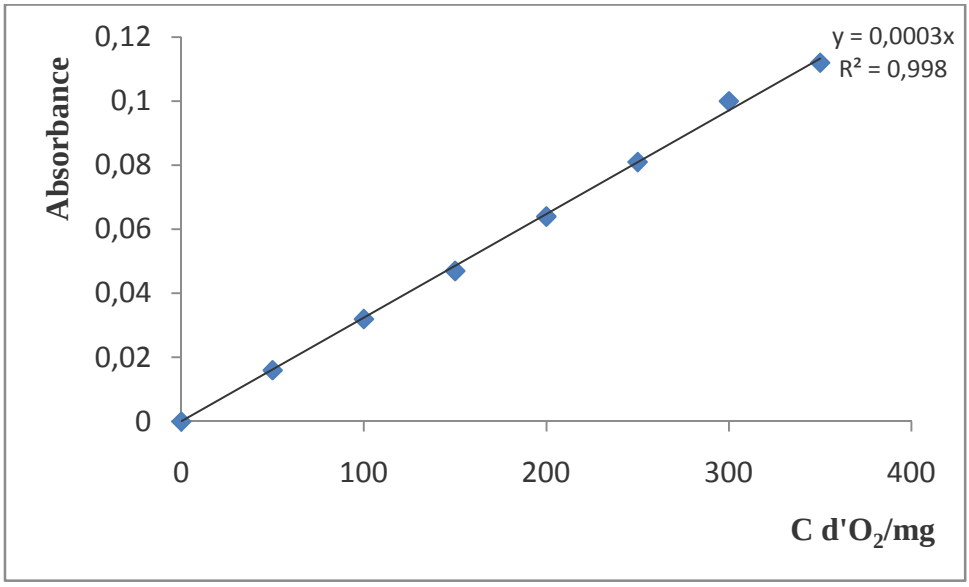
- A partir de la solution étalon de 1000 mg /l, préparer dans des fioles jaugées de 100 ml, une série de solutions aux concentrations suivantes : 100, 150, 200, 250, 300, 350 mg d'O_2/l.

- Ajouter 0.5ml de H_2SO_4 9 N dans chaque fiole et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- Déterminer la DCO de chaque solution étalon préparée à laide de la coloration jaune orangée par un spectrophotométrie à 600 nm.

- Etablir la courbe d'étalonnage de la DCO.

La figure ci-dessous représente la courbe d'étalonnage de la DCO.



