

N° d'ordre : .....

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

*Domaine* : **SCIENCE DE LA MATIERE**

*Filière* : **CHIMIE**

## **Mémoire de Master**

*Spécialité* : **CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

*Thème*

# **Traitement et valorisation des sous-produits oléicoles**

*Réalisé par* : **Mlle ZEDEK Ania** et **Mlle TAGHEURBIT Karima**

*Soutenu le 17/10/2021, devant le Jury composé de :*

<b>M. MOUSSAOUI Ramdane</b>	<b>Professeur à l'UMMTO</b>	<b>Président</b>
<b>M. LATEB Yacine</b>	<b>MAA à l'UMMO</b>	<b>Examineur</b>
<b>M.ELIAS Abdelhamid</b>	<b>Professeur à l'UMMTO</b>	<b>Promoteur</b>

**Session 2020 / 2021.**

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; Nous tenons à remercier le directeur du laboratoire Monsieur **CHAOUICHI Ahcene**, professeur à l'UMMTO d'avoir accepté de nous accueillir au LCAGC.*

*Ce sujet a été proposé par Monsieur **Abdelhamid ELIAS**, professeur à l'UMMTO, nous lui exprimons nos plus vifs remerciements ainsi que notre profonde gratitude pour avoir orienté, dirigé ce travail et également pour tous ses conseils dans l'élaboration et la conception de ce mémoire.*

*Nous tenons également à remercier Monsieur **MOUSSAOUI Remdane**, professeur de l'UMMTO, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous remercions aussi Monsieur **LATEB Yacine**, maître assistant classe A à l'UMMTO, d'avoir accepté d'évaluer notre travail.*

*Nous avons le plaisir de remercier tout le personnel du laboratoire de recherche (LCAGC) et toutes les personnes qui ont contribué de près comme de loin à l'aboutissement de ce travail.*

*Nous remercions chaleureusement nos familles qui, nous ont soutenus et contribués à la concrétisation de ce travail*

## *Dédicace*

*Je dédie ce projet :*

*A ma chère mère*

*A mon cher père,*

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de ma soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.*

*A mon cher frère Nassim*

*A mes chères sœurs Alicia et Dania*

*Pour leur soutien moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.*

*A mon cher grand-père et ma chère grand-mère*

*Que je leur souhaite une bonne santé*

*Et une longue vie*

*A ma chère tante Samia*

*Qui a été toujours une deuxième maman pour moi*

*A ma chère binôme Karima*

*Pour son entente et sa sympathie*

*Pour sa indéfectible soutiens et sa patiences infinies.*

*Ainsi que toute sa famille*

*A toute la promo chimie de l'environnement de LCAGC et*

*particulièrement Hayat et Katia*

*A toute ma famille*

*Ania*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes chers parents*

*A mes chères frères et sœurs*

*A ma belle-sœur*

*A mes nièces : Ikram, Maya et Kenza-Assil*

*A toutes ma grande famille*

*A ma chère amie et binôme : Ania et toute sa famille*

*A toute la promo chimie de l'environnement de LCAGC et  
particulièrement Hayat*

*Karima*

## Liste des tableaux

<b>Tableau A.I.1.</b> Caractéristiques physico-chimiques des margines .....	4
<b>Tableau A.I.2.</b> Méthodes de traitement des margines .....	6
<b>Tableau A.I.3.</b> Composition physique des différents types de grignon (procédé de FERRETI) .....	8
<b>Tableau A.I.4.</b> Composition chimique de grignon d'olive .....	8
<b>Tableau B.II.1.</b> Conditions opératoires de la coagulation-floculation par la chaux. ....	28
<b>Tableau B.II.2.</b> Conditions opératoires de la coagulation-floculation par la chaux en présence de NaCl.....	29
<b>Tableau B.II.3.</b> Conditions opératoires de la coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre de grignon traitée ou non .....	30
<b>Tableau B.II.4.</b> La masse des différentes couches de lit de filtration.....	31
<b>Tableau C.I. 1.</b> Caractéristiques physico-chimiques des margines. ....	34
<b>Tableau C.I.2.</b> Bandes caractéristiques de la margine .....	37
<b>Tableau C.II.1.</b> Résultats d'expériences de la coagulation-floculation par la chaux seule....	42
<b>Tableau C.II.2.</b> Résultats des expériences de la coagulation-floculation par la chaux en présence de NaCl. ....	43
<b>Tableau C.II.3.</b> Résultats des expériences de la coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre de grignon traitée ou non. ....	44
<b>Tableau C.II.4.</b> Résultats d'expérience de la filtration. ....	45
<b>Tableau C.II.6.</b> Résultats d'expérience de la Filtration par papier filtre de la margine brute. 46	
<b>Tableau C. III.1.</b> Bandes caractéristiques de la poudre des grignons d'olives. ....	49
<b>Tableau C. III.2.</b> Bandes caractéristiques des matières extractibles des grignons d'olives par la chaux à chaud. ....	50

## Liste des figures

<b>Figure A.I.1.</b> Différentes filières de valorisation des grignons d'olives. -----	10
<b>Figure A.II.1.</b> Processus de coagulation, Flocculation, sédimentation et de la filtration.-----	12
<b>Figure A.II.2.</b> Structure des particules colloïdales.-----	13
<b>Figure A.II.3.</b> Double couche d'une partie colloïdale.-----	15
<b>Figure A.II.4.</b> Exemple de substances utilisées comme coagulant. -----	16
<b>Figure A.II.5.</b> Exemple de substances utilisées comme flocculant. -----	16
<b>Figure A.II.5.</b> Représentation des types de filtration. -----	18
<b>Figure B.I.1.</b> Droite d'étalonnage des composés phénoliques. -----	26
<b>Figure B.II.1.</b> Filtration par un lit de grignon d'olive et d'éponge. -----	31
<b>Figure C.I.1.</b> Courbe de titrage de la margine par la soude à 0,1 N. -----	35
<b>Figure C.I.2.</b> Spectre infrarouge de la matière sèche de la margine. -----	36
<b>Figure C.I.3.</b> Spectre UV-Visible de la margine diluée 200 fois. -----	38
<b>Figure C.I.4.</b> Spectre UV-Visible de l'acide gallique. -----	39
<b>Figure C.I.5.</b> Spectre UV-Visible de l'acide gallique dosé par le réactif de folin. -----	40
<b>Figure C.II.1.</b> Margine traitée par coagulation-flocculation.-----	41
<b>Figure C. II.2.</b> Margine filtrée par l'éponge et les grignons d'olives. -----	46
<b>Figure C. II.3.</b> Filtration par papier filtre d'une margine traitée (b)ou non(a).-----	46
<b>Figure C. III.1.</b> Spectre infrarouge de la poudre des grignons d'olives. -----	48
<b>Figure C.III.2.</b> Spectre infrarouge des matières extractibles des grignons d'olive par la chaux à chaud. -----	49
<b>Figure C.III.3.</b> Spectre UV-Visible des matières extractibles des grignons d'olives par la chaux à chaud. -----	51

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION -----1

## **PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **CHAPITRE I : LES SOUS PRODUITS OLEICOLE**

I.1. Industrie oléicole dans le monde et en Algérie-----3

I.2. Sous-produits oléicoles -----3

I.2.1. Margine -----4

a) Caractéristiques physico-chimiques des margines -----4

b) Impact des margines sur l'environnement-----5

c) Méthodes de traitement des margines -----5

d) Valorisation des margines-----7

I.2.2. Grignons – Différents types de grignons-----8

a) Caractéristiques physico-chimiques des grignons d'olive -----8

b) Impact des grignons d'olive sur l'environnement -----9

c) Valorisation des grignons d'olive----- 10

### **CHAPITRE II : LA COAGULATION-FLOCULATION ET LA FILTRATION**

II.1. Procède de traitement par coagulation-floculation ----- 11

II.1.1. Mécanisme de la coagulation-floculation----- 11

II.1.2. Structure des colloïdes ----- 12

II.1.3. Potentiel Zêta ----- 13

II.1.4. Théorie de la double couche ----- 14

II.1.5. Coagulants et flocculants -----	15
II.1.6. Facteurs influençant sur la coagulation-floculation -----	17
II.2. Filtration -----	17
II.2.1. Agent de filtration -----	17
II.2.2. Types de filtration -----	18
II.2.3. Application à la margine -----	19

