

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Traitement des margines par les argiles

Présenté par : **Mohamed yahiaoui Terkia**
Saad Fatma Zohra

Soutenu publiquement, le 04/07/2019 *devant le Jury composé de :*

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>BENMENSOUR Mohamed Ali</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>LATEB Yacine</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Promoteur</i>
<i>BEKDA Hamida</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Remerciements

Avant tout nous remercions le bon Dieu de nous avoir donné le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années et que grâce à lui ce travail a pu être réalisé.

Nous tenons à exprimer toutes nos reconnaissances à notre promoteur monsieur LATEB Yacine. Nous le remercions de nous avoir encadrées, orientées, aidées, conseillées ainsi que pour sa patience, sa gentillesse mais surtout pour sa disponibilité qui nous a permises de concrétiser notre formation.

*Nos sincères remerciements à Monsieur le président du jury
BENMENSOUR Mohamed Ali.*

Nos vifs remerciements vont également à M^{me} BEKDA Hamida, maitre de conférence classe B, qui nous a fait l'honneur de faire partie du Jury.

Nos sincères remerciements vont aux ingénieurs de laboratoire de chimie de l'environnement qui nous ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Enfin, merci à toute personne qui a pu, de près ou de loin de contribuer à l'accomplissement de ce travail.

Dédicaces

*J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail réalisé grâce à l'aide de Dieu tout puissant à mes très chers parents **PAPA** et **MAMA** qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et qui m'ont soutenue tout au long de mon parcours, en leur souhaitant une longue et heureuse vie et que je remercie infiniment pour leur aide, sacrifice et conseils.*

*A mon cher frère **Ghiles** et ma petite sœur **Thanina** qui ont été toujours à mes côtés.*

A mon cher grand père et chère grand-mère qui m'ont toujours soutenue

A mes cousins et cousines.

Je remercie ma binôme Fatma Zohra pour ces années passées ensemble.

A mes amies : Kahina, Bilynda, Fatma, Mounia, Asia.

Et à tous mes proches sans exception.

Terkia

Dédicaces

Je tiens tout d'abord à dédier ce modeste travail à mes chers parents pour leur soutien et leur présence, rien au monde ne vaut leurs efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

A la mémoire de mon grand-père, j'aurais tant aimé que tu sois présent pour me voir réussir. Repose en paix cher grand père.

A ma grand-mère.

A mes chers frères : Smaine, Zakaria, Lyes et Nabil. Merci pour votre soutien et vos encouragements.

A Idir.

A toutes mes chères amies.

A ma binôme Terkia.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Fatma Zohra

Liste des abréviations

pH : potentiel hydrogène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

CP : Composés Phénoliques

MS : matière sèche

DBO₅ : Demande biologique en oxygène

B : bentonite

AL ϕ_1 : argile locale de granulométrie $20\mu\text{m} < \phi_1 < 56\mu\text{m}$

AL ϕ_2 : argile locale de granulométrie $63\mu\text{m} < \phi_2 < 100\mu\text{m}$

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg. g⁻¹).

Q_m : capacité d'adsorption ultime (mg. g⁻¹).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹).

b : constante de Langmuir.

X : quantité de soluté adsorbée (mg).

C_s : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg. L⁻¹).

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

X_m : quantité du soluté adsorbé (mg).

Liste des figures

Figure 1 : Les processus d'extraction de l'huile d'olive.	Page 4
Figure 2 : Représentation des couches tétraédrique et octaèdre.	Page 11
Figure 3 : Quelques types d'argiles.	Page 12
Figure 4 : Isothermes d'adsorption.	Page 15
Figure 5 : Montage expérimental.	Page 23
Figure 6 : Diffractogramme X de l'argile brute.	Page 27
Figure 7 : Analyse thermogravimétrie de l'argile brute.	Page 27
Figure 8 : Spectre IR de l'argile brute.	Page 28
Figure 9 : Image d'argile locale vue au MEB ; a : brute ; b : après adsorption.	Page 29
Figure 10 : Image de la bentonite vue au MEB ; c : brute ; d : après adsorption.	Page 30
Figure 11 : Variation des différents paramètres en fonction du temps de contact.	Page 31
Figure 12 : Suivi de la [CP] et de la [DCO] en fonction du rapport solide/liquide.	Page 33
Figure 13 : Suivi de la [CP] en fonction du pH.	Page 34
Figure 14 : Suivi de la [DCO] et de la [CP] en fonction de la température	Page 35
Figure 15 : Isotherme d'adsorption sur la bentonite selon le modèle de Langmuir(a) et de Freundlich(b).	Page 36
Figure 16 : Isotherme d'adsorption sur AL ϕ_1 selon le modèle de Langmuir(c) et de Freundlich(d).	Page 37
Figure 17 : Isotherme d'adsorption sur AL ϕ_2 selon le modèle de Langmuir(e) et de Freundlich(f).	Page 37

Liste des tableaux

Tableau N°1 : Sous-produits de la trituration des olives	Page 2
Tableau N°2 : Nombre et capacité de trituration des huileries	Page 3
Tableau N°3 : Composition chimique générale des margines	Page 6
Tableau N°4 : Procédés de traitement des margines	Page 9
Tableau N°5 : Différences principales entre adsorption physique et adsorption chimique	Page 15
Tableau N°6 : Caractéristiques chimiques de la margine brute, après prétraitement et après dilution.	Page 25
Tableau N°7 : Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur la bentonite.	Page 36
Tableau N°8 : Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur l'argile locale ϕ_1	Page 37
Tableau N°9 : Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur l'argile locale ϕ_2	Page 38

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	LES MARGINES.....	2
I.1.1	Production oléicole	2
I.1.1.1	L'oléiculture en Algérie.....	2
I.1.1.2	L'oléiculture à Tizi-Ouzou	2
I.1.2	Les procédés d'extraction de l'huile d'olive.....	3
I.1.3	Origine des margines	5
I.1.4	Caractérisation physico-chimique et microbiologique des margines	5
I.1.4.1	Caractérisation physico-chimique des margines	5
I.1.4.2	Caractérisation microbiologique des margines.....	6
I.1.5	Compositions chimiques des margines	6
I.1.5.1	Fraction minérale	6
I.1.5.2	Fraction organique	7
I.1.6	Impact des margines sur l'environnement	7
I.1.6.1	Pollution de l'air	7
I.1.6.2	Pollution des eaux.....	8
I.1.6.3	Pollution du sol.....	8
I.1.7	Traitement et valorisations des effluents d'huilerie d'olives	8
I.1.7.1	Epannage	9
I.1.7.2	Production de composte.....	9
I.1.7.3	Production de biogaz	9
I.2	LES ARGILES	10
I.2.1	Structure des argiles	10
I.2.2	Classification des minéraux argileux	11
I.2.3	Différents types d'argiles	11
I.2.4	Les propriétés physico – chimiques des argiles	12
I.2.5	Activation des argiles.....	12
I.2.6	La bentonite	13
I.2.6.1	Types de bentonites	13
I.2.6.2	L'utilisation de la bentonite.....	13
I.3	L'ADSORPTION	14
I.3.1	Types d'adsorption.....	14
I.3.1.1	Adsorption physique.....	14
I.3.1.2	Adsorption chimique	14
I.3.2	Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption.....	15
I.3.3	Classification des isothermes	15

I.3.4	Modélisation des isothermes d'adsorption	15
I.3.4.1	Adsorption en monocouche	15
I.3.4.2	Adsorption en multicouche.....	16

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1	APPAREILLAGE	18
II.2	REACTIFS.....	18
II.3	MATERIAUX.....	19
II.3.1	La margine	19
II.3.1.1	Prétraitement de la margine	19
II.3.2	Les argiles	19
II.4	CARACTERISATION DE LA MARGINE.....	20
II.4.1	L'acidité pH	20
II.4.2	Conductivité électrique	20
II.4.3	Turbidité.....	20
II.4.4	Teneur en matière sèche (MS)	20
II.4.5	Demande chimique en oxygène (DCO).....	21
II.4.6	Les composés phénoliques(CP)	21
II.5	PROTOCOL EXPERIMENTAL	22
II.5.1	Traitement physico-chimique par l'adsorption.....	22
II.5.1.1	Etude de la cinétique d'adsorption	22
II.5.2	Modélisation d'adsorption	24

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1	CARACTERISATION DE LA MARGINE	25
III.2	CARACTERISATION D'ARGILE	26
III.2.1	Diffraction des rayons X	27
III.2.2	Analyse Thermogravimétrie ATG.....	27
III.2.3	Spectre infrarouge	28
III.2.4	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
III.3	ETUDE DE L'ADSORPTION(MODE BATCH).....	30
III.3.1	Cinétique d'adsorption	30
III.3.2	Influence du rapport solide-liquide (S/L).....	33
III.3.3	Influence du pH.....	34
III.3.4	Influence de la température	34
III.4	Modélisation d'adsorption.....	36
CONCLUSION GENERALE.....		39

Références

Annexes

Introduction générale

La gestion des déchets est un enjeu important pour la préservation de l'environnement et de la santé humaine. Dans les pays industrialisés, des règlements spécifiques et des moyens techniques de plus en plus sophistiqués sont progressivement mis en place. Cependant dans les pays en voie de développement la situation est plus complexe, les moyens mis en place sont dérisoires, faute de moyens financiers leur permettant d'acquérir et de mettre en œuvre des procédés adéquats.

A cela s'ajoute une source de pollution, certes épisodique mais combien importante, celle des déchets oléicoles rejetés par les huileries d'olive. Plus en aval dans le processus de fabrication de l'huile d'olive, les industries oléicoles produisent des eaux usées "margines" très peu biodégradables et posent problème surtout lors de leur évacuation sans traitement vers des milieux naturels (cours d'eau, oueds...). En effet, durant la campagne d'extraction de huiles d'olive, les cours d'eau proches des huileries d'olive se colorent en brun noirâtre mais cela n'est que l'effet visible de cette pollution. En effet, ces rejets liquides nuisent fortement à ces eaux de surfaces, en raison de leur très forte charge en matières organiques et inorganiques. Ceci impacte négativement la capacité de l'eau de surface, réceptrice de ces effluents, s'auto épurer.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour traiter et valoriser les margines. Parmi ces techniques, il y a l'adsorption à qui on s'intéresse dans notre travail.

Dans ce contexte, ce travail vise, à réduire l'effet de l'un des principaux polluants de l'oléiculture qui est la marge par le procédé d'adsorption sur l'argile, en vue d'évaluer l'efficacité de ce traitement et de réduire l'effet nuisible de la marge dans laquelle l'adsorption est un traitement particulièrement efficace pour enlever la matière organique dissoute.

Notre travail se décompose en trois chapitres sont :

Le **premier** chapitre concerne l'étude bibliographique qui est divisé en trois parties sont respectivement : les margines, les argiles, le procédé d'adsorption ; **second** chapitre présente l'étude pratique comportant le matériau, la méthode utilisée et les conditions opératoires et le **troisième** chapitre est consacré à la présentation des résultats auxquelles on a abouti ainsi qu'à leur interprétation. Nous terminons par une conclusion.

Chapitre I

Revue Bibliographique

I.1 Les margines

I.1.1 Production oléicole

I.1.1.1 L'oléiculture en Algérie

L'oléiculture est une tradition agricole méditerranéenne. L'Algérie est l'un des principaux pays méditerranéens dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. L'oléiculture fait partie de la richesse arboricole en Algérie et constitue une source de subsistance de plusieurs familles.

L'olivier n'a aucune difficulté à croître et se développer dans les régions où les conditions climatiques sont les plus critiques. La culture de l'olivier est concentrée dans les terrains montagneux et se répartit sur trois zones : les reliefs du centre nord (Tizi-Ouzou, Bouira, Bejaia) avec 54,3 % de la surface totale, l'est (Jijel, Guelma, Skikda et Mila) avec 28,3 % et l'ouest (Tlemcen, Oran, Mascara) qui occupe 17 % de la superficie totale. [1]

I.1.1.2 L'oléiculture à Tizi-Ouzou

La production de l'huile d'olive a atteint, au terme de la saison 2018/2019, la quantité de 10,3 millions de litres dans la wilaya de Tizi Ouzou. C'est ce que révèle la direction des services agricoles (DSA), qui note que la quantité d'olive récoltée et triturée est de 504208 qx.

La récolte a donc été un peu plus importante que prévu. Cependant, le résultat reste loin de ce qui a été produit lors de la campagne 2017/2018.

Il est à noter que la direction des services agricoles de la wilaya de Tizi Ouzou a mis en place tout un programme afin d'améliorer la production et le rendement des oliveraies, mais aussi la qualité de l'huile produite. Afin de réussir le pari d'une production plus importante, des formations sont initiées dans différentes oliveraies en présence de nombre de producteurs et oléiculteurs « pour l'amélioration des techniques de productions d'olive ».