Courbe d'étalonnage de la DCO

Annexe 2. Détermination de la teneur en composés phénoliques

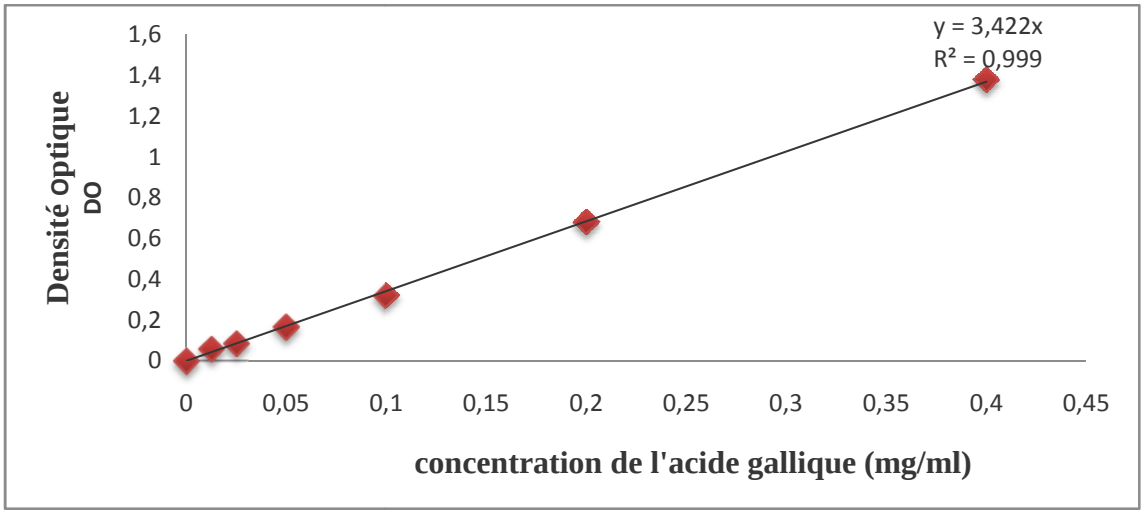
- **Courbe d'étalonnage**

On dilue la solution standardisée de l'acide gallique (on dissout 0.4g d'acide gallique dans 1000ml d'eau distillée) de manière à obtenir les concentrations suivantes : 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 mg/ml d'acide gallique.

On dilue 0.5ml de chacune de ces solutions standardisées dans 10 ml d'eau distillée, on ajoute 0.5ml de réactif de Folin ciocalteau, on laisse reposer 3mn, puis on ajoute 1 ml de la solution saturée de Na_2CO_3, la couleur bleue apparaît.

On mesure la densité optique des solutions standardisées avec un spectrophotomètre UV Visible à 750nm.

La courbe d'étalonnage de l'acide gallique est donnée dans la figure suivant :



Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

Annexe 3. Détermination de la teneur en sucres totaux.

- **Mode opératoire**

-Dans un tube en pyrex, on dépose 1 ml d'échantillon, 1ml de solution de phénol à 5 % et 5 ml d'acide sulfurique (96 %) à l'aide d'une burette.

-Après agitation, laisser reposer 10 mn à température ambiante.

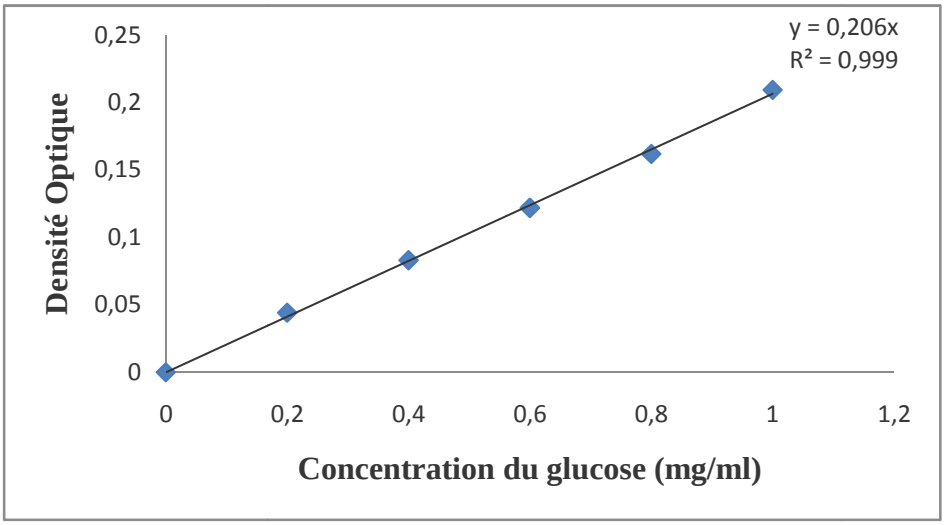
-Incuber à 30 °C pendant 30 mn dans un bain marie.

-Mesurer la coloration jaune orangée par spectrophotométrie à 490 nm.

Pour les déterminations, une gamme d'étalonnage est nécessaire.

Une solution de glucose est utilisée, différentes dilutions sont préparées allant de 0 à 100mg/ml.

La figure suivante représente la courbe d'étalonnage du glucose.



Courbe d'étalonnage du glucose

Annexe 4. Spectrophotomètre UV- Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde bien déterminée.