## **PARTIE B : EXPERIMENTATION**

### **CHAPITRE I : METHODES DE CARACTERISATIONS DES MARGINES**

I.1. Matières étudiées (sous-produits oléicoles)-----	20
I.2. Prétraitement, traitement et analyse de la margine -----	20
I.2.1. Prétraitements de la margine-----	20
I.3. Méthodes de caractérisation de la margine -----	21
I.3.1. Méthodes physico-chimiques-----	21
a) Mesure de pH–Dosage volumétrique des acides -----	21
b) Densité-----	21
c) Conductivité électrique-----	22
d) Turbidité-----	22
e) Teneur en eau ( $T_E$ ) -----	22
f) Teneur en matière sèche ( $T_{MS}$ ) -----	23
g) Teneur en cendre ( $T_c$ )-----	23
h) Teneur en matière volatile ( $T_{MV}$ ) -----	23
i) Teneur en matière en suspension ( $T_{MES}$ )-----	24
j) Teneur en matière organique ( $T_{org}$ ) -----	24
II.3.2. Méthodes spectroscopiques -----	25
a) Spectroscopie Infrarouge-----	25
b) Spectroscopie UV-Visible -----	25
c) Dosage spectroscopique des composés phénoliques -----	25

## **CHAPITRE II : TRAITEMENT DES MARGINES PAR COAGULATION-FLOCCULATION ET PAR FILTRATION**

II.1. Traitement de la margine par coagulation-floculation -----	28
II.2. Filtration -----	30

## **CHAPITRE III : TESTS DE TRAITEMENT DES GRIGNONS D'OLIVES**

III.1. Traitement à l'eau par chauffage à reflux -----	32
III.2. Traitement par la chaux à chaud -----	32
III.3. Traitement par la chaux à froid -----	33

## **PARTIE C : RESULTATS ET DISCUSSION**

### **CHAPITRE I : CARACTERISATION DE LA MARGINE**

I. 1. Caractérisations -----	34
I.1.1. Caractérisations physico-chimiques des margines -----	34
I.1.2. Dosage volumétrique de la margine par la soude -----	35
I.1.2. Caractérisations spectroscopiques -----	36
1) Caractérisation par spectroscopie infrarouge des margines -----	36
2) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible -----	38

### **CHAPITRE II : RESULTATS DE TRAITEMENT DES MARGINES PAR COAGULATION-FLOCCULATION ET PAR FILTRATION**

II.2. Traitement de la margine par coagulation-floculation -----	41
II.2.1. Expériences de la coagulation-floculation en utilisant la chaux seule -----	42
II.2.2. Expériences de la coagulation-floculation en présence de NaCl additionné à la chaux -----	43
II.2.2. Expériences de la coagulation-floculation en présence de la poudre de grignon traîtée ou non -----	44

III.3. Essais de la filtration ----- 45

**CHAPITRE III : RESULTATS DES TESTS DE TRAITEMENT DES  
GRIGNONS D'OLIVES**

**CONCLUSION GENERALE----- 52**

# *INTRODUCTION*

## INTRODUCTION

L'industrie oléicole dégage deux sous-produits : les margines (déchets liquide) et le grignon (déchets solide), deux matières qui ne sont pas facilement dégradables.

En Algérie et particulièrement dans la région de Kabylie, l'industrie oléicole constitue une source importante de pollution. Les huileries d'olives génèrent de grandes quantités de sous-produits oléicoles : les grignons et les margines. La valorisation de ces résidus est devenue une double nécessité écologique et économique. Elle permettrait, d'une part la réduction de la pollution et d'autre part l'amélioration de la rentabilité du secteur.

Les margines d'olive, posent de sérieux problèmes environnementaux. Elles sont trop chargées en matières organiques et minérales. Elles sont souvent déversées dans la nature sans aucun traitement préalable. Elles ont un impact négatif sur la qualité de l'eau, du sol et même de l'air qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement d'odeurs nauséabondes. C'est pourquoi le traitement et la valorisation de ces sous-produits est nécessaire.

Le traitement des margines constitue un problème complexe vue la qualité et la quantité des substances chimiques qu'elles renferment. En effet, divers procédés de traitement ont été développés : procédés physiques, chimique et biologiques. Les tendances actuelles doivent viser l'intégration de diverses technologies à faible coût pour traiter les margines. Les différents types de traitement des margines étudiés jusqu'à présent ne résolvent qu'une partie du problème. En effet, la plupart des procédés proposés et testés restent insuffisants et incomplets voire même limités et très peu sont appliqués à l'échelle industrielle.

Dans notre étude, l'intérêt est porté sur l'efficacité et l'application des procédés physico-chimiques de coagulation-floculation et de filtration appliqués aux margines. Ces procédures sont relativement moins coûteuses et permettent le traitement de grands volumes d'effluents.

Le présent travail, comporte trois parties dont la première est réservée à la recherche bibliographique sur la pollution de l'environnement engendrée par les sous-produits oléicoles, leurs caractéristiques physico-chimiques et le traitement de la margine par le processus de

coagulation-floculation couplé à la filtration. La deuxième partie (partie expérimentale) regroupe les matériels et les méthodes de caractérisation des margines, les modes opératoires de chaque méthode utilisée, les expériences de la coagulation-floculation et celles de la filtration.

Les résultats de la caractérisation et du traitement de la margines sont présentés dans la troisième partie.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit est réservée pour la présentation d'une conclusion générale rassemblant les principaux résultats obtenus.

*PARTIE A :*

*SYNTHESE*

*BIBLIOGRAPHIQUE*

# *CHAPITRE I :*

*LES SOUS PRODUITS*

*OLÉICOLE*

## I.1. Industrie oléicole dans le monde et en Algérie

Actuellement l'olivier a connu une extension progressive à travers le monde. Durant les dernières années, plusieurs pays non méditerranéens ont tendance à développer cette culture dans certaines régions spécifiques de leur territoire. Certains estiment qu'il y aurait plus d'un milliard d'oliviers dans le monde. La plupart d'entre eux se situent autour du bassin méditerranéen avec deux pays producteurs, l'Espagne et l'Italie. Aujourd'hui on trouve des oliviers au Proche-Orient, aux USA, en Amérique latine et partout dans le monde [1].

Selon le Conseil oléicole International (COI), la superficie oléicole mondiale est estimée en 2012 à environ 11 millions d'ha. Sur l'ensemble de cette superficie, 53 % reviennent aux pays de l'Union européenne, 27 % aux pays de Maghreb, 18 % aux pays de Moyen-Orient et 2 % aux pays du continent américain et autre [2].

L'Algérie est classée dans la cinquième position mondiale après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie qui sont par ordre d'importance, les plus gros producteurs de l'huile d'olive [3]. Elle fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. Du coup, la production d'énormes quantités de déchets oléicoles (grignons et margines), accompagnent l'extraction de l'huile d'olive.

Ainsi, en Algérie pour une production annuelle de 30.000 Tonne d'huile d'olives, il y a rejet dans la nature d'environ 105.000 T d'eau végétale (margines) dont le pouvoir de pollution est 6000 fois, soit une pollution immédiate de 630.000.000 Tonnes d'eau des cours d'eau. Pour la même quantité d'huile, les grignons sont évalués à 60.000 T. Ils sont stockés à proximité des huileries, ce qui est interdit en premier lieu dans le guide de bonne pratique imposé par les normes de production de qualité [4].

Malheureusement, en Algérie, ces résidus n'ont pas fait à ce jour l'objet d'aucune attention ni par les pouvoirs publics ni par les opérateurs.

## I.2. Sous-produits oléicoles

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile (huile d'olive vierge et huile de grignons) laisse deux résidus (sous-produits) : l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons).

### I.2.1. Margine

Les margines, ou eaux de végétation, sont des effluents issus de l'extraction de l'huile d'olive. Elles sont constituées par l'eau contenue dans les cellules de la drupe, les eaux de lavage, et celles liées au processus de traitement.