Tableau N°1 : Sous-produits de la trituration des olives

Sous-produits	Quantité
Les margines	174227 hl
Les grignons	213088 qx

Tableau N°2 : Nombre et capacité de trituration des huileries de la wilaya T.O

Huileries	Traditionnelles	semi-automatiques	automatiques	Total
Nombre	224	33	100	357
Capacité de trituration(qx/jour)	3216	950	8882	13048

I.1.2 Les procédés d'extraction de l'huile d'olive

Le procédé d'extraction de l'huile d'olive est basé sur le principe suivant :

✓ Le pressage qui s'effectue à l'aide de moulins en pierres (traditionnels) ou de marteaux ou disques (installations modernes). Il existe des variantes de type mixte, par exemple un pressage préalable à l'aide de pierres et un pressage postérieur en moulin-homogénéisateur à lames ou à dents.

✓ Un malaxage qui 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.

✓ L'extraction ou séparation des phases grasses (huile) solides (grignon) et aqueuses (eau de végétation).

Trois systèmes d'extraction sont à présent utilisés :

Procédé discontinu de presse (ou classique) : les systèmes à presses sont des systèmes classiques. Le procédé commence par un broyage des olives suivi du malaxage et du pressage [2] Ce procédé permet la récupération de trois phases : deux phases liquides, l'huile et l'eau de végétation (margine), et une phase solide : le grignon.

Procédé continu à trois phases : séparation huile/masse par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse horizontale appelée "décanteur", qui effectue un travail en continu. Le résultat de l'opération est l'huile, la margine, et le grignon ou résidu solide.

Procédé continu à deux phases : C'est une variante du système précédent. Dans ce procédé, le décanteur sépare l'huile et mélange le grignon et les eaux de végétation en une unique phase de consistance pâteuse appelée grignon humide ou grignon à deux phases.

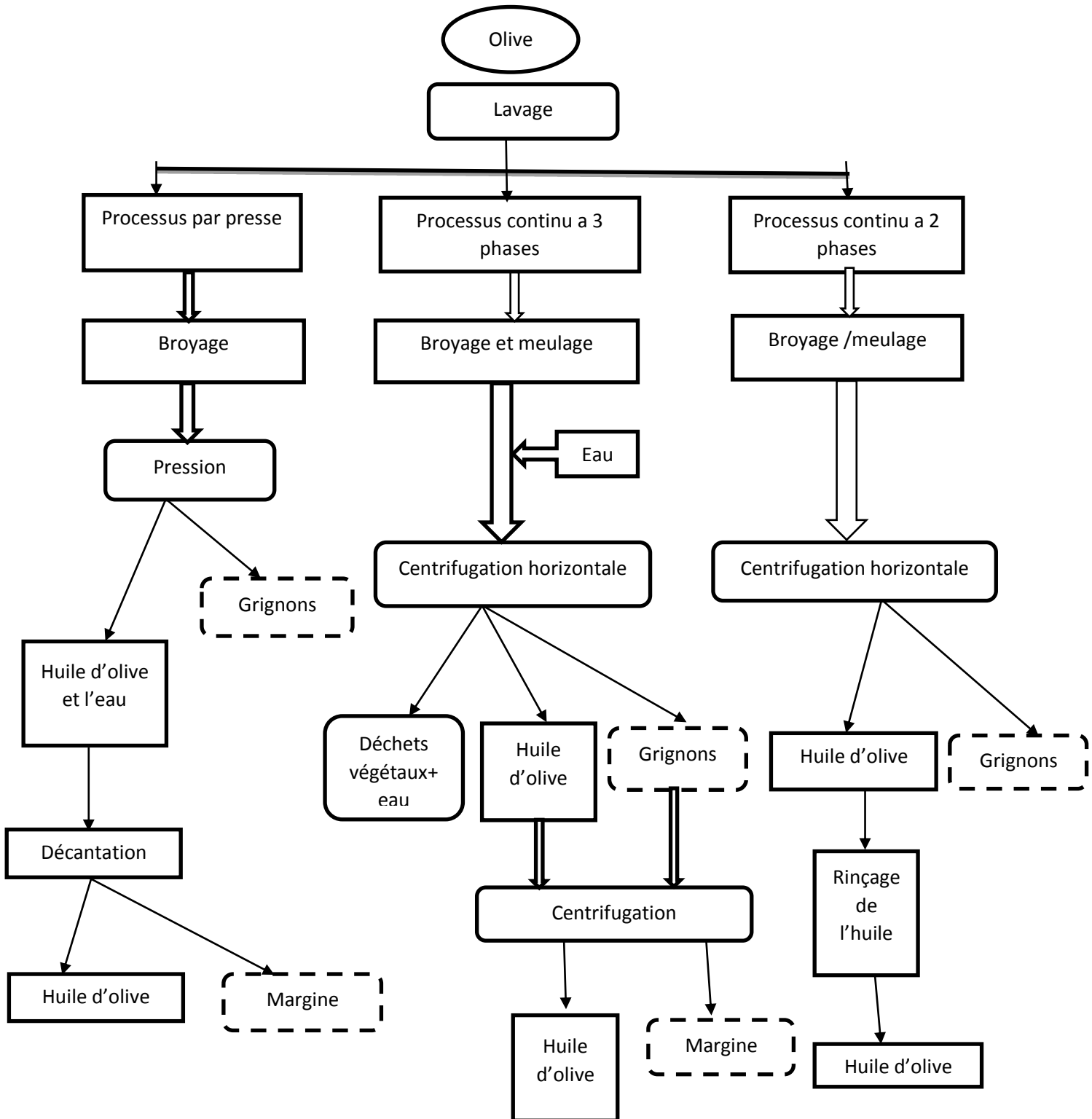


Figure 1 : les processus d'extraction de l'huile d'olive. [3]

I.1.3 Origine des margines

Les margines sont des eaux de végétation qui sont générées lors de l'extraction de l'huile d'olive. Ce sont des effluents riches en matière organique (composés phénoliques, lipides, sucres, protéines...) et en sels minéraux (potassium, sodium, magnésium...). Ces margines sont souvent épandues de manière incontrôlée sur les sols agricoles ou stockées dans des bassins, exposant ainsi les systèmes eau-sol-plante à une pollution inéluctable [2]. Les traitements physico-chimique et biologique des margines, qui consistent à réduire leur impact sur les ressources en eau, restent encore insuffisants et coûteux d'où l'élimination des margines posent de grands problèmes.

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux et visqueux, de couleur rouge-brun à noire avec une forte odeur d'olive [4]

I.1.4 Caractérisation physico-chimique et microbiologique des margines

I.1.4.1 Caractérisation physico-chimique des margines

Les principales caractéristiques physico-chimique des margines sont les suivants :

➤ **L'acidité** : Les margines présentent un caractère très acide, leur pH varie entre 4 et 5,5 [5]. Cette faible valeur de pH est due à leurs richesse en acides organiques.

➤ **Conductivité électrique** : Les margines présentent une forte charge saline due aux chlorures de sodium, liée au salage pratiqué pour conserver les olives avant leur trituration, leur conductivité varient de 5 à 40 mS.cm⁻¹. [5].

➤ **Les composés phénoliques** : Les composés phénoliques des margines sont très divers et leurs structures sont très variables. Ces composés proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. Les teneurs en composés phénoliques varient entre 3 et 5 g.L⁻¹ et elle peut même dépasser 9 g.L⁻¹ [6].

➤ **La turbidité** : Désigne la teneur de la margine en matières qui le troublent. Dans les cours d'eau elle est généralement causée par des matières en suspension et des particules colloïdales qui diffusent ou réfléchissent la lumière.

➤ **Matière Sèche MS** : La matière sèche est constituée par l'ensemble des substances organiques et inorganiques, en solution ou en suspension, contenues dans les margines.

La matière sèche est déterminée par la pesée d'un échantillon de margine avant et après évaporation à 105°C pendant 24 heures.

➤ Demande chimique en oxygène DCO : Représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique et minérale contenue dans la margine. Les valeurs de la DCO rapportées dans la littérature varient entre 16,5 et 190 g.L⁻¹ [7]

I.1.4.2 Caractérisation microbiologique des margines

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Des analyses microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de se développer mieux que les bactéries [8] Ces micro-organismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristique de ces effluents et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques.

I.1.5 Compositions chimiques des margines

Tableau N°3 : Composition chimique générale des margines [9]

Composants	Teneur (%)
Eau	83-88
Matières organiques	10,5-15
Matières minérales	1.5-2
Matières azotées totales	1,25-2,4
Matières grasses	0,03-1
Polyphénols	1,0-1,5

Les caractéristiques et la composition complexe et hétérogène des margines dépend de plusieurs facteurs : le stade de maturation des olives, les conditions climatiques, la variété des oliviers, le système de culture, la situation géographique, le temps de stockage des olives avant la trituration, les techniques et le lieu de stockage, la nature de conservation des olives et le procédé d'extraction d'huile d'olive [10].

I.1.5.1 Fraction minérale

Cette fraction représente les éléments minéraux contenu dans les margines. Ces substances minérales sont composées de :

0,6 à 2 Kg d'Azote NO₃⁻ ; NO₂⁻...

0,1 à 0,5 Kg de Phosphore PO₄³⁻

1,2 à 3,6 Kg de Potassium K.

0,05 à 0,2 Kg de Magnésium Mg²⁺.

I.1.5.2 Fraction organique

Les margines comportent deux fractions organique : la fraction insoluble que représente les matières en suspension et colloïdales et la fraction soluble que représente les sucres, les lipides, les acides organiques, et les composés phénoliques [11].

- Composés azotés

Les protéines représentent la fraction azotée avec une concentration qui varie de 1,2 à 2,4%. Dans les margines presque tous les acides aminés sont présents. Les plus abondants sont l'acide aspartique $C_4H_7NO_4$, l'acide glutamique $C_5H_9NO_4$, la proline $C_5H_9NO_2$ et la glycine $C_2H_5NO_2$ [14].

- Les vitamines

Les margines contiennent plusieurs types de vitamines, les plus abondantes sont celles du groupe D avec une concentration de 124 mg. Kg^{-1} de margines [15].

- Les acides organiques :

Parmi les acides les plus fréquents les acides glycériques, lactiques et fumarique. Leurs teneurs varient entre 0,5 et 1,5% [15].

- L'huile

La concentration d'huile contenue dans les margines varie de 0,03 à 1% et dépend du procédé d'extraction utilisé [1]. L'acide oléique est l'acide gras le plus abondant avec une valeur de 65% des acides gras totaux de l'huile [15].

- Composés phénoliques

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

I.1.6 Impact des margines sur l'environnement

Le rejet des margines des industries productrices d'huile d'olives est un problème majeur surtout pour les pays du bassin méditerranéen et cela peut engendrer trois types de pollutions :

I.1.6.1 Pollution de l'air

Les mauvaises odeurs posent des problèmes de pollution de l'air par le taux élevé d'ammoniaque et d'autres gaz produits lors du traitement de ces effluents.

I.1.6.2 Pollution des eaux

Les résidus minéraux et organiques, la demande biologique et chimique en oxygène constituent une source de pollution de l'eau qui se transmet vers les eaux souterraines et superficielles. Puisque les margines sont les plus souvent rejetés dans les récepteurs naturels des cours d'eau, sans aucun traitement préalable, cela empêche ces eaux de s'auto épurer. En effet les margines contiennent des concentrations élevées en phosphores et en tannins, en plus, une large quantité de nutriments :

- Les phosphores accélèrent le développement des algues et augmentent la probabilité d'une eutrophisation entraînant un déséquilibre écologique dans les eaux naturelles.
- La présence des tannins, provenant de l'olive et se trouvant dans les margines, provoque une décoloration de ces eaux.
- Alors que, les nutriments entraînent une augmentation des microorganismes qui infectent les eaux et les rendent dangereuses pour la vie aquatique.

I.1.6.3 Pollution du sol

Les composés phénoliques, les acides organiques, et la haute salinité (conductivité élevée) peuvent causer des effets phytotoxiques sur les oliviers [16]. Ils provoquent une diminution de la matière sèche en diminuant la disponibilité de l'azote, en plus de leur toxicité pour certains micro-organismes [17]. La grande variété des composantes trouvées dans les margines nécessitent des technologies différentes de traitement pour éliminer les agents polluants ayant des effets nocifs sur l'environnement.

I.1.7 Traitement et valorisations des effluents d'huilerie d'olives

Les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés selon cinq catégories :

Tableau N°4 : Procédés de traitement des margines

Type de traitement	Procédé
Traitement physique et thermique	<ul style="list-style-type: none"> • Centrifugation • Différentes filtrations • Membranaire (ultrafiltration, microfiltration, osmose inverse) • Irradiation à basse fréquence • Evaporation (Naturelle-forcée) • Incinération • Oxydation par voie humide
Traitement chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Procédés électrochimiques • Procédés fenton
Traitement physico-chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Electrocoagulation • Coagulation-floculation • Adsorption sur charbon actif • Neutralisation avec la chaux
Traitement biologique	<ul style="list-style-type: none"> • Aérobie • Anaérobie • Aérobie –anaérobie • Enzymatique

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.