- **Domaine spectral :**

Le domaine UV-visible s'étend d'environ 800nm à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

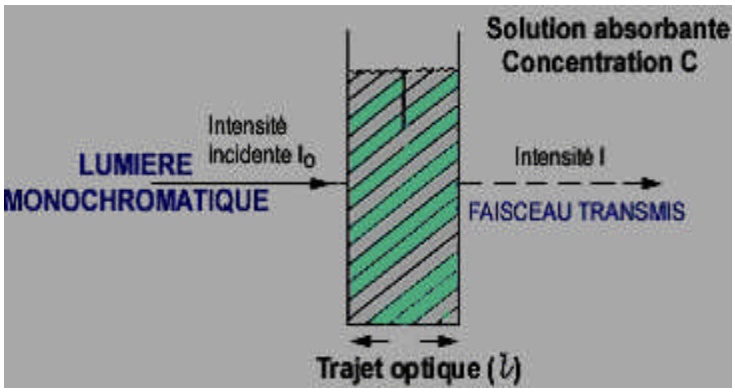
- **Principe**

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm-1 soit 160 à 665 kJ·mol-1).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Loi d'absorption de la lumière - loi de beer-lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur 1 cm.



Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : **l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :**

$$I = I_0 e^{-kLC}$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente,

I : est l'intensité après le passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise),

L : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en cm),

C : est la concentration des espèces absorbantes,

k : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire **log (Io/I) = k l C/2.3 = ε l C**.

log (I0/I) est appelé **absorbance (A),**

I/I0 = T est la **transmission,**

% T est la **transmittance,**

ε est le **coefficient d'extinction molaire** ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, e est en L.mol-1.cm-1.

On obtient alors la relation connue sous le nom de **loi de Beer-Lambert** :

$$A = -\log T = \varepsilon l C$$

- **Appareillage**

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.

Le schéma du spectrophotomètre UV- Visible est donné dans la figure ci- dessous.

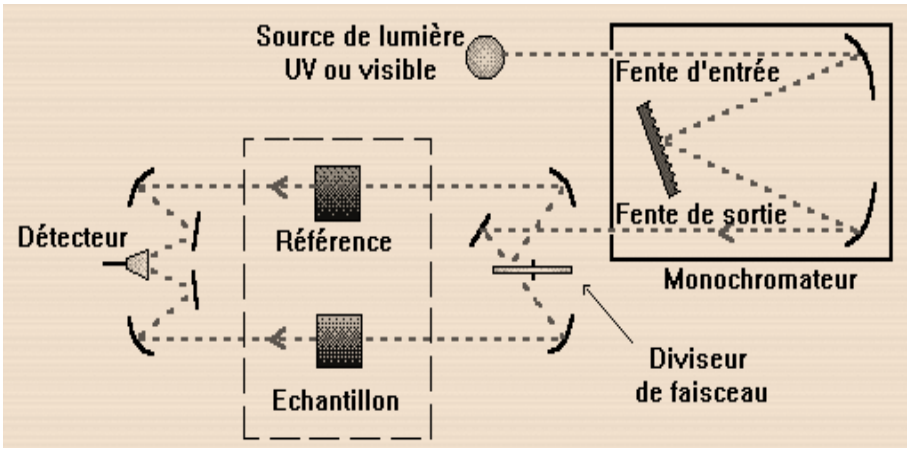


Schéma d'un spectrophotomètre UV/vis à double faisceaux

Loi de Beer-Lambert

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif.

Annexe 5. La spectrométrie infrarouge.

Le domaine infrarouge est caractérisé par des radiations dont le nombre d'onde est compris entre 10 et 12500 cm^{-1}. Il peut être divisé en trois régions :

- Proche infrarouge : 12500 cm-^{1} – 4000 cm^{-1},
- Infrarouge moyen : 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1},
- Infrarouge lointain : 10 cm^{-1} – 400 cm^{-1}.

Un spectromètre infrarouge est constitué :

- D'une source lumineuse émettant un rayonnement polychromatique dans le domaine infrarouge,
- D'un dispositif permettant de sélectionner les longueurs d'onde,
- D'un dispositif de présentation de l'échantillon,
- D'un détecteur et un enregistreur.