#### a) Caractéristiques physico-chimiques des margines

Les margines sont des sous-produits liquides aqueux bruns qui sont séparées de l'huile selon le procédé d'extraction. Par le procédé de centrifugation, les volumes des margines engendrées représentent 80 à 110 % de la masse des olives traitées [5]. Concernant les volumes des margines provenant du système de la pression, ils sont de l'ordre de 40 à 50 % du poids de la drupe [6].

La composition des margines dépend du procédé d'extraction utilisé, conditions pédo-climatiques et aussi du degré de maturité des olives [7]. Néanmoins, de nombreuses études ont montré que la composition typique des margines est la suivante : eau (83 à 88 %), minéraux (1,5 à 6 %), matières organiques (4 à 16 %) [8-9]. Les margines sont de nature acide, leur pH est d'environ (3-5) et sont caractérisées par une grande conductivité électrique [10-11].

D'autres caractéristiques des margines sont montrées dans le tableau suivant :

**Tableau A.I.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines [11-14]**

Paramètres	Valeurs
DBO	12 à 63 g/l
DCO	80-200 g/l
Glucides	13-53 % de $M_{org}$
Protéines	8-16 % de $M_{org}$
Composés phénoliques	2-15 % de $M_{org}$
Lipides	1-14 % de $M_{org}$
Polyalcools	3-10 % de $M_{org}$
Acides organiques	3-10 % de $M_{org}$
Potassium	47 % de $M_m$
Phosphates et Chlorures	80 % de $M_m$
Carbonates et Silicates	20 % de $M_m$
Phosphates	14 % de $M_m$
Sodium	7% de $M_m$

[ $M_{org}$ ] : matière organique, [ $M_m$ ] : matière minérale.

**b) Impact des margines sur l'environnement**

Les effluents de l'industrie d'huile d'olive (margines) sont extrêmement chargés en matières organiques, tels que les composés phénoliques. Leur rejet sans aucun traitement dans la nature engendre un sérieux problème environnemental.

Les principaux impacts des margines sur l'environnement sont :

**- Impact sur les eaux :**

\* Endommagement de la qualité des eaux de surface en inhibant le développement des microorganismes (microbes) [15].

\* Le blocage de l'autoépuration des eaux par la forte charge en matière organique [16].

\* La diminution de la concentration en oxygène dissous dans les milieux aquatiques [17].

\* Les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu, ce qui rend l'environnement irrespirable avec une asphyxie de toute vie aquatique [18].

\* Pollution des eaux sous terraines, ce qui affecte la qualité de l'eau potable [5].

**- Impact sur le sol :**

\* Mauvaise odeur.

\* Les substances toxiques des margines provoquent un colmatage et une diminution de leur qualité après fixation dans le sol.

\* Inhiber l'activité microbienne dans les différentes couches du sol [19].

\* Détruire la microflore du sol en induisant des effets toxiques aux cultures végétales [20-21].

\* Effet phytotoxique sur la population microbienne.

**- Pollution de l'air :**

\* La décharge des margines dans les bassins d'évaporation à ciel ouvert, engendre des processus de fermentation et l'émission de plusieurs gaz (le méthane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène) conduisant à des odeurs nauséabondes même à grandes distances, en particulier au cours de la période de trituration des olives [20].

**c) Méthodes de traitement des margines**

Bien qu'il n'existe pas encore de solution parfaite permettant le traitement des margines, les techniques de traitement sont multiples et basées sur différents procédés. Les méthodes de traitement sont mentionnées dans le tableau A.I.2.

Tableau A.I.2. Méthodes de traitement des margines [22]

Procède	Processus	Traitement	Remarque
Physique	Thermique	Evaporation naturelle	- Faibles coûts. - Lente avec une dégradation qui génère des mauvaises odeurs.
		Evaporation forcée	- L'énergie nécessaire est obtenue par combustion du grignon.
	Membranaire	Ultrafiltration	- Coûteux. - 94 % de DCO éliminée.
		Osmose inverse	- 96.3 % de DCO éliminée, procédé coûteux.
		Nanofiltration	- 79,2 % de DCO éliminée, coûteux.
	Adsorption	Charbon actif	- 73 % de composés phénoliques et 34 % de DCO sont éliminés. - coûteux
		Argiles activées (bentonite jordanienne)	- 81 % de composés phénoliques et 71 % de DCO sont éliminés en 4 h. - Réalisation in-situ difficile.
Physico-chimique	Coagulation-floculation	Sulfate d'Aluminium $[Al_2(SO_4)_3, 18, H_2O]$	- 41 % de composés phénoliques et 38 % de DCO sont éliminés. - Transfert de la pollution de l'état soluble à l'état boueux.
		La chaux	- 75 % de composés phénoliques et 43 % de DCO sont éliminés.
Chimique	Electro-coagulation	Electrode en Ti-Pt	- Elimination de 99,4 % de composés phénoliques et 93 % de la DCO.
		Electrode en Al	- Décoloration des margines diluées 5 fois comprise entre 96-99 %.
		Anode en Zn	- Elimination de 72,3 % de composés phénoliques et 20,9 % de la DCO.
	Oxydation avancée	Ozonation	- 97,5 % de composés phénoliques et de 5 à 10 % de DCO sont éliminés
		UV	- Elimination de 5 % de la DCO.
		UV-O <sub>3</sub>	- Elimination de 28,9 % de la DCO.
		Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> )	- 70 % de la DCO sont éliminés. - 100 % de phénols sont réduits.

Procède	Processus	Traitement	Remarque
Biologique	Aérobie		- 65 à 95 % de composés phénoliques et 63 à 75 % de DCO selon les cultures. - Efficace seulement pour les composés phénoliques de faible poids moléculaires.
	Anaérobie		- Production de méthane.
	Lagunage		- Une emprise au sol importante.
Combiné	Fenton-Electrochimique		- Minéralisation complète de charge organique.
	Aérobie-Anaérobie		- Elimination de 65,95 % en composés phénoliques et de 63,75 % de DCO.
	Distillation-La chaux		- Elimination 95 % de composés phénoliques.

Parmi tous les procédés testés pour la valorisation et le traitement des margines, très peu sont appliqués à l'échelle industrielle. Par contre, plusieurs technologies physico-chimiques connues ont déjà fait leurs preuves dans le domaine du traitement de ces effluents. Parmi celles-ci, figure la technique de coagulation-floculation avec différents coagulants chimiques (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, sulfate ferrique, chaux, etc.).

#### d) Valorisation des margines

Dans le souci de réduire les coûts des différents traitements appliqués aux margines, plusieurs voies de valorisation ont été déjà utilisées dans différents domaines, notamment pour :

- L'épandage et la fertilisation des terres agricoles.
- Le compostage.
- Production des protéines d'organismes unicellulaire (POU).
- Production d'enzymes.
- Production d'antioxydants naturels.
- Production des biogaz (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>).
- Utilisation des margines dans l'alimentation animale.

### I.2.2. Grignons – Différents types de grignons

Les grignons d'olive sont des résidus solides résultant de l'extraction d'huile. Ils représentent environ 25 % des olives traitées. Ils sont composés de la coque du noyau, réduit en morceaux, de la peau et de la pulpe broyée de l'olive [23]. Ils contiennent aussi 3 à 7 % de matières grasses et une importante quantité d'eau variable selon la variété des olives et surtout du procédé d'extraction utilisé [24].

Les procédés technologiques modifient les proportions relatives des différents composés du grignon d'olive (épicarpe, mésocarpe, amandon) [25]. Selon le traitement technologique utilisé, on distingue trois types du grignon d'olive : brut, épuisé et partiellement dénoyauté [24].

#### a) Caractéristiques physico-chimiques des grignons d'olive

Les caractéristiques physiques des différents types de grignons sont mentionnées dans le tableau A.I.3.