I.1.6.4 Epanchage

L'épandage agricole des margines constitue une alternative parmi les solutions permettant de les valoriser, mais à condition que cette opération soit contrôlée et maîtrisée en respectant les doses à appliquer [18] Les margines contiennent une forte concentration de matière organique et certains éléments nutritifs, en particulier le potassium, qui pourrait être utilisé pour améliorer les propriétés physico-chimiques et biologiques, la fertilité et la productivité du sol [19]

I.1.6.5 Production de composte

Le compostage est l'une des techniques de recyclage des margines et leur transformation en fertilisant. Les margines sont absorbées sur un substrat solide avant d'être utilisé comme un compost [19]. Donc, ce compost s'obtient principalement par dégradation aérobie-anaérobie de substance organique des résidus solides (margine + résidus agricoles). Afin que ce processus se réalise, il faut prolonger le temps de contact de ces résidus agricoles dans les margines dont le taux en substances organiques et minérales appropriées pour mener à bien le processus d'obtention du compost [20].

I.1.6.6 Production de biogaz

L'application du processus de la digestion anaérobie aux margines permet de transformer environ 80% des substances organiques en biogaz (65 à 70% de méthane). Ainsi, la fermentation méthanique permet la dépollution des margines tout en produisant de l'énergie [20].

I.2 Les argiles

I.2.1 Structure des argiles

L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur à $2\mu\text{m}$). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes Fe_2O_3 et hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$, carbonates CO_3^{2-} , quartz SiO_2

La cellule de base des minéraux argileux est appelée cristallite. Elle est constituée d'un **feuillelet** et d'un **inter feuillelet** appelé aussi espace inter foliaire.

- Le feuillelet : est formé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées, il existe deux types de couches :

Couche tétraédrique : est formée de tétraèdre Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} au sommets. Son épaisseur est $4,6 \text{ \AA}$ et sa charge -1 ;

Couche octaédrique : est constituée par des ions Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupes hydroxyle OH^- . Son épaisseur est $5,05 \text{ \AA}$ et sa charge +1.

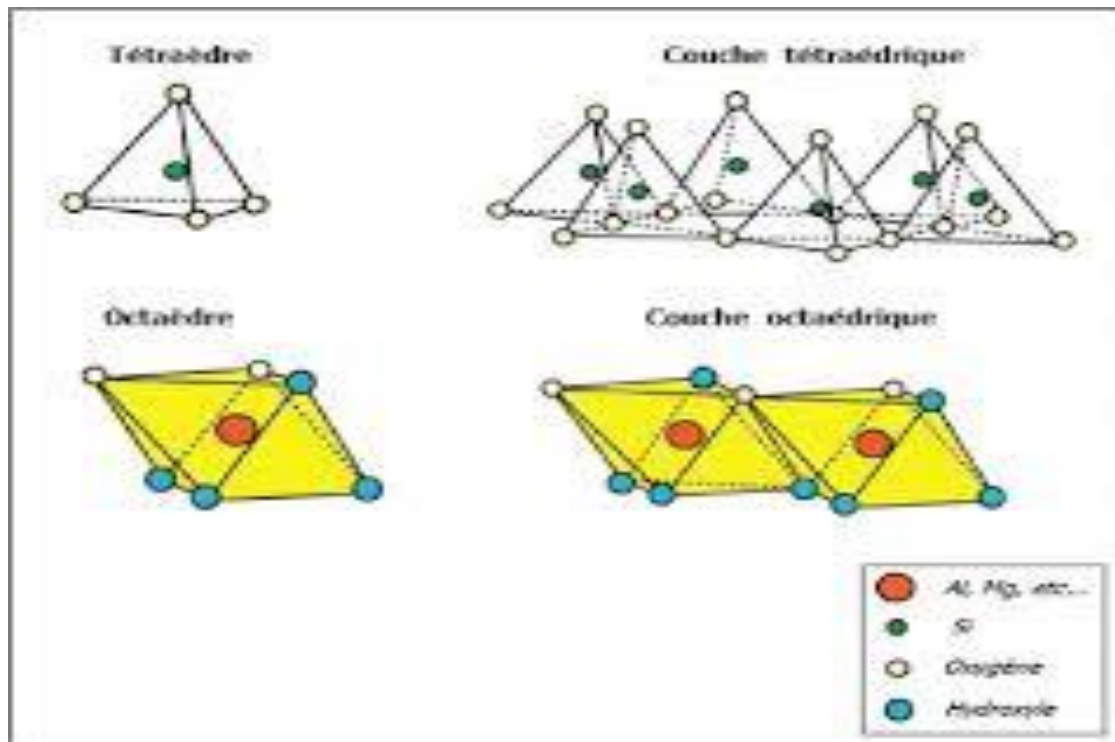


Figure 2 : représentation des couches tétraédrique et octaèdre de base.

Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédrique(T), les minéraux argileux sont caractérisés en deux types :

-Le type de feuillet TO ou 1 :1 formé d'une couche tétraédrique T et d'une couche octaédrique O. Ces argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique.

-Le type de feuillet TOT ou 2 :1 formé d'une couche octaédrique O entouré de deux couches tétraédriques T. Ces argiles, qui présentent une unité structurale de base symétrique.

•Espace interfoliaire (interfeuillet) : dans la structure des argiles la distance qui sépare deux feuillets élémentaire parallèle est appelé espace interfoliaire. Chaque argile possède son propre espace interfoliaire [21].

I.2.2 Classification des minéraux argileux

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques. On distingue 4 groupes [22]

- Minéraux a 7Å :(kaolinite, Halloysite, Dombasite,)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique.il est qualifié de T : O ou de type 1 : 1.son épaisseur est d'environ 7Å .

- Minéraux a 10Å : (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, saponite...)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2 : 1. son épaisseur est environ 10Å.

- Minéraux à 14Å : (chlorites)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T : O : T et de couche octaédrique interfoliaire.

- Minéraux inter stratifiés :

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier.

I.2.3 Différents types d'argiles

L'argile verte : Riche en éléments minéraux tels que : calcium, silicium, fer, potassium, magnésium, cuivre, sélénium, phosphore, cobalt, manganèse.

L'argile blanche : L'argile blanche ou kaolinite est une argile lavée, c'est à dire lessivée par les eaux de pluie et de ruissellement. Elle doit son activité à son fort pouvoir absorbant et sa grande richesse en silice, aluminium et sels minéraux.

L'argile rose : C'est un mélange d'argile rouge (Illite) et d'argile blanche (Kaolin). Riche en oligo-éléments.

L'argile jaune : Elle a une composition proche de celle de l'argile verte. L'argile jaune doit sa couleur à sa haute concentration en ions et oxydes de fer. Elle est naturellement riche en silice, aluminium, magnésium, calcium, fer, phosphore, sodium, potassium, cuivre, zinc, sélénium et manganèse.

L'argile rouge : Elle est principalement composée de silicates d'alumine hydratés, elle tire ses propriétés et sa couleur des nombreux minéraux qui complètent sa composition parmi eux on peut citer l'aluminium, la silice, le magnésium, le calcium, le fer, le phosphore, le sodium, le potassium, le cuivre, le zinc, le sélénium, le cobalt, le manganèse...



Figure 3 : Quelques types d'argiles

I.2.4 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 adsorbants.

I.2.5 Activation des argiles

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide) [24].

I.2.6 La bentonite

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs...). Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiants de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

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 de deux millions de tonnes [25].

I.2.6.1 Types de bentonites

Par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, il existe 3 types, qui sont :

❖ Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

1. Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
2. Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

❖ Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées ; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques.

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

I.2.6.2 L'utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes..., etc.). 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.

I.3 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz. Le phénomène est général pour toutes les surfaces mais on cherche à l'exploiter en employant des solides à porosité élevée.

Nous limiterons cette étude à l'adsorption, car elle concerne notre travail.

Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé fixé est appelé adsorbât.

L'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant met en jeu des forces de natures différentes de type physique et/ou chimique.

I.3.1 Types d'adsorption

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption : [12]

I.3.1.1 Adsorption physique

Dans la physio sorption, il n'y a pas de transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise en cause est faible, (de l'ordre de quelques kilocalories par mole). Les forces impliquées sont des forces d'attraction de type VAN DER WALLS [12].

I.3.1.2 Adsorption chimique

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques par le transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées.

Les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de physio sorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées. [26]

Tableau N° 5 :Différences principales entre adsorption physique et adsorption chimique [27].

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

I.3.2 Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...
- Les paramètres physiques : tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption.

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 y sont minimales.

I.3.3 Classification des isothermes

L'examen d'un grand nombre des résultats [27,28,29,30] publiés par différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emmett et Teller de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentées sur la figure 4.

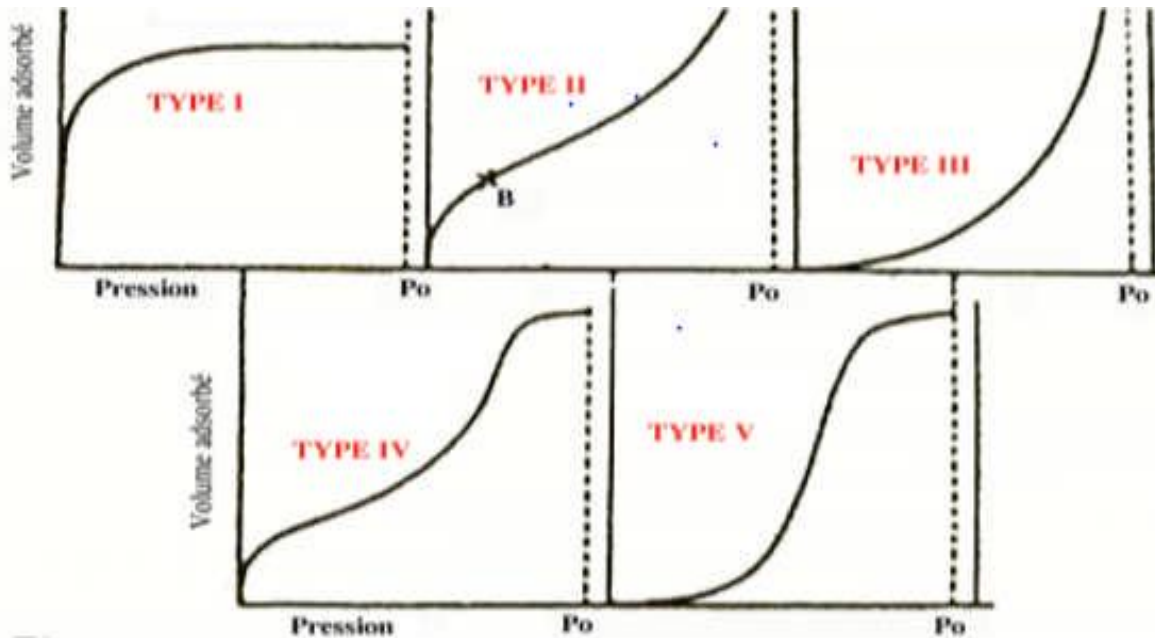


Figure 4. Isothermes d'adsorption.

I.3.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbé, les modèles théoriques et empiriques ont été développés décrivant la relation entre la masse d'adsorbé fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante, il s'agit d'isotherme d'adsorption [27].

I.3.4.1 Adsorption en monocouche

Les isothermes de type I, décrivant une adsorption monomoléculaire [31]. Ce type d'isotherme est généralement décrit par le modèle de Langmuir et Freundlich.

- Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Elle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et s'exprime par :

$$q_e = \frac{x}{m} = Q_m \frac{b * c_e}{1 + b * c_e}$$

Où :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg. g⁻¹).

Q_m : capacité d'adsorption (mg. g⁻¹).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹).

b : constante de Langmuir. [30]

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée permet de déduire la capacité Q_m et la constante de dissociation K_d égale à $1/b$.

Si $b \cdot C_e < 1$: $q_e = Q_m * K * c_e$

Si $b \cdot C_e > 1$: $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m k} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$

- Isotherme de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = k_f * C_e^{1/n}$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} * \log C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$.

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, concentration initiale en soluté, donne la capacité d'adsorption (Q_m) dans le domaine de concentration

I.3.4.2 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** [27].

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$X = \frac{Q_m A c_e}{c_s - c_e} \left[1 + (A - 1) \frac{c_e}{c_s} \right]$$

X : quantité de soluté adsorbée (mg).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹).

C_s : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg. L⁻¹).

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

X_m : quantité du soluté (mg).

Chapitre II

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous décrivons le matériel utilisé pour réaliser les différentes manipulations. ; les méthodes ainsi que les conditions suivies sont également décrites.

L'efficacité du traitement sera suivie par plusieurs paramètres tel que la DCO, les MS, les polyphénols, la turbidité et la conductivité. Au cours de ces manipulations seront déterminées.

II.1 Appareillage

- Agitateur va et Vient de marque Edmund Buhler GmbH
- Bloc chauffant
- Buchner
- Centrifugeuse de type Hettich
- Etuve
- Conductimètre de type WTW
- Turbidimètre EUTECH
- pH-mètre de marque HANNA
- Balance de précision
- Plaque chauffante
- Verreries courante de laboratoire
- Spectromètre UV de marque SHIMADZU

II.2 Réactifs

1. Réactif de Folin
2. Na_2CO_3 saturée[Annexe1]
3. Solution de digestion[Annexe2]
4. Réactif acide[Annexe2]
5. Ajustement de pH : acide chlorhydrique HCl, la soude NaOH [Annexe 3]

II.3 Matériaux

II.3.1 La margine

Pendant la saison de cueillette et d'extraction d'huile d'olive qui s'étend du mois de Novembre au mois Mars. Nous avons récupéré notre margine d'une huilerie traditionnelle le mois de mars 2019. Cette huilerie est située dans la région de Yakouren (Tamlihte) dans la wilaya Tizi Ouzou.