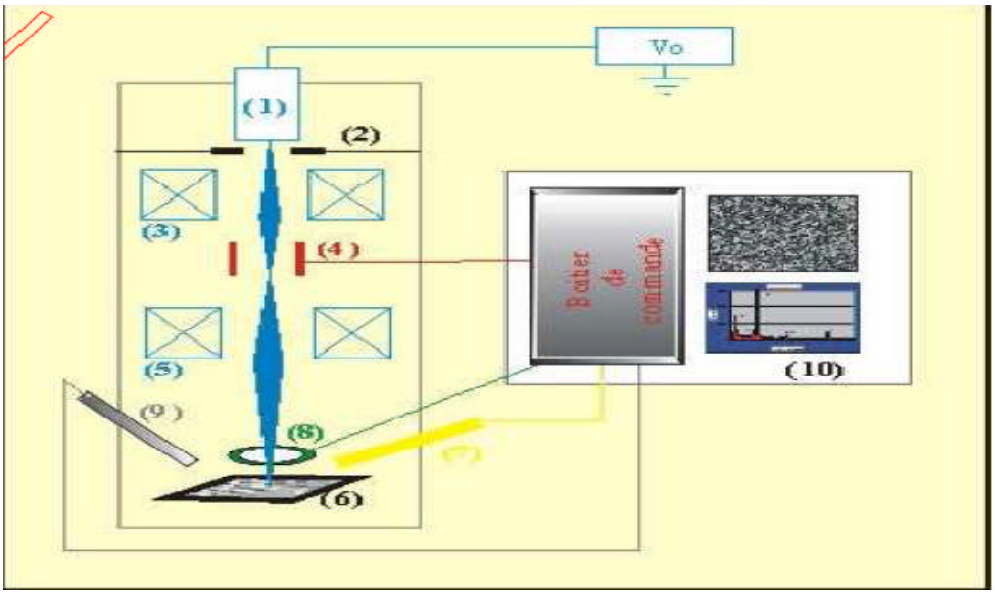
La technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Dans notre cas, les échantillons sont des poudres, donc le principe consiste à préparer une pastille en mélangeant quelques milligrammes de KBr avec de la poudre de l'adsorbant (0,1485g de KBr + 0,0015 g de la poudre), ce mélange est ensuite bien frictionné dans un mortier agate puis soumis à une presse sous vide (une pression de 60 à 80 bar est crée). La pastille ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support et placée sur le trajet du faisceau infrarouge dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorption.

Annexe 6. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie d'un matériau avec un grand facteur d'agrandissement.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est les interactions entre la matière et un faisceau d'électrons.

La figure suivante représente les composants essentiels d'un microscope électronique à balayage.



Le canon à électrons (1) produit le faisceau électronique. Ce canon est porté au potentiel de masse Vo. Les tensions d'accélération courantes se situent entre 10 et 50 keV. L'anode est à la masse **(2)**. Le filament est soit de tungstène ou à effet de champ.

Le système des condenseurs (3) permet de former une image réduite du cross-over qui est ensuite projetée par une lentille objectif sur l'objet. Ces condenseurs permettent d'agir sur l'ouverture du faisceau et donc la taille de la sonde d'analyse (jusqu'à 0.5 nm).

Le système de balayage (4) formé par les bobines de diffraction permet de déplacer la sonde sur l'objet. L'agrandissement est déterminé entre l'amplitude du balayage image et celui de l'objet. Ce spot est ensuite projeté sur l'échantillon par une lentille **(5)**.

Echantillon - Détecteur : L'échantillon qui peut être massif **(6)** est porté par une platine ex centrique permettant des mouvements en x, y, z, f et q. Différents types de détecteurs servent à compter les particules émises: détecteurs d'électrons secondaires **(7)**, d'électrons rétrodiffusés **(9)** ou de rayons X **(8)**.

Formation de l'image - Traitement de l'information: Les signaux provenant des détecteurs produisent sur un écran fluorescent une image en noir et blanc. On peut également numériser les images et traiter l'information (traitement du contraste, intégration, filtrage, …).