**Tableau A.I.3. Composition physique des différents types de grignon (procédé de FERRETI) [6]**

Composition Produit	MS %	Pourcentage (%) en MS			
		MG %	Noyau sec %	Amandon Sec %	Mésocarpe + Epicarpe %
Olive	51,4	27	14,1	1,3	9
Grignon brute	75,9	9,1	42,1	3	21,2
Grignon épuisé	72,3	4,2	-	5,6	39,3
Grignon tamisé	95,5	18,6	-	11,1	80,2

[MS] : teneur en matières sèches, [MG] : teneur en matières grasses

La composition chimique des grignons d'olives varie dans de très larges limites selon le stade de maturité, le procédé de l'extraction de l'huile et l'épuisement par les solvants. [25]

**Tableau A.I.4. Composition chimique de grignon d'olive [26-29]**

Matière Sèche (MS)	Matière Minérales (MM)	Matière Azotées Totales (MAT)	Matière Grasses (MG)	Lignine	Hémicellulose	Cellulose
75-80 %	3-5 %	5-10 %	8-15 %	38-48,4 %	21,5-23,6 %	24-24,3 %

Le grignon est composé par une fraction riche en lignine provenant des fragments de noyaux, et l'autre renfermant principalement des glucides, comme la cellulose et l'hémicellulose et dans une moindre mesure, des protéines et de l'huile résiduelle qui dépend de la technique d'extraction [26].

**b) Impact des grignons d'olive sur l'environnement**

Les grignons d'olive connaissent à l'heure actuelle diverses voies d'utilisation et de valorisation, mais la majorité des grignons sont rejetés dans la nature sans aucun traitement, et ils sont une source de pollution. Ils peuvent être contaminés par des champignons, ou bien ils rejettent des substances toxiques dans l'environnement. Les toxines fongiques ou les composés polyphénoliques qui résistent à la dégradation bactérienne peuvent se lixivier, menaçant ainsi la santé humaine et l'environnement en contaminant les sources d'eau [30].

c) Valorisation des grignons d'olive

Selon la littérature les possibilités de valorisation des grignons sont nombreuses. Ces filières sont représentées dans la figure suivante :

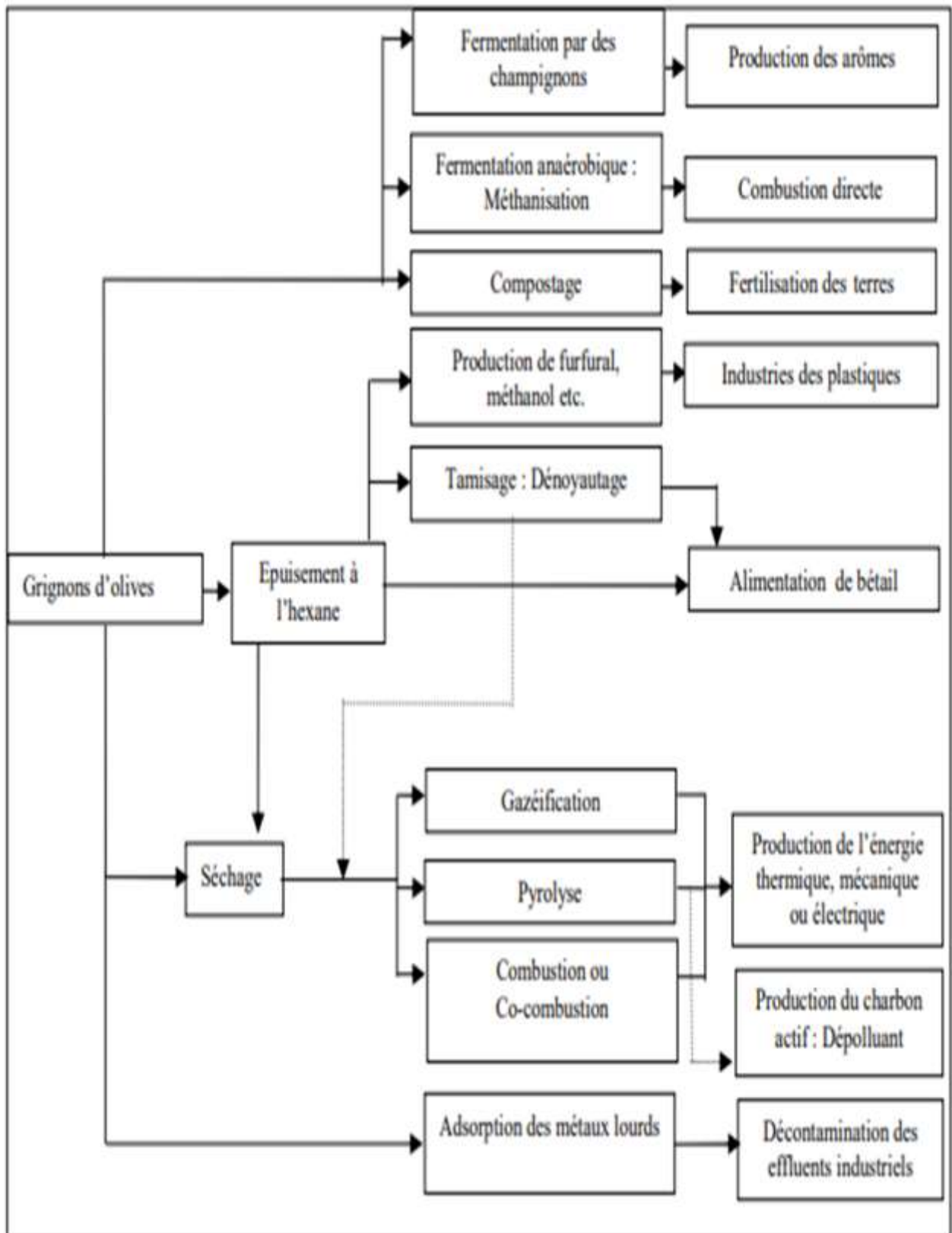


Figure A.I.1. Différentes filières de valorisation des grignons d'olives.

*CHAPITRE II :*  
*COAGULATION-FLOCCULATION*  
*ET LA FILTRATION DE LA*  
*MARGINE*

## II.1. Procède de traitement par coagulation-floculation

Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les rejets, comme les margines, sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration [32].

La coagulation et la floculation sont des traitements qui visent à optimiser l'élimination des particules en suspension par les procédés de décantation et de filtration. Ces traitements favorisent l'agrégation des particules colloïdales en larges et denses agrégats. Ils se déroulent en deux étapes principales à savoir la déstabilisation des particules et la collision des particules déstabilisées pour former des agrégats volumineux [33].

Cela se produit en injectant et en dispersant dans les suspensions, comme les margines, des substances chimiques appelés : coagulants et floculants.

Dans le traitement des margines, les études effectuées par Achak et Al, ont permis d'obtenir des réductions de 41 % et de 75 % en polyphénols, en utilisant respectivement des sulfates d'aluminium et de la chaux comme coagulants. La coagulation par la chaux a donné une réduction de DCO de l'ordre de 38 % tandis qu'avec les sels d'aluminium l'abattement était de 43 % [34].

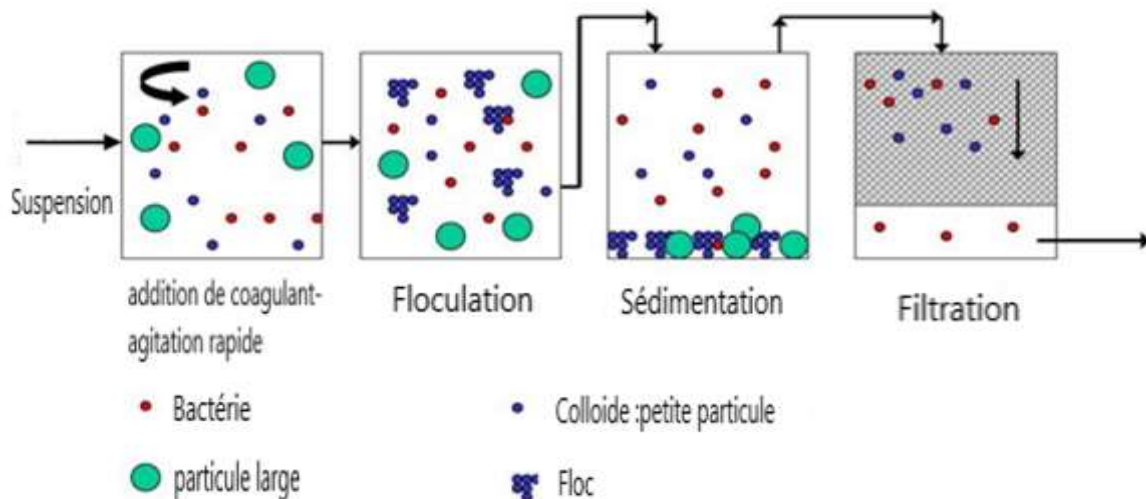
### II.1.1. Mécanisme de la coagulation-floculation

Un processus typique de coagulation-floculation se déroulant en trois phases successives : est donné par la figure A.II.1.