Avant d'entamer notre protocole expérimental, on fait d'abord la préparation de nos matériaux :

II.3.1.1 Prétraitement de la margine

La margine a été acheminée au laboratoire dans des bouteilles en plastiques de capacité 2L. Ensuite, nous avons effectué un prétraitement pour réduire le taux de la matière en suspension et de matière grasse présentes dans la margine.

Le prétraitement consiste en trois opérations successives :

-la décantation : la margine brute est versé dans des éprouvettes de 1000 mL pendant 24 heures deux phases se forment une phase supérieure (huile) et une phase inférieure contenant des matières solubles dans l'eau.

-la centrifugation : séparer les matières flottantes de la margine à l'aide d'une centrifugeuse.

-la filtration : pour éliminer la phase solide à l'aide d'une filtration sous vide.

Enfin, la margine ainsi débarrassée de l'huile et des particules solide a subi une dilution de 10 fois. La margine prétraitée et diluée a été stockée dans des bouteilles en plastique de 1L dans un réfrigérateur(4°C) jusqu'au jour de leur utilisation.

II.3.2 Les argiles

Nous avons utilisé deux adsorbants, le premier est une bentonite commerciale en poudre fournie par BIOCHEM Chemopharma. Le second adsorbant est une argile locale récupérée sous forme d'un bloc humide. L'argile a été émietée en petits morceaux puis séchée à l'étuve (réglé à 105°C) pendant 48 heures. Une fois séchée, l'argile a été broyée à l'aide d'un mixeur (appareil électroménager). La poudre obtenue a été tamisée, ce qui a permis d'obtenir deux fractions notés AL ϕ_1 ($20\mu\text{m} < \phi_1 < 56\mu\text{m}$) ; AL ϕ_2 ($63\mu\text{m} < \phi_2 < 100\mu\text{m}$).

II.4 Caractérisation de la margine

Après avoir traités et dilués la margine, plusieurs méthodes physico-chimiques et de caractérisation ont été utilisées. Parmi ces méthodes : pH, conductivité électrique, la concentration en composés phénoliques, le taux de matières sèches et la demande chimique en oxygène.

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

II.4.1 L'acidité pH

Le pH des margines a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de marque **HANNA**, ce pH mètre est plongée dans un bêcher contenant de la margine, la valeur numérique affichée correspond au pH de la margine.

II.4.2 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, elle est exprimée en **mS.cm⁻¹**.

La sonde du conductimètre est rincée avec l'eau distillée et plongée dans un bêcher contenant du margine à analyser. La margine est bien agitée 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 de la margine en prenant en considération la température à laquelle la mesure a été faite.

II.4.3 Turbidité

La turbidité des margines a été déterminé à l'aide d'un turbidimètre, on remplit le tube de mesure avec la margine, on sèche le tube de mesure puis on l'introduit dans la chambre, on la ferme un instant on lit directement la valeur de la turbidité.

II.4.4 Teneur en matière sèche (MS)

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

- Peser un petit bêcher vide,

- Introduire 10ml de margine dans ce bécher et peser le poids de l'ensemble,
- Mettre le bécher contenant la margine dans une étuve à (105 ± 2) °C jusqu'à obtention d'un poids constant,
- Après refroidissement, procéder à la détermination de la masse de la matière sèche.

$$MS = \frac{m_1 - m_0}{0,01} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$$

MS : matière sèche

m_0 : masse de bécher vide(g)

m_1 : poids du margine séchée après refroidissement + poids du bécher (g).

II.4.5 Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est déterminée selon le protocole suivant :

- Prélever à l'aide d'une pipette 2,5 mL de la solution(margine) et l'introduire dans le tube en verre.
- Ajouter lentement 1,5 mL de la solution de digestion.
- Ajouter lentement 3,5 mL du réactif acide.
- Porter à reflux dans le chauffe ballon à une température de 150°C pendant deux heures.
- Effectuer un essai à blanc avec de l'eau distillée.
- Après refroidissement, l'absorbance sera déterminée à l'aide d'un spectromètre à $\lambda=600$ nm.
- Courbe d'étalonnage a été tracée avec le biphtalate de Potassium [Annexe 3].

$$DCO = \left(\frac{abs}{4.10^{-4}} \right) * \text{facteur de dilution} \quad (\text{gO}_2.\text{L}^{-1})$$

II.4.6 Les composés phénoliques(CP)

Cette méthode est décrite par Singleton et Rossi (1965). Le principe de cette méthode est le suivant :

- On prélève 0,5 mL de l'échantillon qu'on mettra dans des tubes à essais,

- On ajoute 10 mL d'eau distillée puis on agite pour homogénéiser,
- On ajoute 0,5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu,
- Après 3 mn, on ajoute 1 mL d'une solution de carbonate de sodium saturée (Na_2CO_3)
- On laisse incuber pendant une heure à température ambiante et à l'abri de la lumière.
- Pour le blanc on procède de la même manière, à la place de 0,5 mL de margine on met 0,5 mL d'eau distillée.
- La lecture des absorbances se fait avec un spectrophotomètre UV à 751 nm. La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage tracée avec l'acide gallique [Annexe 4].

$$CP = 0.2244 * abs * \text{facteur de dilution} \quad (g.L^{-1})$$

D'autres techniques ont été utilisées pour caractériser l'adsorbant. En effet, dans le but de caractériser au mieux les argiles utilisées, nous avons opté pour quelques techniques plus ou moins disponibles. Parmi ces techniques nous avons utilisées la diffraction des rayons X, l'analyse par spectroscopie infrarouge IRTF et la microscopie électronique à balayage MEB.

II.5 Protocol expérimental

Dans les essais réalisés on a suivi le protocole d'un article « Al-Malah et al » auquel on a appliqué les mêmes conditions opératoires [32].

II.5.1 Traitement physico-chimique par l'adsorption

Lors d'essai d'adsorption, nous avons utilisé un agitateur va et vient de marque Edmund Buhler GmbH. Il consiste à agiter à la même vitesse les flacons qui contiennent 50 mL de margine et une quantité des différentes argiles afin de bien homogénéiser la solution.

À la fin des essais, on détermine les conditions qui favorisent une meilleure adsorption entre l'adsorbant-adsorbat, ainsi, la comparaison entre l'argile locale et la Bentonite. Afin de pouvoir faire une comparaison entre les taux de réductions des différents paramètres.

II.5.1.1 Etude de la cinétique d'adsorption

❖ Influence du temps de contact

- D'abord, on prélève 50 mL de margine diluée 10 fois et on pèse 0,25 g d'argile en poudre ($5g.L^{-1}$) ; ensuite, on les mélange dans un flacon.

- Au final, on aura 8 flacons (50mL de margine + 0,25 g d'argile en poudre) ; on va les introduire dans un agitateur va et vient pendant 4 heures (250 rpm).
- Après chaque une demi-heure on récupère un flacon et on détermine son pH, conductivité et la turbidité.
- On centrifuge à chaque fois le mélange récupérer et on dilue 10 fois pour déterminer la DCO et les CP.



Figure 5 : Montage expérimental

❖ Influence du rapport solide-liquide (S/L)

Après avoir optimisé le temps, on refait les mêmes étapes précédentes pour un même volume de margine (50mL) et des masses d'argiles croissante (0,5 ;0,75 ;1 ;1,25g). Ainsi ; les rapports solides/liquides utilisées sont :(5 ;10 ;15 ;20 et 25 g.L⁻¹)

❖ Influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 2 ;4et 6. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,5 g d'argile en poudre à 50 mL de margine diluée. Le pH de mélange a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition d'acide chlore hydrique HCl (1N) pour acidifier ou de la soude NaOH(1N).

On introduit les trois flacons dans un agitateur va et vient pendant deux heures et on refait les paramètres de caractérisation au différents pH.

❖ Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain marie permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20° 40 °, 60°C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,5g de poudre d'argile à 50mL de margine diluée.

Après une agitation de deux heures des trois flacons on refait les paramètres de caractérisation au différentes températures.

II.5.2 Modélisation d'adsorption

L'influence de la concentration du margine sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes dilutions : 2 ;3 ;4et 5 afin d'avoir les concentrations C_{e2} ; C_{e3} ; C_{e4} ; C_{e5} . Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,5 g d'argile en poudre à 50mL de margine des différentes dilutions.

On introduit les quatre flacons dans un agitateur va et vient pendant deux heures et on refait les paramètres de caractérisation au différentes dilutions.

Chapitre III

Résultats et Discussions

Dans ce présent chapitre, nous présentons l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus. Nous avons tenté une explication de ces mêmes résultats.

En premier lieu, nous présenterons les résultats obtenus suite au prétraitement subi par la margine utilisée et ce par le suivi de quelques paramètres tels que l'acidité pH, matière sèche (MS), la turbidité, Demande chimique en oxygène (DCO), Conductivité électrique (σ), Composés phénoliques (CP).

En second lieu, nous abordons l'adsorption des composés phénoliques par les différentes argiles.

III.1 Caractérisation de la margine

Le tableau suivant résume les caractéristiques physico-chimiques de la margine prétraitée par le suivi de quelques paramètres. Les valeurs numériques mentionnées dans le tableau représentent la moyenne de deux mesures.

Tableau N°6 : Caractéristiques physico-chimiques de la margine brute, après prétraitement et après dilution

Paramètre↓ / Margine→	Brute	Après prétraitement	Après dilution 10 fois
pH	4,58	4,5	4,67
Conductivité (ms.cm^{-1})	5,65	5,88	0,71
Turbidité (NTU)	856	579	85,3
Demande chimique en oxygène ($\text{g d'O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	47,5	22,5	1,44
Composés phénoliques (g.L^{-1})	1,54	1,45	0,12
Matière sèche (g.L^{-1})	35,89	21,03	—

La margine étudiée était de couleur marron-rougeâtre ; cela est probablement dû à sa richesse en composés phénoliques et en tannins.

- Le suivi du pH montre son caractère acide. Les valeurs de pH enregistrées correspondent à celles citées dans la littérature. L'acidité des margines augmente avec la durée de leur stockage. Ce phénomène peut être expliqué par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques. Ces réactions

se manifestent par un changement de la coloration initiale des margines du marron vers un noir très sombre.

- La conductivité électrique est liée à la nature et à la concentration des cations et des anions dissous dans la margine. Le suivi de la conductivité électrique au cours du prétraitement montre que les valeurs mesurées sont conformes à celles citées dans la littérature (entre 5 et 40 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ces valeurs donnent une idée générale sur la teneur élevée en sel présents dans ces effluents, ceci est dû aux pratiques de salage pour la conservation des olives avant la trituration, en plus de la richesse naturelle des margines en sels minéraux dissous.

- Le prétraitement a également permis de réduire considérablement la turbidité de la margine. En effet, la valeur de la turbidité a baissé de 856NTU jusqu'à 579NTU (soit 32,36%). Ce qui prouve l'efficacité du prétraitement en éliminant une partie des matières en suspension et des substances dissoutes.

- La même observation a été faite lors de la mesure de la matière sèche (MS). Le prétraitement a permis d'abaisser le taux d'abattement de la matière sèche de 35,89 à 21,03 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (soit une réduction de 41,40%). Les résultats élevés en matière sèche peuvent être expliqués par l'origine de l'échantillonnage des margines (huilerie traditionnelle).

- La demande chimique en oxygène est un paramètre de pollution globale très important. La mesure de la DCO met en évidence l'efficacité du traitement préliminaire. En effet, cela a permis de réduire la DCO de plus de la moitié (52,63 %). Notons toutefois que les valeurs mesurées restent conformes à celles citées dans la littérature [$16,5\text{-}190\text{g d'O}_2\text{L}^{-1}$].

- Le suivi de la concentration en composés phénoliques (CP) de notre margine représente des valeurs inférieures à celles rapportés par la majorité des auteurs. Les composés phénoliques ont subi des dégradations au cours de leurs stockages et par conséquent diminution de leur teneur ce qui explique nos résultats. La composition phénolique des margines dépend non seulement de la variété, de la maturité de fruit et des conditions climatiques, mais aussi des procédés technologiques utilisés pour séparer la phase aqueuse (margines) de la phase huileuse.

III.2 Caractérisation d'argile

L'argile locale a été caractérisée par quelques techniques à savoir la DRX, l'ATG, la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à balayage.

III.2.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes ont été obtenus à partir des échantillons désorientés (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique). Le diagramme des RX de l'argile brute est illustré par la figure (6). L'analyse spectrale indique qu'elle est composée de Quartz(SiO_2), Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, Kaolinite($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et de Micas ($\text{K}(\text{Mg},\text{Cr},\text{Li},\text{Al})_{2-3}(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})$). Il révèle principalement la présence de deux pics intenses, l'un correspond à la Calcite et l'autre à un mélange de Quartz, Illite, Kaolinite et micas, ce qui implique que notre argile est hétérogène.