1. Une substance coagulante est ajoutée à la suspension tout en agitant rapidement, ce qui permet à la substance de diffuser rapidement dans tout le volume du liquide. Ce phénomène permet d'augmenter le taux de contact entre les particules colloïdales en suspension et les particules coagulantes.
2. Au bout d'un certain temps, il se produit des réactions de neutralisation de charges entre les particules colloïdales qui ont des charges généralement négatives et les charges positives des particules des coagulants. Cette neutralisation permet d'augmenter des

liaisons entre ces particules. La formation des ponts entre elles conduit à la formation des micro floccs.

- La dernière phase consiste en une agitation douce pour permettre aux micro floccs, déjà formés de s'agglomérer pour former des floccs dont la densité augmente considérablement ce qui leur permet une sédimentation rapide.



**Figure A.II.1. Processus de coagulation, Floculation, sédimentation et de la filtration.**

### II.1.2. Structure des colloïdes

Les particules colloïdales (figure A.II.2) présentes dans l'eau portent des charges négatives situées à leur surface. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Celles-ci sont étroitement collées aux particules colloïdales et forment la couche liée ou de STERN, qui attire à son tour des anions accompagnés d'une faible quantité des cations : c'est la couche diffuse ou de GOUY. Il y a donc formation d'une double couche ionique, l'un accompagnant la particule lors de ces déplacements, l'autre se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard [35].

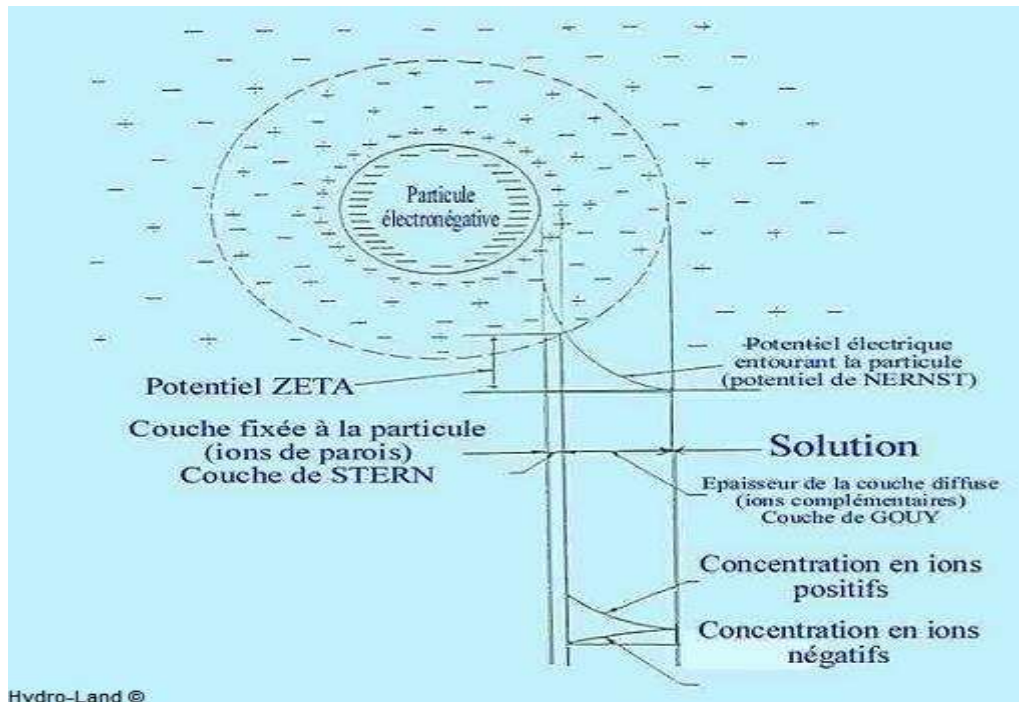


Figure A.II.2. Structure des particules colloïdales.

Il existe entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de NERNST, qui varie en fonction de la distance par rapport à la surface de la particule. Dans la couche liée, le potentiel de NERNST décroît linéairement car les cations constitutifs sont empilés uniformément. En revanche, dans la couche de GOUY, le potentiel électrostatique varie de manière non linéaire, étant donné que la répartition ionique résulte d'un mélange aléatoire de cations et d'anions. La valeur du potentiel à la surface de la couche de NERNST est appelée potentiel zêta. Les particules colloïdales étant chargées négativement, ce potentiel est négatif. Dans les eaux naturelles, sa valeur varie de -30 à -35 mV. Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement [35].

### II.1.3. Potentiel Zêta

Un colloïde se caractérise par deux potentiels :

- ✚ E : potentiel thermodynamique, encore appelé potentiel de Nernst, présent à la surface même du colloïde mais non mesurable par des méthodes simples.
- ✚ Z : Potentiel à la surface de la couche fixe, aussi appelé potentiel électrocinétique ou potentiel Zêta. Ce potentiel reste, comme déjà indiqué, négatif, les charges des ions de la couche fixée ne compensant pas les charges négatives de surface du colloïde. Il régit l'interaction mutuelle des colloïdes et peut être mesuré par électrophorèse ; en effet quand

un colloïde est soumis à un champ électrique, il atteint une vitesse telle qu'un équilibre s'établit entre la force électrique d'attraction vers l'anode et la force de frottement due à la viscosité du milieu.

La relation liant cette vitesse (mobilité électrophorétique) et le potentiel Zêta est de la forme :

$$Z = \frac{k \mu}{\varepsilon} \cdot me$$

me : Mobilité électrophorétique ( $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ),

$\varepsilon$ : Constante diélectrique du milieu

$\mu$  : Viscosité dynamique ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )

k : fonction du diamètre de la particule et de l'épaisseur de la double couche.

On notera que, par définition, des particules ayant le même potentiel électrocinétique Zêta possèdent la même mobilité électrophorétique, indépendamment de leur diamètre [36].

#### II.1.4. Théorie de la double couche

Lorsqu'une particule colloïdale est suspendue dans un milieu polaire qui contient des ions, elle attire électrostatiquement des ions de charge opposée. Il s'ensuit qu'aux abords de la particule chargée, les charges électriques portées par des ions se répartissent en deux couches, comme illustré par la figure (A.II.3) ; diverses théories ont été avancées :

- Théorie de Helmholtz : une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche fixée).

- Théorie de Gouy-Chapman : la couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité est obtenue à plus grande distance (couche diffuse) [37].

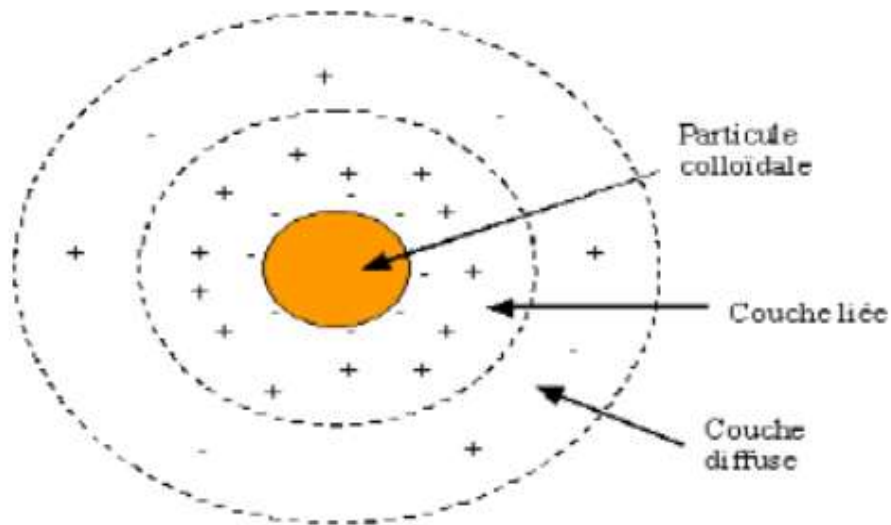


Figure A.II.3. Double couche d'une partie colloïdale.

### II.1.5. Coagulants et floculants

Les réactifs de coagulation et de floculation sont des produits d'origine minérale (sels d'aluminium et de fer) ou organiques (des polymères naturels et des polymères de synthèse). Les polymères minéraux sont beaucoup plus chers que les coagulants minéraux, mais leur dose d'emploi est faible, ce qui peut compenser l'écart de prix.

Les coagulants sont utilisés pour favoriser la coagulation des colloïdes contenus dans l'eau à traiter en neutralisant leurs charges de surface des matières colloïdales. Il doit être non toxique et insoluble dans un milieu de pH neutre. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un floc sont représentés dans la figure A.II.4.

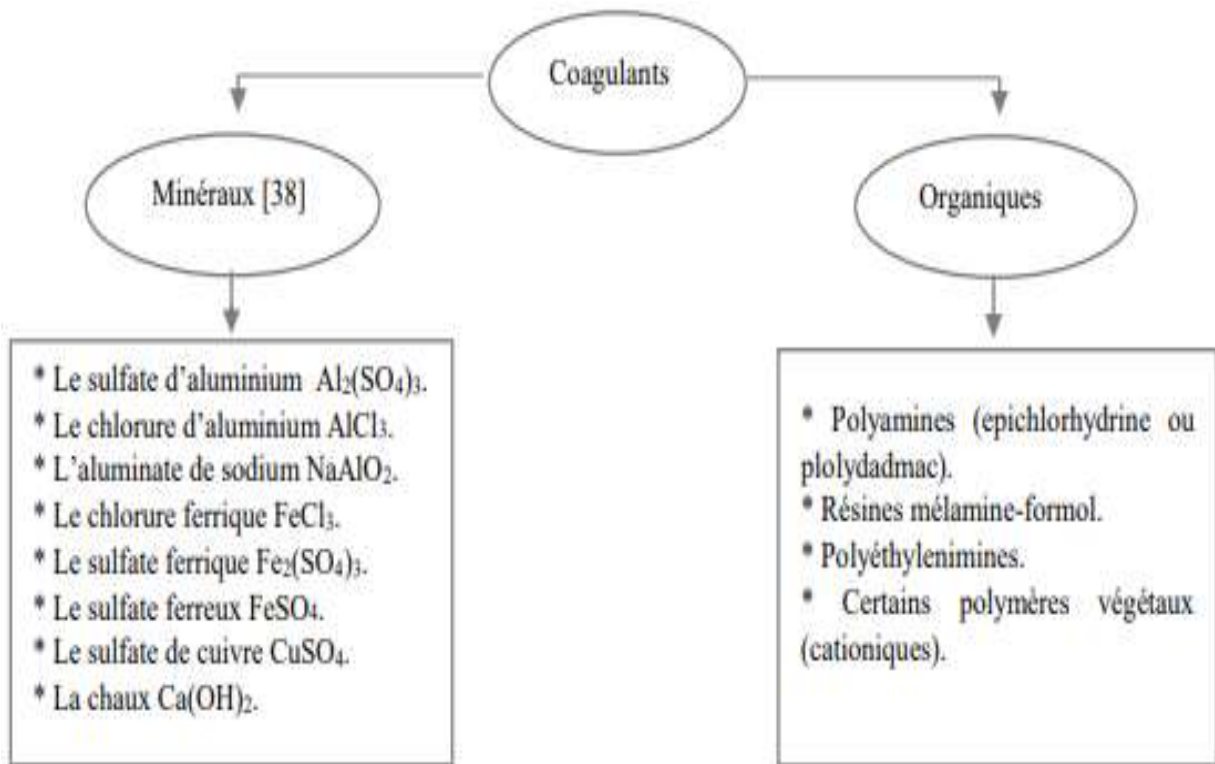


Figure A.II.4. Exemple de substances utilisées comme coagulant.

Les floculants sont des substances qui sert à piéger les particules colloïdales et former des floccs.

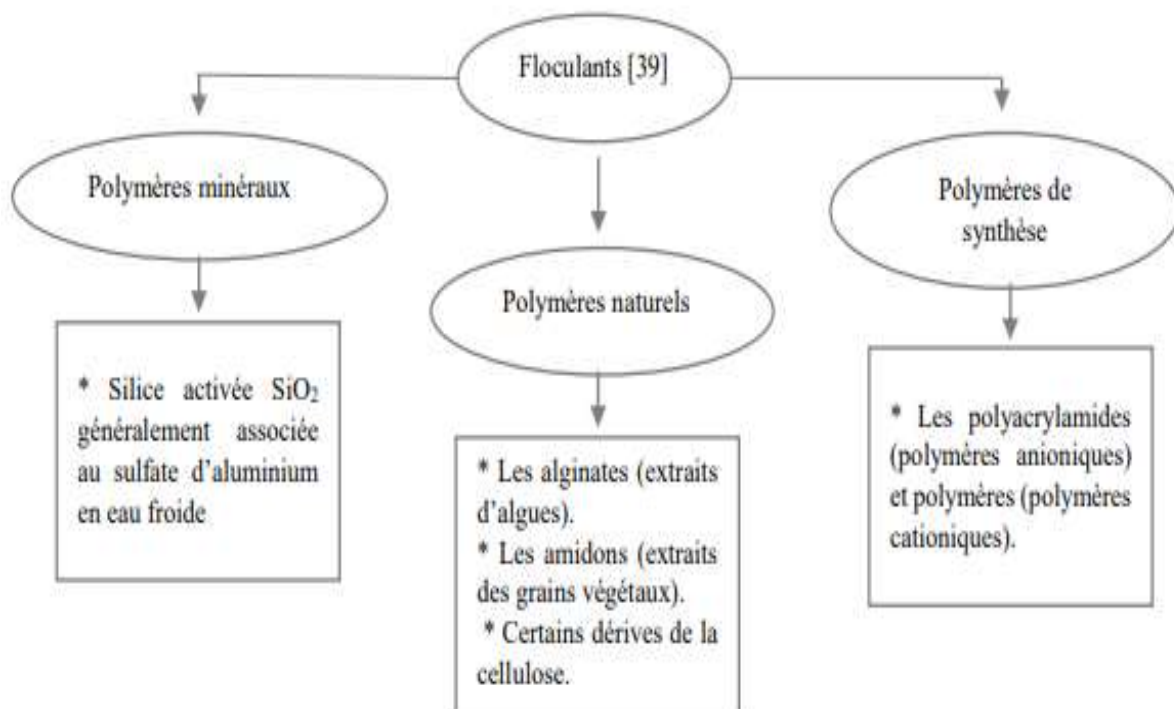


Figure A.II.5. Exemple de substances utilisées comme floculant.

### II.1.6. Facteurs influençant la coagulation-floculation

Dans le but d'optimiser la coagulation-floculation, il faut bien tenir compte de plusieurs variables qui influencent le processus. On peut citer : le pH, la concentration des sels dissouts, la température de l'eau, les caractéristiques de coagulant floculant et aussi la vitesse d'agitation.

## II.2. Filtration

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux. C'est une technique très utilisée que ce soit dans le domaine de l'agro-alimentaire ou de la pharmacie. L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les trous du filtre (porosité). Le liquide ayant subi la filtration se nomme filtrat, et ce que le filtre retient se nomme résidu (aussi communément appelé « gâteaux » ou rétentat).

### II.2.1. Agent de filtration

Selon le type de filtre adopté, on a recouru à divers matériaux filtrants ; on utilise ainsi [32] :

- a) Des tissus de fibre, des toiles métalliques ou des pierres poreuses à interstices très fins. Ces matériaux retiennent les solides en surface ; on les utilise rarement pour traiter des quantités d'eau importantes.
- b) Des granules libres qui n'adhèrent pas les unes aux autres. Ces matériaux sont insolubles et inattaquables par le liquide filtre ou par les solides qui s'y déposent. La filtration a lieu soit en surface, soit en profondeur, selon la grosseur et la cohésion des solides en suspension. Le sable, l'antracite et l'ilménite sont couramment utilisés dans les usines de traitement des eaux.