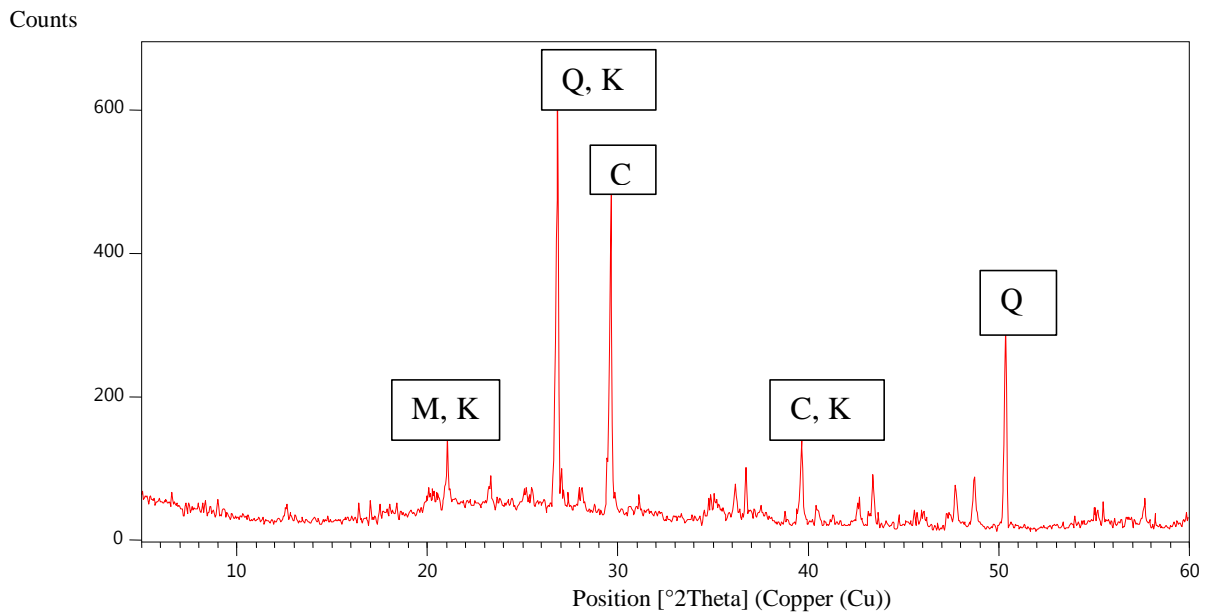


Figure 6 : Diffractogramme X de l'argile locale (avec K = Kaolinite, M=Micas, Q = Quartz, C= Calcite).

III.2.2 Analyse Thermogravimétrie ATG

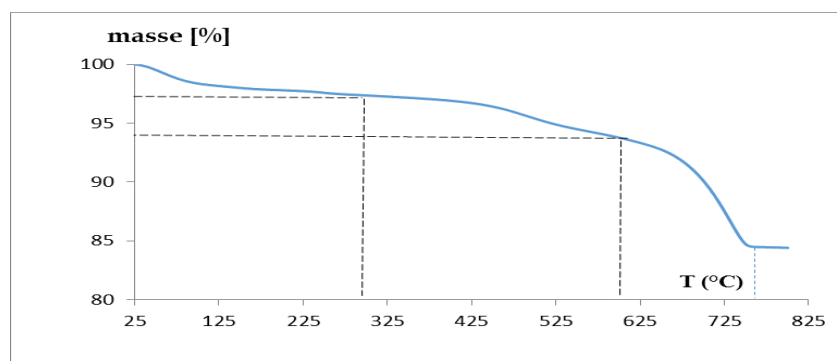


Figure 7 : Analyse thermogravimétrie de l'argile brute

Une masse de 34.4134 mg a été chauffée sous atmosphère inerte (azote). L'échantillon a été porté de la température ambiante à 800 °C avec une vitesse de 5°C/min. L'analyse thermique a été effectuée en utilisant un appareil « TGA 2050 apparatus ».

L'analyse thermique s'avère très importante car elle situe les températures des transformations essentielles. L'échantillon brut présente deux zones de perte en masse distinctes :

La déshydratation

La déshydratation n'est pas une transformation essentielle lors du processus de traitement thermique. C'est la désorption de l'eau hygroscopique adsorbée à la surface des particules à la pression atmosphérique à une température $\leq 100^\circ\text{C}$. Alors que la courbe ATG montre que l'eau résiduelle, fortement liée, est libérée entre 100°C et 300°C.

La déshydroxylation

La déshydroxylation est la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de l'argile. Ce phénomène est observé entre 400°C et 600°C. Pour l'argile utilisée ce pic est observé à 475°C.

III.2.3 Spectre infrarouge

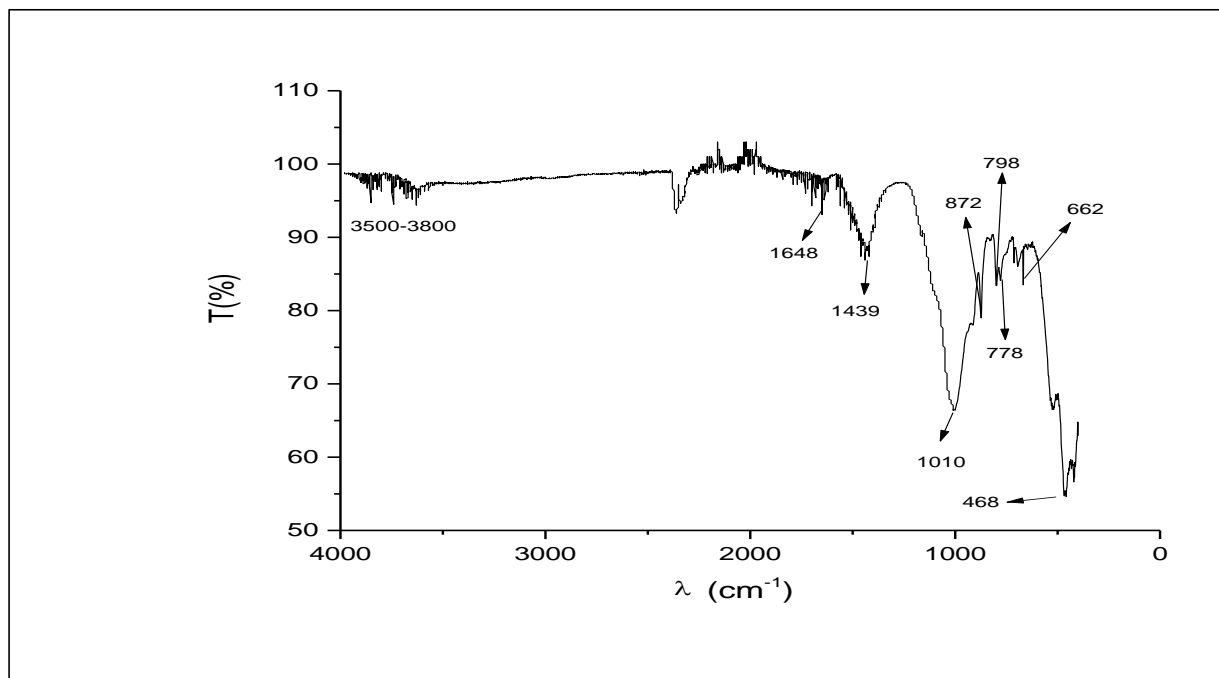


Figure 8 : spectre IR de l'argile brute

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour compléter l'analyse de l'échantillon d'argile. Le spectre obtenu est présenté dans la figure n°8. On constate :

-La bande qui s'étale entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, en plus des vibrations de liaison de l'eau adsorbée situées à 1648cm^{-1} [33].

-La bande qui s'étale entre $3500-3800\text{ cm}^{-1}$, située à $3614,0\text{cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH interne. Les bandes situées entre 1400 et 1500 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes CH_3 situés à 1439cm^{-1} [33].

-La liaison Si-O est caractérisée par :

-La bande intense située entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1010 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [33].

-Les bandes entre 795 et 748 cm^{-1} , provenant de la liaison Si-O-Al, font également place à une bande autour de 778 cm^{-1} . Les bandes observées à 798 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Al et aux hydroxyles perpendiculairement à la surface (OH translationnel) [33].

-La bande à 663 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de déformation des hydroxyles dans les minéraux argileux tri octaédriques en général. Néanmoins, les bandes d'absorption à 797 et 779 cm^{-1} peuvent correspondre au Quartz [33].

-La bande 872cm^{-1} correspond à la présence de carbonate de calcium CaCO_3 [33].

-Les bandes situées à 468 cm^{-1} sont dues à la présence de quartz.

III.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

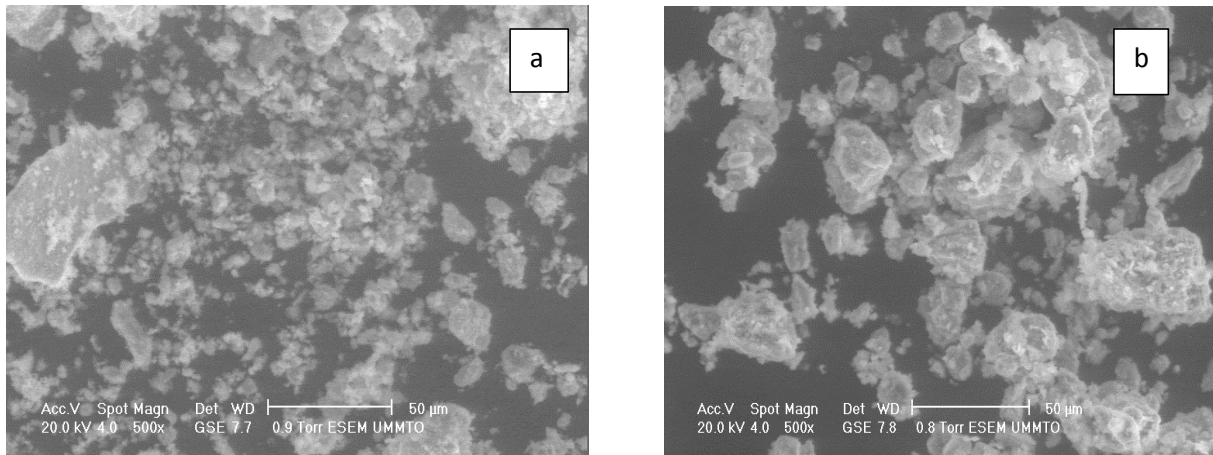


Figure 9 : image d'argile locale vue au MEB ; a : brute ; b : après adsorption

D'après la figure N°9, on remarque que la taille des particules est beaucoup plus importante dans l'argile locale après adsorption(b) que dans l'argile locale brute(a) ceci peut s'expliquer par l'agglomération des particules fines

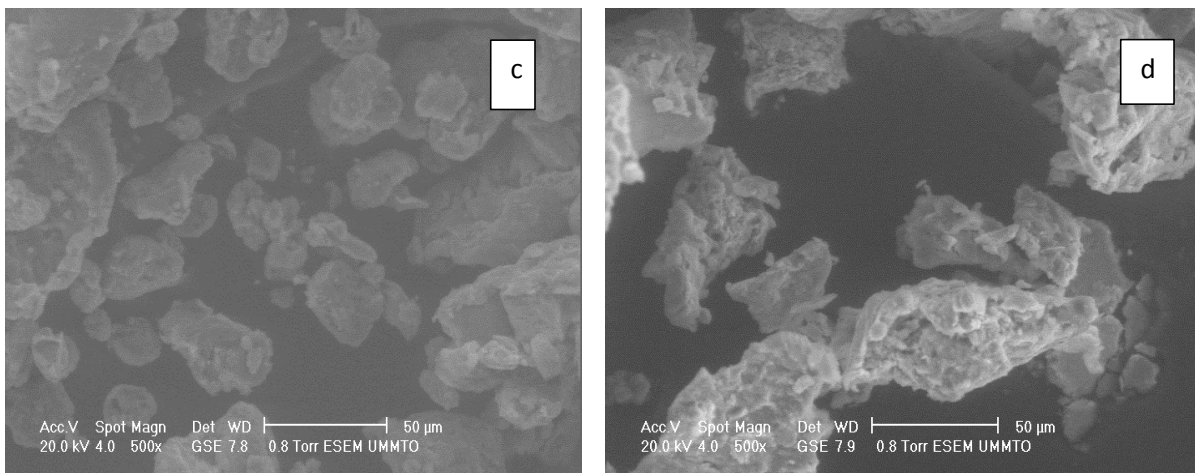


Figure 10 : Image de la bentonite vue au MEB ; c : brute ; d : après adsorption

D'après la figure N°10, on remarque que la taille des particules est beaucoup plus importante dans la bentonite après adsorption que dans la bentonite brute.