### II.2.2. Types de filtration

En pratique, il existe deux types de filtration (figure A.II.5) : la filtration sur gâteau, où les particules solides sont déposées sur la surface du filtre pour former un gâteau et la filtration à lit profond (lit granulaire), où la déposition des particules s'effectue à l'intérieur du milieu poreux.

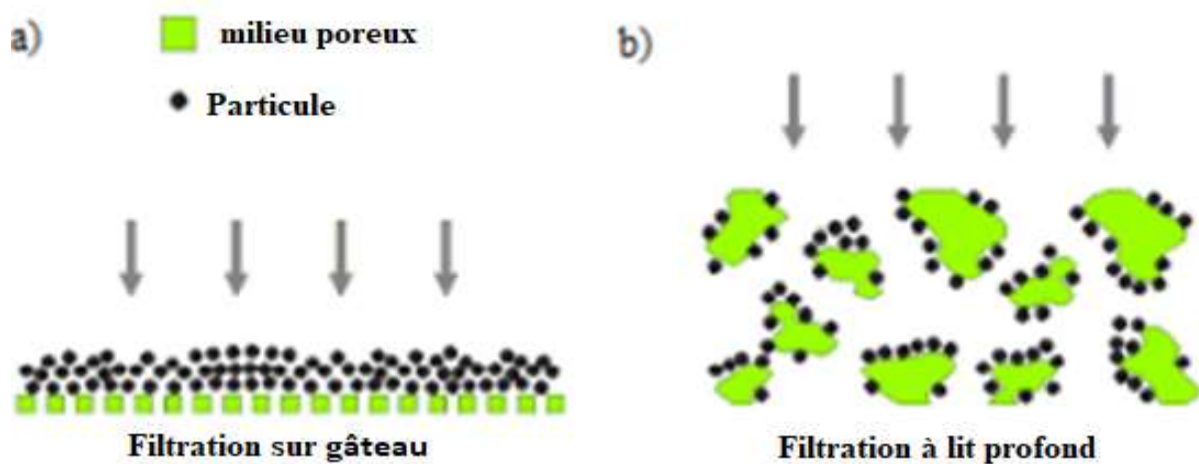


Figure A.II.5. Représentation des types de filtration.

#### a. Filtration sur gâteau

La filtration sur gâteau est largement utilisée dans l'industrie minière. La filtration sur gâteau utilise un milieu filtrant qui possède des pores plus petits que les particules solides. Ainsi, les particules s'accumulent en surface du filtre pour former un gâteau à haute concentration en particules solides. Initialement, les pertes de charge dans le filtre sont plutôt faibles. Par contre, une fois que le gâteau est formé en surface du filtre, celui-ci possède une perte de charge supérieure au milieu filtrant. À ce stade, le filtre ne sert que de support. Le gâteau créé en surface peut être soit compressible ou incompressible. Dans le cas des gâteaux incompressibles, l'arrangement des particules en surface sera toujours sensiblement le même, peu importe la pression appliquée. Pour les gâteaux compressibles, l'arrangement des particules sur le gâteau dépend de la pression appliquée. Selon la pression appliquée pendant la filtration, le gâteau sera plus ou moins dense et possèdera une perméabilité variable.

#### b. Filtration à lit profond

Dans la filtration à lit profond, les particules solides sont captées à l'intérieur du milieu poreux. Les pores du filtre sont donc supérieurs aux particules solides et le milieu filtrant est

généralement plus épais. Ce type de filtration permet de traiter seulement les fluides avec de très faibles concentrations en particules solides. Les pertes de charge varient avec la durée de filtration puisque les pores du filtre se remplissent de particules solides. Le filtre s'obstrue avec le temps et doit être nettoyé ou remplacé.

### **II.2.3. Application à la margine**

La coagulation-floculation est parmi les procédés des traitements physico-chimiques les plus efficaces, les plus simples et les moins coûteux pour le traitement des margines. Cependant, cette technique engendre de grandes quantités de boue qui doit être séparée de la phase liquide traitée.

Ainsi la coagulation-floculation couplée à la filtration rend le traitement plus efficace.

*PARTIE B :*  
*EXPÉRIMENTATION*

*CHAPITRE I:*  
*MÉTHODES*  
*DE CARACTÉRISATIONS*  
*DES MARGINES*

Cette partie est consacrée à la présentation et la description des différents matériaux, des techniques, procédures et conditions opératoires appliquées dans :

- La caractérisation de la margine à traiter.
- Les expériences de traitement de la margine par coagulation-floculation.
- Les expériences de filtration de la margine traitée ou non.
- Les expériences de séparation des composés extractibles du grignon d'olive.

### **I.1. Matières étudiées (sous-produits oléicoles)**

Les sous-produits oléicoles (margine, grignons) utilisés sont collectés en janvier 2021 d'une huilère moderne située dans la région de Djouad-Beni-Douala (Tizi-Ouzou). Ils ont subi des opérations de prétraitement, de traitement et ils sont analysés par différentes techniques.

### **I.2. Prétraitement, traitement et analyse de la margine**

#### **I.2.1. Prétraitements de la margine**

La margine utilisée est de couleur marron foncé. Elle est constituée de trois phases :

- Une phase supérieure huileuse, qu'on sépare par siphonnage à l'aide d'une seringue.
- Une phase aqueuse dense qui constitue la quasi-totalité de l'effluent.
- Une phase inférieure solide qu'on sépare par filtration en utilisant un tissu.

La margine prétraitée est conservée à l'abri de la lumière et de la chaleur, puis caractérisée par différentes techniques d'analyse décrit ci-dessous.

### I.3. Méthodes de caractérisation de la margine

#### I.3.1. Méthodes physico-chimiques

La caractérisation physico-chimique de la margines est basée sur l'étude des paramètres suivants :

##### a) Mesure de pH–Dosage volumétrique des acides

Les mesure de pH sont fait en plongeant l'électrode de mesure de pH-mètre (HANNA PH211) dans un échantillon de 20 à 30 ml de margine.

Le dosage volumétrique permet de déterminer le nombre d'équivalents grammes en cations  $H_3O^+$  libérés dans un litre de margine (normalité).

La procédure consiste à titrer un échantillon de 40 ml de la margine prétraitée par une solution de soude (0,1 N) sous agitation magnétique et relever les valeurs de pH au cours du titrage.

La normalité de la margine est donnée par l'équation suivante :

$$N_m \cdot V_m = N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \text{ (au point d'équivalent)}$$

$$N_m = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_m}$$

Où :  $N_m$  est le nombre d'équivalents grammes de  $H_3O^+$  par litre de margine,  $N_{NaOH}$  est la normalité de la soude (0,1 N),  $V_{NaOH}$  est le volume de la soude (en ml) versée pour neutraliser les acides de la margine et  $V_m$  est le volume de la margine (40 ml).

##### b) Densité

La densité de la margine a été déterminé par un pycnomètre. Le principe de la mesure est basé sur les pesées du pycnomètre vide ( $m_p$ ) et du pycnomètre rempli avec de la margine ( $m_m$ ).

La densité de la margine est le rapport de la masse volumique de la margine par rapport à celle de l'eau à la température ambiante. Elle est déterminée par la relation suivante :

$$d_m = \frac{\rho_m}{\rho_{eau}} = \frac{\frac{m_m}{V_m}}{\rho_{eau}}$$

Où :  $\rho_m$  est la masse volumique de la margine,  $\rho_{\text{eau}}$  est la masse volumique de l'eau à température ambiante,  $m_m$  est la masse de la margine (en g) et  $V_m$  est le volume de la margine (ml).

La masse volumique de l'eau est prise à 4 °C ( $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/ml}$ ). Les mesures concernant la masse volumique de la margine sont prise à 23 °C.

### c) Conductivité électrique

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique.