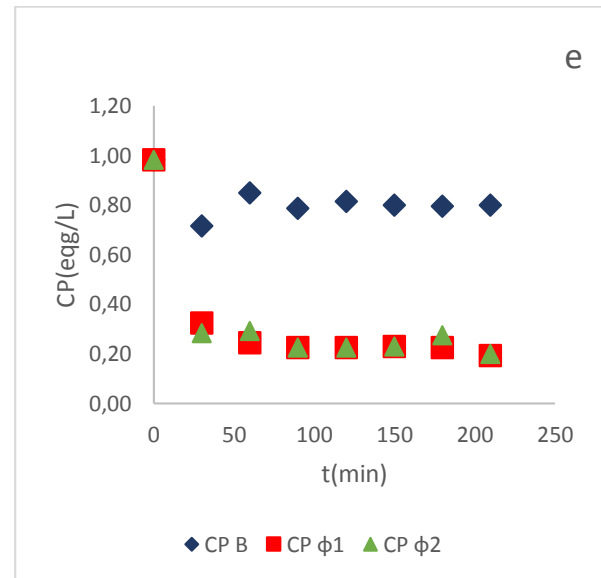
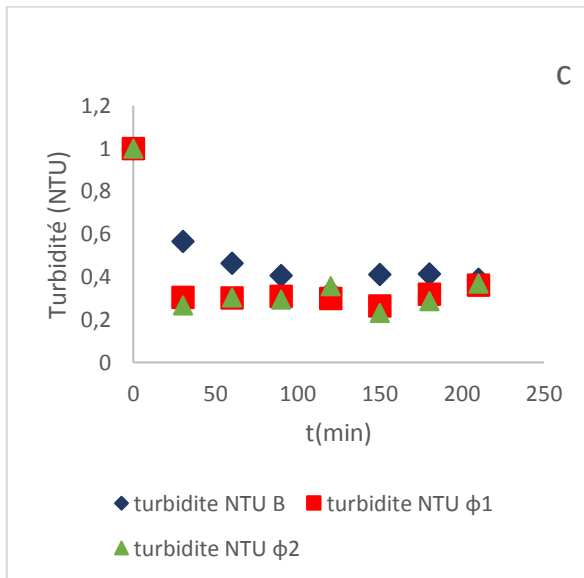
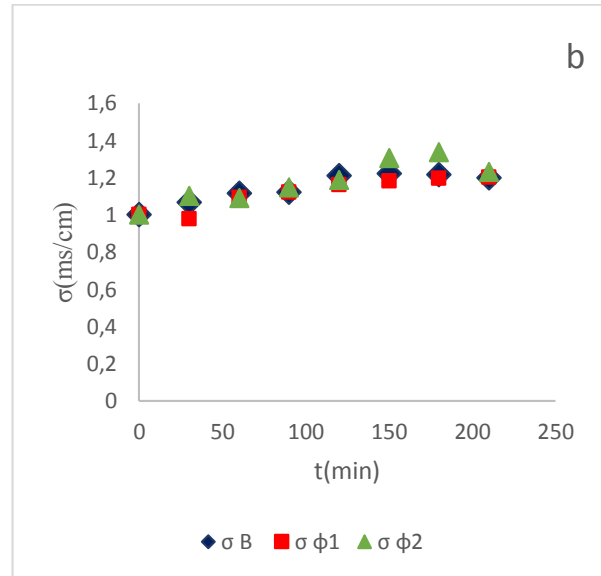
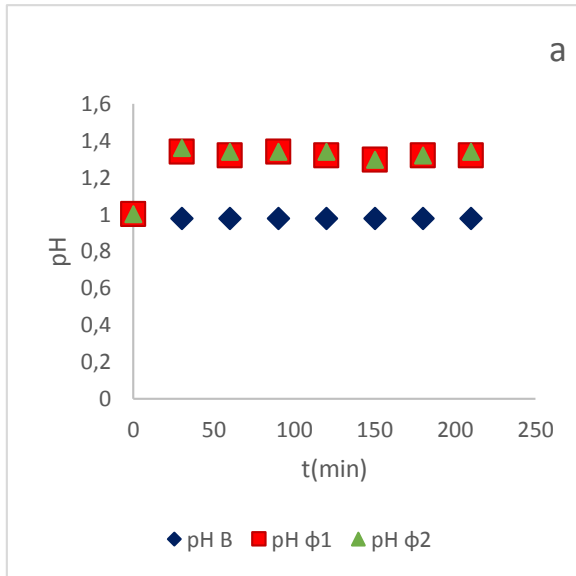
On peut conclure que l'adsorption a permis d'avoir une argile de granulométrie plus grande.

III.3 Etude de l'adsorption (mode Batch)

III.3.1 Cinétique d'adsorption

Pour pouvoir étudier l'effet du temps du contact sur l'adsorption des composés phénoliques et organiques des margines sur l'argile locale et la bentonite, quelques paramètres ont été fixés :

- Rapport solide/liquide : 5g. L⁻¹,
- Vitesse d'agitation = 250 rpm (abréviation de rotation par minute).
- La température de l'expérience est celle ambiante (18°C).



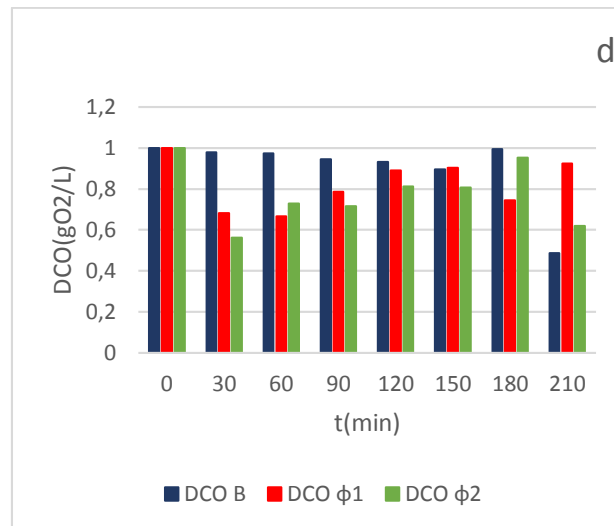


Figure 11 : Variation des différents paramètres en fonction du temps de contact.

La figure (a) montre la variation du pH au cours du temps, nous constatons que le pH est stable pour la bentonite à une valeur de (pH~ 4,6) ; par contre, dans le cas de l'argile locale, nous constatons un saut de pH suivi d'une stabilisation (pH = 6,3), les valeurs du pH trouvées sont inférieures aux valeurs limites des rejets [6,5 - 8,5].

La figure (b) représente la variation de la conductivité au cours du temps, nous constatons l'augmentation de la conductivité à cause de la présence des sels minéraux pour les différentes argiles (B, AL φ₁, AL φ₂), les différentes conductivités trouvées sont inférieures aux normes (2, 8ms.cm⁻¹).

La figure (c) montre la variation de la turbidité en fonction du temps, en générale on remarque une diminution de la turbidité cela est dû à la réduction de la concentration de matière en suspension pour les deux fractions d'argiles locale et la bentonite.

La figure (d) représente la variation de la DCO au cours du temps de contact. D'après les résultats illustrés dans la figure ci-dessus, il en ressort que le taux d'adsorption des composés organiques (DCO) de la margine d'olive sur l'argile locale (AL φ₁ ; AL φ₂) et la bentonite sont respectivement 7,30% ; 38,03% et 52% au bout de 4 heures, ces valeurs sont inférieures à celle trouvée dans l'article « Al-Malah et al ». Cette faible réduction peut être expliquée par la forte charge polluante de la margine.

La figure (e) montre la variation de la concentration en composés phénoliques au cours du temps, on remarque une augmentation d'adsorption des composés phénoliques de la margine sur AL φ₁, AL φ₂ ; et une légère augmentation pour la bentonite en fonction du temps de contact.

Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité des composés phénoliques fixés par l'adsorbant augmente avec le temps de contact, mais à partir d'une durée de 120 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), avec un rendement de 25% pour B qui est inférieure à celui trouvé dans l'article « Al-Malah et al »; 83,33% pour AL ϕ_1 et AL ϕ_2 qui est supérieure à celui trouvé dans l'article « Al-Malah et al ».

Conclusion : D'après les résultats précédents on remarque formation d'un palier a $t=120\text{min}$ pour CP qui est le temps d'équilibre. Ce qui explique l'adsorption maximale des composés organiques et phénoliques présents dans la margine.

III.3.2 Influence du rapport solide-liquide (S/L)

Pour pouvoir étudier l'effet du rapport solide-liquide sur l'adsorption des composés phénoliques et organiques des margines sur l'argile locale et la bentonite, quelques paramètres ont été fixés :

- Vitesse d'agitation = 250 rpm,
- Volume des margines = 50 mL,
- La température de l'expérience est celle ambiante (18°C).

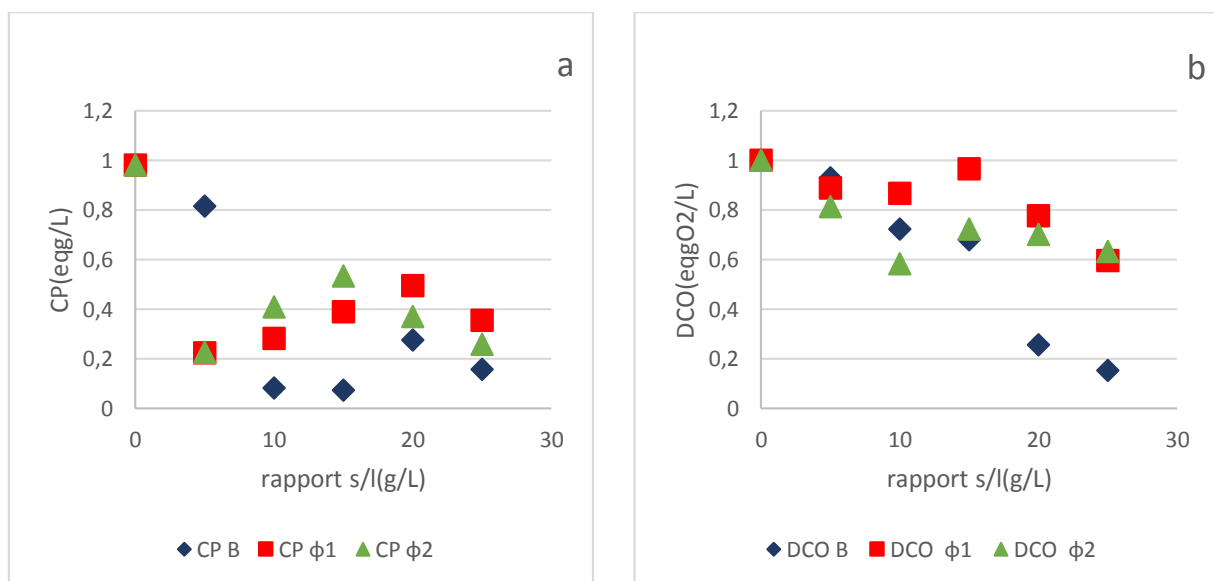


Figure 12 : Suivi de la [CP] et de la [DCO] en fonction du rapport solide/liquide.

La figure (a) montre le suivi de la [CP] en fonction du rapport solide/liquide, d'après les résultats trouvés on remarque que l'adsorption des composés phénoliques augmente d'une manière significative avec le rapport solide/liquide pour les argiles utilisées.

La figure (b) présente le suivi de la [DCO] en fonction du rapport solide/liquide, on constate que l'adsorption des composés organiques augmente d'une manière significative avec le rapport solide/liquide pour les argiles utilisées.

D'après nos résultats : le meilleur rapport solide/liquide par rapport au composés phénoliques est 10g.L^{-1} pour la bentonite et 5g.L^{-1} pour AL ϕ_1 , AL ϕ_2 ; par contre pour la DCO le meilleur rapport est 25g.L^{-1} pour les différentes argiles.

Conclusion : 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.

III.3.3 Influence du pH

Pour pouvoir étudier l'effet du pH sur l'adsorption des composés phénoliques et organiques des margines sur l'argile locale et la bentonite, quelques paramètres ont été fixé :

- Rapport solide/liquide= 10g.L^{-1} ,
- Vitesse d'agitation = 250 rpm,
- La température de l'expérience est celle ambiante (18°C).

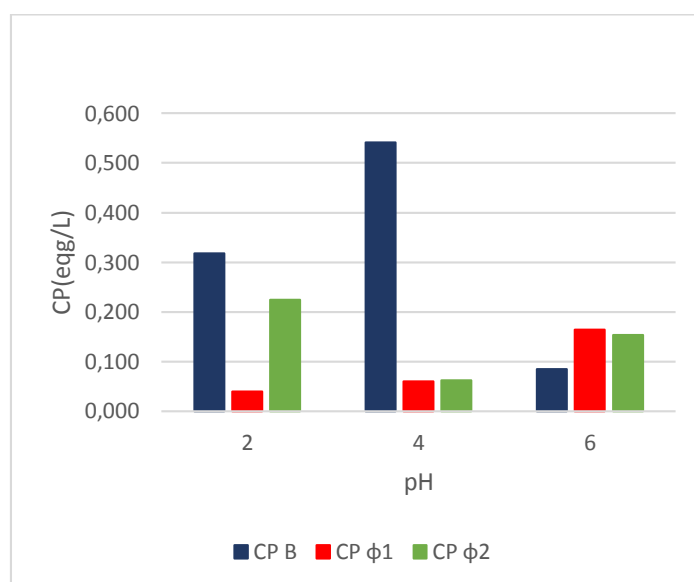


Figure 13 : Suivi de la [CP] en fonction du pH.

La figure 13 montre le suivi de la [CP] en fonction du pH, Dans la gamme de pH testés, nous pouvons constater que le taux d'éliminations et de rétention des CP sur AL ϕ_1 diminue lorsque le pH augmente. Mais ce n'est pas le cas pour la bentonite et AL ϕ_2 .

Conclusion : l'adsorption est favorisée dans des milieux acides.

III.3.4 Influence de la température

Pour pouvoir étudier l'effet du pH sur l'adsorption des composés phénoliques et organiques des margines sur l'argile locale et la bentonite, quelques paramètres ont été fixés :

- Rapport solide/liquide=10 g.L⁻¹, •Vitesse d'agitation = 250 rpm.

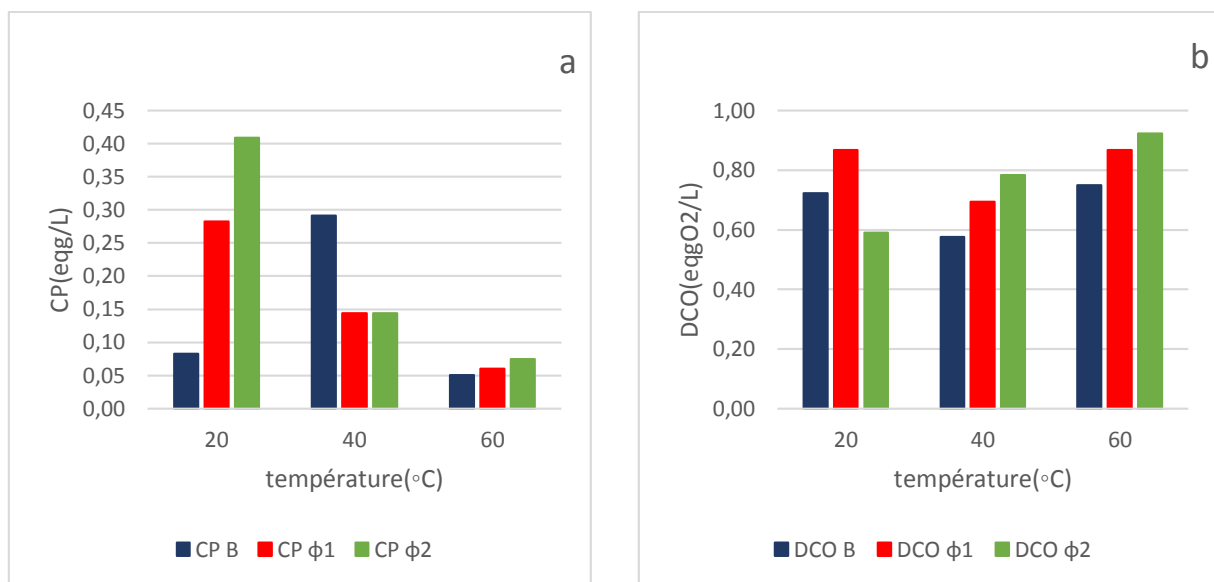


Figure 14 : Suivi de la [DCO] et de la [CP] en fonction de la température

La figure (a) présente le suivi de la concentration en composés phénoliques en fonction de la température, d'après les résultats obtenus, on remarque que le taux d'abattement de l'adsorption augmente quand la température augmente pour B, AL ϕ_1 et AL ϕ_2 .

La figure (b) montre le suivi de la [DCO] en fonction de la température est présentée dans la figure 14, d'après les résultats on remarque que l'adsorption des composés organiques augmente à T=40°C pour B et AL ϕ_1 , par contre pour AL ϕ_2 l'adsorption augmente à T=20°C.

Conclusion : l'adsorption est favorisée à température ambiante (20°C), car ce processus est exothermique.

Au final, nous avons réalisé un essai d'adsorption dans les meilleures conditions pour la bentonite et les deux autres fractions d'argiles. Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants :

Pour les composés phénoliques (eqg. L⁻¹) :

	avant adsorption	après adsorption	Taux d'abattement
Bentonite	0,12	0,04	66,67
AL Φ_1	0,12	0,04	66,67
AL Φ_2	0,12	0,05	58,33

Pour la DCO(eqgO₂L⁻¹) :

	avant adsorption	après adsorption	Taux d'abattement
Bentonite	1,44	1,33	7,64
AL Φ_1	1,44	0,94	34,72
AL Φ_2	1,44	1,08	25

III.4 Modélisation d'adsorption

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

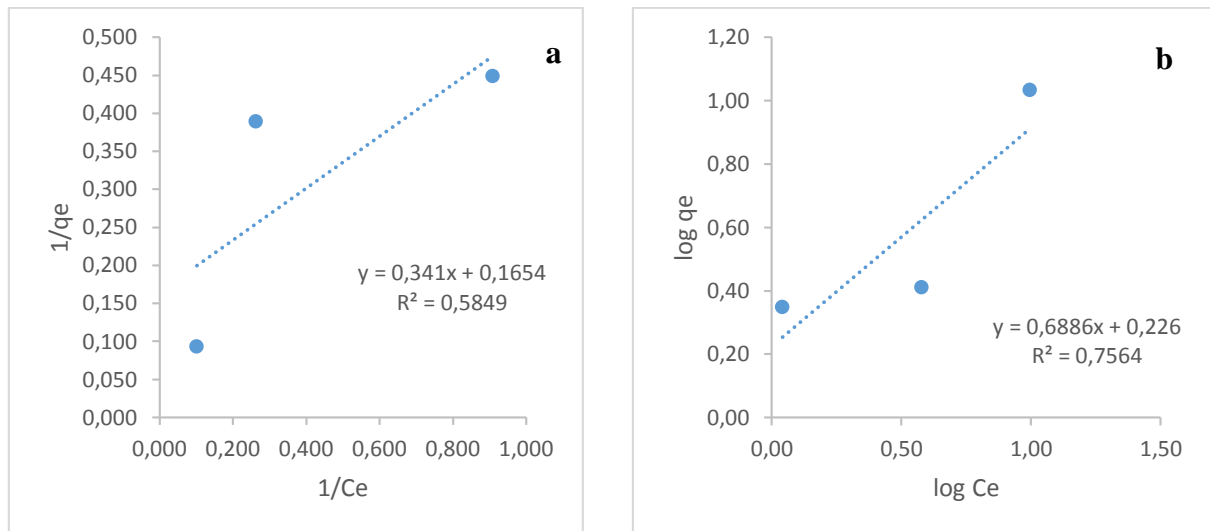


Figure 15 : Isotherme d’adsorption sur la bentonite selon le modèle de Langmuir(a) et de Freundlich(b)

Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau N°7 : Constantes des modèles d’isotherme d’adsorption sur B.

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
R^2	Q_m (mg.g ⁻¹)	K	R^2	n	K_f
0,5849	6,05	0,48	0,7564	1,45	0,59

Aucun modèle n’est valable pour décrire cette cinétique d’adsorption car les valeurs de R^2 sont mauvaises.

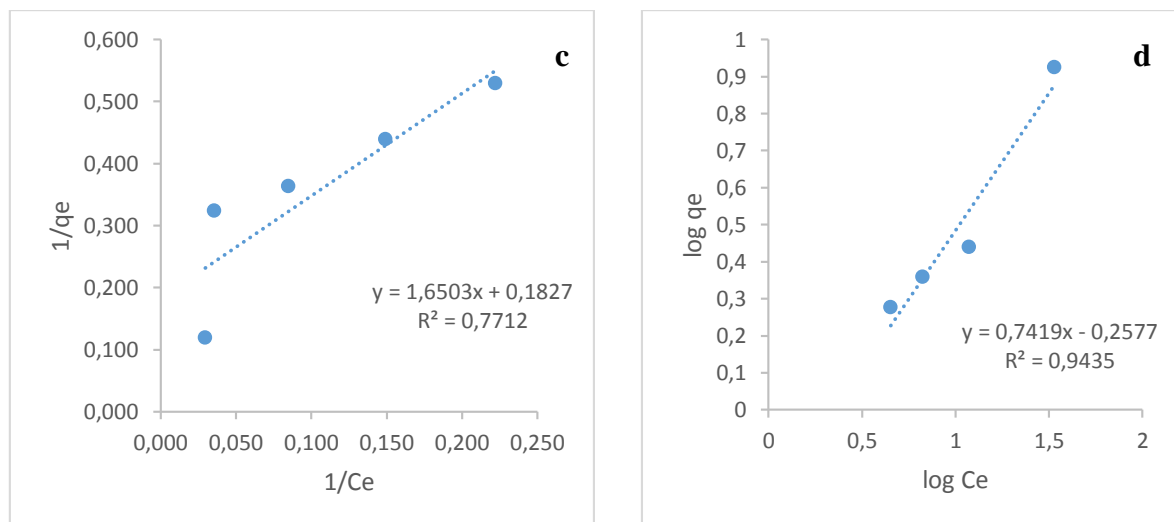


Figure 16 : Isotherme d'adsorption sur AL ϕ_1 selon le modèle de Langmuir(c) et de Freundlich(d).

Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau N°8 : Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur AL ϕ_1 .

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
R ²	Q _m (mg.g ⁻¹)	K	R ²	n	K _f
0,7712	5,47	0,11	0,9435	1,35	1,81

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

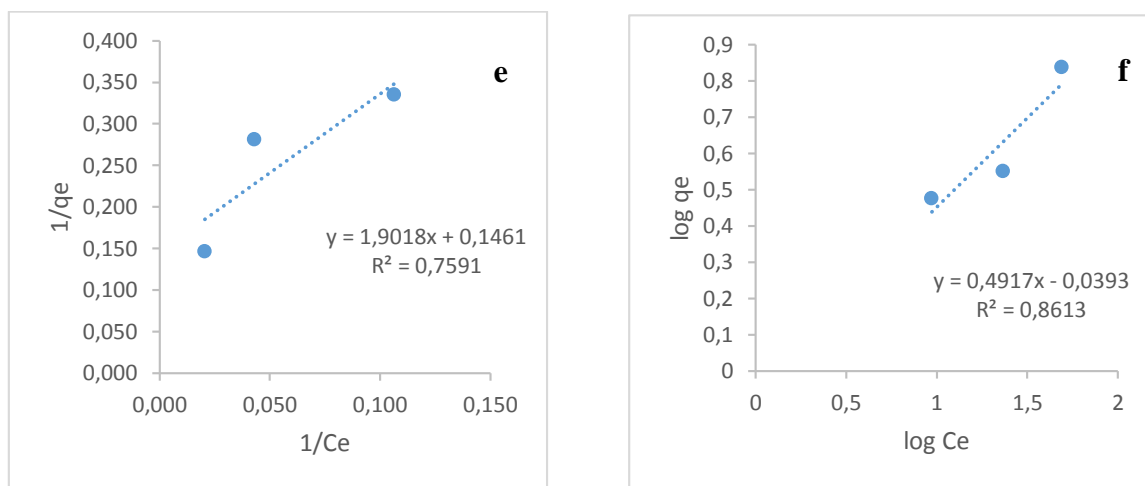


Figure 17 : Isotherme d'adsorption sur AL ϕ_2 selon le modèle de Langmuir (e) et de Freundlich (f).

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

Tableau N°9 : Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur AL ϕ_2 .

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
R ²	Q _m (mg.g ⁻¹)	K	R ²	n	K _f
0,7591	6,84	0,08	0,8613	2,03	1,09

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est l'application d'un traitement par adsorption sur les argiles afin de réduire l'impact causé par les déchets issus de l'industrie oléicole sur l'environnement.

Les margines produites lors de l'extraction de l'huile d'olives ont une charge polluante très élevée. Ces eaux végétales sont acides et peu biodégradables à cause des polyphénols qu'elles contiennent. De plus, ces dernières sont souvent rejetées dans les cours d'eau sans aucun traitement.

Notre recherche a porté sur la caractérisation puis le traitement des margines. Le choix du traitement s'est porté sur l'utilisation d'un adsorbant naturel et disponible : l'argile.

Deux argiles ont été utilisées, l'une commerciale et l'autre extraite localement (région de Tizi Ouzou). L'application de l'adsorption qui a permis de réduire considérablement la charge polluante et le taux des polyphénols.

D'après le suivi paramétrique réalisé, le temps optimal est estimé à deux heures. D'après l'étude de l'adsorption des composés organiques et phénoliques de la marge en fonction du temps de contact, la saturation est observée au bout de deux heures, ceci pour un rapport solide/liquide de 5g. L^{-1} . Le taux optimal d'élimination des composés organiques et phénoliques obtenus dans ce cas est respectivement ($B = 7\%$; $AL \phi_1 = 10.79\%$; $AL \phi_2 = 18.34\%$) ; ($B = 17\%$; $AL \phi_1 = 77.17\%$; $AL \phi_2 = 76.92\%$).

L'étude de l'adsorption a montré que l'élimination de la charge polluante est favorisée dans un milieu acide, température ambiante et une masse d'adsorbant élevée.

D'après l'essai effectué dans les meilleures conditions (pH, température et rapport S/L) nous avons abouti à des rendements acceptables de réduction des composés organiques ($B = 7.83\%$; $AL \phi_1 = 34.78\%$; $AL \phi_2 = 24.70\%$) et phénoliques ($B = 64.35\%$; $AL \phi_1 = 70.29\%$; $AL \phi_2 = 59.26\%$). Dans l'ensemble les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant l'argile locale ϕ_1 . Ce qui nous oriente vers d'autres voies de recherches pour l'amélioration et le développement de cette technique.

Enfin, cette étude a permis de comparer les capacités d'adsorption d'une argile locale et la comparer à une bentonite.

Références bibliographiques

- [1] **M. Aggoun-Arhab**, Caractérisation de la composition en micro constituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière. Thèse de l'Université Frères Mentouri Constantine (2016).
- [2] **H. El Hajjouji**, Evolution des caractéristiques physico-chimiques, spectroscopiques et écotoxicologiques des effluents d'huileries d'olive au cours de traitements biologique et chimique. Thèse de Doctorat en Ecologie et Agrosystèmes, L'institut National Polytechnique de Toulouse. Faculté des Sciences Ecologiques, Vétérinaires, Agronomiques et Bio-ingénieries, p154(2007).
- [3] **Ja. Morillo, B. Antizar-Ladislao, M. Monteoliva-Sa Nchez, A. Ramoscormenzana, NJ.** Russell Bioremediation and bio-valorization of olive mill wastes. *Appl. Microbial. Biotechnol.* 82 :25–39 (2009).
- [4] **A, Ranalli.** L'effluent des huiles d'olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. *Oliva.* 39 : 18-34(1991).
- [5] **H. Zaier, W. Chmingui, H. Rajhi, D. Bouzidi, S. Roussos, A. Rhouma.** Physico-chemical and microbiological characterization of olive mill wastewater (OMW) of different regions of Tunisia (North, Sahel, South), *J N Sciences* (2017).
- [6] **A. Esmail, H. Abed, M. Firdaous, N. Chahboun, Z. Mennane,** study of oil mill wastewater (OMW) from three different régions of Morocco, *J. Mater. Environ. Sci.*5 (1), 2014,121-126.
- [7] **A. El-abbassi,** Valorisation des margines par isolement des polyphénols avec des procédés membranaires de séparation. Thèse de doctorat. Université CADI AYYAD Marrakech, (2013).
- [8] **H. Aissam, J. Michel, Penninckx, Mohamed Benlemlih,** Reduction of phenolic content and COD in olive oil mill wastewaters by indigenous yeasts and fungi. *World. J. Microbiol. Biotechnol.* 23, 2007, 1203-1208.
- [9] **Nadia. Ben Yahia, Karim,** Zein analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solution récemment développées. Contribution spéciale de <<Sustainable Business Associates>> à l'atelier<<Pollution and Développement issues in the Mediterranean Basin >>, 2^{ème} Conférence Internationale <<Swiss Environmental Solutions for Emerging Coutries>> (SESEC II) du 28-29 janvier 2003 à Lausanne, Suisse
- [10] **B. Lutwin, J A. Fiestas Ros De Ursinos, K. Giessen, M. Kachouri, E. Klimm,** De Ladorde Monpezat, D. Xanthoulis, (1996). Les expériences méditerranéennes dans le traitement et l'élimination des eaux résiduaires des huileries d'olives, Edition (GTZ) GmbH, Eschborn, République Fédérale d'Allemagne. Karapinar M, Worgan M.J.T, (1989). Bio protein

production from the waste products of Olive oil extraction. Chem. Tech. Biotechnology, 33, 185-188.

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

[12] **M.J. Fernandez Diaz**, Olives. In Rehm HJ, Reed G (eds) Biotechnology, Verlag Chemie, Weinheim, 5, 379-397. (1983)

[13] **M. Hamdi**, Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment : A. Review, Bioprocess Engineering, 8,209-214. (1993).

[14] **R. Capasso, A. De Martino, M. Arienzo**, Recovery and characterization of the Metalpolymeric organic fraction from olive oil mill wastewaters, J Agric Food Chem, 50 (10), 2846-55(2002)

[15] **H. Aissam**, Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de doctorat à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (2003).

[16] FAO, valorisations des produits de l'olivier, réunion du comité technique de Madrid (1983).

[17] **S. Filidei, Masciandro, b. G and Ceccanti**, Anaerobic digestion of oil mill effluents: evaluation of wastewater the organic load and phytotoxicity reduction water, air and soil pollution, 145, 79-94 (2003).

[18] **H. Sahraoui, A. Jrad, H. J. Mellouli**, Epannage des margines sur les sols agricoles : impacts environnementaux Microbiologiques. Afrique SCIENCE 08(1) 97 –106 (2012).

[19] **A. Roig, MI Cayuela, M.A. Sánchez-Monedero**, An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. Waste Manage, 26 :960–969 (2006)

[20] **A. Nefzaoui**, Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis (1991).

[21] **Z. Boubreka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche**, Sorption study of acide dye from an aqueous solution using modified clays, Journal of Hazardous Materials (2005).

[22] **S. Caillère, S. Hénin and M. Rautureau**, (1982), 2^{ème} édition, Masson B119(2005), pp117-124.

[23] **O. Bouras**, Thèse de magister, Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite algérienne, PP32-42.1991.

- [24] **M. R. Hedyatulah**, Colorants Synthétiques, presse université de France ,1976.
- [25] **C. Abdelouahab, H. Ait Amar**, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, vol 3, 33-40, 1987
- [26] **Sarah Moumenine**, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université Abou Bekr Belkaid – TLEMCEM, 2011.
- [27] **S. E. Chitour**, Physico-chimie des surfaces. Volume II. Ed. OPU (1992).
- [28] **S. E. Chitour**, Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse. Ed. OPU (1981)
- [29] **B. Monties**, Les polymères végétaux. Gautier-Villars (eds) (1980)
- [30] **M. Mebirouk**, Rejets des huileries. Développement d'un procédé intégré dans la biodégradation des polyphénols dans la margine. CMPP News, n°11 (2002).
- [31] **N. Boudries**, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister, ENP, Alger (1997).
- [32] **Kamal Al-Malah *, Mohammed O.J. Azzam, Nehal I. Abu-Lail**, Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay Department of Chemical Engineering, Jordan University of Science and Technology, PO Box 3030, Irbid 22110, Jordan Received 25 August 1999 ; received in revised form 30 November 1999 ; accepted 8 April 2000 Separation and Purification Technology 20 (2000) 225–234
- [33] **A.Qlihaa, S. Dhimni*, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhiri**, Caractérisation physico-chimique d'une argile marocaine [physico-chemical characterization of a morrocan clay. Faculté des sciences, université ibn tofailde kénitra, bp 133,14000 kénitra, maroc.2015/2016.

Annexes

Annexe 1 : Préparation de la solution Na₂CO₃ saturée (20%)

Réactifs :

- Carbonate de Sodium Na₂CO₃
- Eau distillé

Appareillage :

- Balance
- Plaque d'agitation
- Barreau magnétique
- Fiole de 100 mL

Mode Opérateur :

- On dissout 20g de Carbonate de Sodium Na₂CO₃ dans un petit volume d'eau distillé.
- On agite bien sous une plaque d'agitation.
- Enfin, on ajuste avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge afin d'avoir la solution Na₂CO₃ saturée

Annexe 2 : Dosage de la demande chimique en oxygène DCO

Réactif de digestion :

- Dissoudre 10,216g de K₂Cr₂O₇, préalablement chauffer à 103°C pendant 2h, dans 500 mL d'eau distillé.
- Ajouter 167 mL de H₂SO₄ concentré + 33,3 HgSO₄, dissoudre à température ambiante et dilué à 1000 mL avec de l'eau distillé.

Réactif d'acide sulfurique :

- Ajouter AgSO₄ à H₂SO₄ concentré avec un taux de 5,5g de Ag₂SO₄ /kg H₂SO₄.

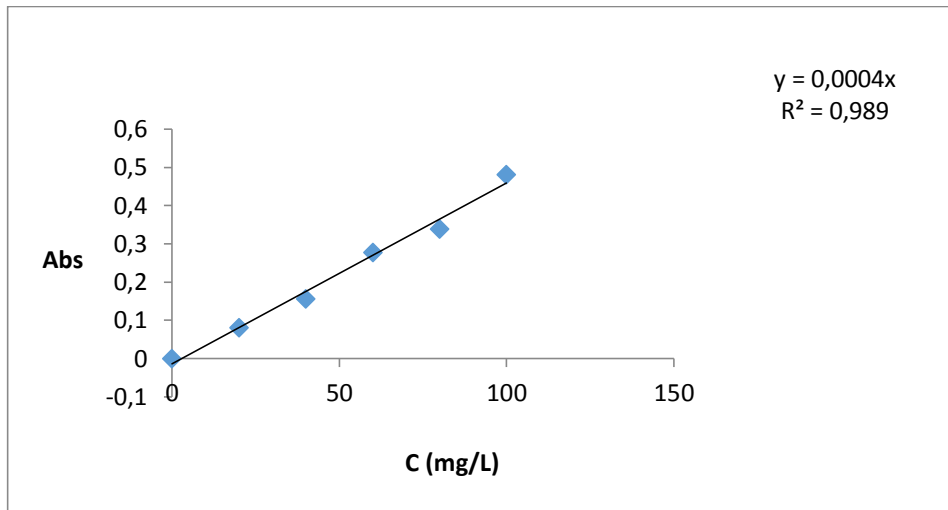
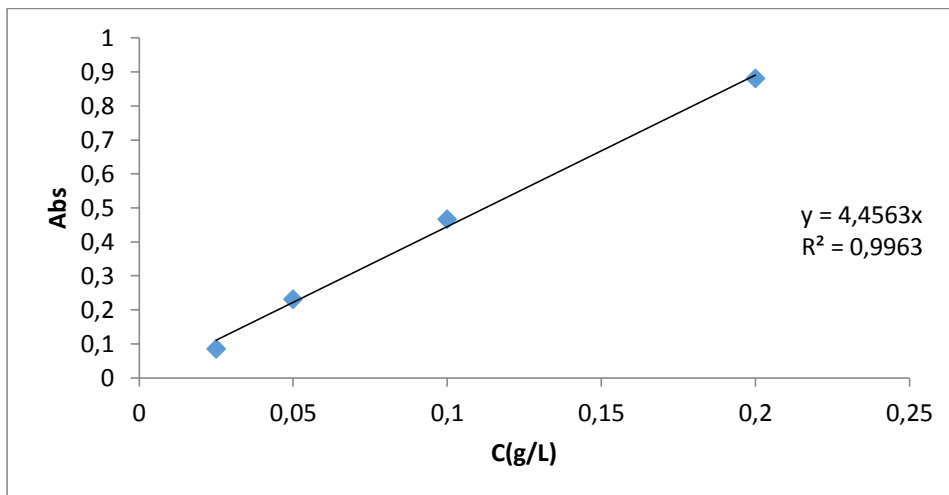
Annexe 3 : Ajustement de pH

Préparation de NaOH(1N) :

-On mélange 4g de NaOH dans 100 mL d'eau distillé.

Préparation de HCL(1N) :

-On mélange 8mL de HCL dans 100mL d'eau distillé.

Annexe 4 : courbe d'étalonnage de la DCO**Annexe 5 : Courbe d'étalonnage de composés phénolique****Annexe 6 : Calcul de taux d'abattement**

$$T(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100$$

Résumé

L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de déchets (grignons, margines) néfastes pour l'environnement. Afin d'y remédier, leurs traitements devient une nécessité. Notre travail consiste à tester un procédés physico-chimique dans la dépollution de l'un de ces rejets (margine) issues d'une huilerie traditionnelle de la région de Yakouren. Les caractéristiques physico-chimique de la margine étudiée montrent qu'elle est acide, chargée en matières organiques et concentrées en composés phénoliques. La margine a été traitée par adsorption en utilisant deux adsorbants à savoir : la bentonite(B) et l'argile locale (AL ϕ ₁, AL ϕ ₂). Les résultats obtenus montrent que le traitement réalisé a réduit considérablement les polluants.

Mots clés : Margine, adsorption, adsorbants, argile, traitement.

Abstract

The olive oil industry generates, in addition to oil as the main product, large quantities of waste that are harmful to the environment. In order to remedy this, their treatment becomes a necessity. Our work consists in testing a physico-chemical process to clean up one of these discharges (vegetable water) from a traditional oil mill in the Yakouren region. The physico-chemical characteristics of the vegetable water, studied show that it is acidic, loaded with organic matter and concentrated in phenolic compounds. The vegetable water was treated by adsorption using two adsorbents : bentonite (B) and local clay (AL ϕ ₁, AL ϕ ₂). The results obtained show that the treatment carried out has considerably reduced the pollutants.

Keywords : vegetable water, adsorption, adsorbents, clay, treatment.