La conductivité électrique de la margine a été mesurée à l'aide d'un conductimètre de type Cond 1970i, elle est exprimée en  $\text{ms.cm}^{-1}$ .

La mesure de la conductivité est effectuée en plongeant la sonde du conductimètre dans un bécher contenant 20 à 30 ml de margine.

### d) Turbidité

La turbidité désigne la teneur d'un fluide en matières qui le troublent, elle est généralement causée par des matières en suspension et des particules colloïdales qui absorbent, diffusent ou réfléchissent la lumière.

La turbidité de la margine a été déterminé à l'aide d'un turbidimètre EUTECH INSTRUMENTS Turbidimètre TN-100.

### e) Teneur en eau ( $T_E$ )

L'humidité ou encore teneur en eau ( $T_E$ ) d'un échantillon est le rapport entre la masse d'eau contenue dans l'échantillon et sa masse initiale.

Pour déterminer cette teneur dans les margines, une quantité de 10 ml de cette solution est soumise à une dessiccation à l'étuve (105 °C) jusqu'à obtention d'une masse constante. Cette teneur est déterminée comme suit :

$$T_E \text{ (g/l)} = 1000 \cdot \frac{m_1 - m_2}{V}$$

$$T_E \text{ (%) } = 100 \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0}$$

Où :  $m_0$  est la masse de creuset à vide,  $m_1$  est la masse de creuset contenant 10 ml de margine avant séchage,  $m_2$  est la masse de creuset contenant la margine après séchage,  $m_1 - m_2$  est la masse de l'eau dans la margine et  $(m_1 - m_0)$  représente la masse de la margine ( $V=10$  ml).

**f) Teneur en matière sèche ( $T_{MS}$ )**

La détermination de la teneur en matière sèche ( $T_{MS}$ ) des margines consiste à évaporer un échantillon de 10 ml dans un creuset en porcelaine à une température de 105 °C jusqu'à obtention d'un poids constant. Cette teneur est calculée par les relations suivantes :

$$T_{MS} \text{ (g/l)} = 1000 \cdot \frac{m_2 - m_0}{V} \qquad T_{MS} \text{ (\%)} = 100 \cdot \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Où :  $m_0$  est la masse de creuset à vide,  $m_1$  est la masse de creuset contenant 10 ml de margine avant séchage,  $m_2$  est la masse de creuset contenant la margine après séchage,  $m_2 - m_0$  est la masse de la matière sèche de la margine et  $(m_1 - m_0)$  représente le volume de la margine (10 ml).

**g) Teneur en cendre ( $T_C$ )**

La matière sèche des margines (MS) précédemment préparée a été incinérée à 600 °C pendant 4 heures dans un four à moufle. La teneur en cendres ( $T_C$ ) est donnée par les relations suivantes :

$$T_C \text{ (g/l)} = 1000 \cdot \frac{m_3 - m_0}{V} \qquad T_C \text{ (\%)} = 100 \cdot \frac{m_3 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Où :  $m_0$  est la masse de creuset à vide,  $m_1$  est la masse de creuset contenant 10 ml de margine avant séchage,  $m_3$  est la masse de creuset contenant la matière sèche calcinée (cendre),  $m_3 - m_0$  est la masse de la cendre et  $m_1 - m_0$  représente la masse de la margine ( $V=10$  ml).

**h) Teneur en matière volatile ( $T_{MV}$ )**

La teneur en matière volatile ( $T_{MV}$ ) est déterminée en faisant la différence entre la teneur en matière sèche ( $T_{MS}$ ) obtenue par évaporation à 105 °C et celle en résidus de cendres ( $T_C$ ) issus de la calcination à 600 °C pendant 4 heures.

$$T_{MV} = T_{MS} - T_C$$

**i) Teneur en matière en suspension ( $T_{MES}$ )**

La  $T_{MES}$  est déterminée par centrifugation d'un volume de 40 ml de margine à 4000 tours/mn pendant 20 minutes. Le culot obtenu est séparé puis mis dans une coupelle en porcelaine préalablement pesée puis séchée à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. La différence entre le poids de l'échantillon séché et celui de la coupelle détermine le taux de MES. Il est exprimé en g/l. Cette teneur est déterminée comme suit :

$$T_{MES}(g/l) = 1000 \cdot \frac{m - m'}{V}$$

Où :  $m$  est la masse de l'échantillon après séchage et  $m'$  représente la masse de la coupelle vide.

**j) Teneur en matière organique ( $T_{org}$ )**

La procédure appliquée pour estimer la  $T_{org}$  dissoute dans la margine, consiste à extraire la fraction organique de la margine en mettant en contact sous agitation pendant 5 min dans une ampoule à décanter un volume de 20 ml de margine avec 10 ml de diethyl éther. Après décantation (24 h), la phase supérieure de diethyl éther, contenant la fraction organique, est séparée.

La phase inférieure (margine appauvrie) est mise encore en contact de diethyl éther. La phase de diethyl éther est enfin soumise à une distillation simple pour évaporer le diethyl éther et récupérer le résidu, constitué de la phase organique. La teneur en matière organique est calculée par la relation :

$$T_{org}(g/l) = 1000 \cdot \frac{m_{org}}{V}$$

Où :  $m_{org}$  est la masse (en g) de la matière organique recueillie après la distillation de diethyl éther et  $V$  représente le volume (en ml) de la margine mis en contact de diethyl éther au cours de l'extraction.

### II.3.2. Méthodes spectroscopiques

#### a) Spectroscopie Infrarouge

Les analyses par spectroscopie infrarouge sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU modèle IRAffinity-1S fonctionnant dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le cas de la margine, la procédure consiste à chauffer un échantillon de margine dans une étuve à une température de 105 °C pendant 24 heures. La matière sèche obtenue est broyée pour obtenir une poudre qu'on analyse par spectroscopie infrarouge.

En ce qui concerne le grignon d'olive, l'analyse est effectuée après broyage du grignon pour obtenir une poudre très fine, le lavage à l'eau et en fin le séchage pendant 24 h à 105 °C.

#### b) Spectroscopie UV-Visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre SHIMADZU modèle 1601, piloté par un ordinateur et fonctionnant dans un domaine de longueur d'onde allant de 190 à 900 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique, sont utilisées dans l'ensemble des analyses effectuées dans ce travail.

#### c) Dosage spectroscopique des composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques dans la margine a été effectué par spectroscopie UV-Visible, en suivant la méthode colorimétrique de BOX [40], qui utilise le réactif de Folin-Ciocalteu.

Le réactif de Folin-Ciocalteu, de couleur jaune, est constitué d'un mélange d'acides phosphomolybdique ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) et phosphotungstique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) qui sont réduits lors de l'oxydation des composés phénoliques dans un milieu alcalin, en un mélange bleu d'oxyde de tungstène ( $\text{W}_8\text{O}_{23}$ ) et de molybdène ( $\text{Mo}_{28}\text{O}_{23}$ ). L'intensité de la coloration bleue est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans la margine.

La concentration en composés phénoliques a été déterminée sur 0.5 ml d'échantillon dilué dans 10 ml d'eau distillée, auquel sont ajoutés 0.5 ml du réactif de Folin. Après trois minutes, on additionne à ce mélange 1 ml d'une solution de carbonate de sodium saturée ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Les solutions obtenues sont ensuite laissées pendant une heure à l'abri de la lumière jusqu'à

l'apparition d'une coloration bleue. Leurs absorbances sont mesurées par spectroscopie UV-Visible à environ 750 nm.

Pour doser le blanc, le même protocole est utilisé en ajoutant 0,5 ml d'eau distillée à la place de l'échantillon.

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

Ainsi une solution mère standard de l'acide gallique est préparée en dissolvant 0,2 g de cet acide dans 500 ml d'eau distillée. Dans des fioles jaugées, à partir de la solution mère initiale, on prépare plusieurs solutions diluées de concentration 0,05; 0,1; 0,12; 0,15 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,3 (g/l).

Pour doser les solutions d'acides gallique on utilise le même protocole que celui de dosage de la margine.

Les valeurs des absorbances en fonction de la concentration nous permettent d'établir la courbe d'étalonnage ci-après :

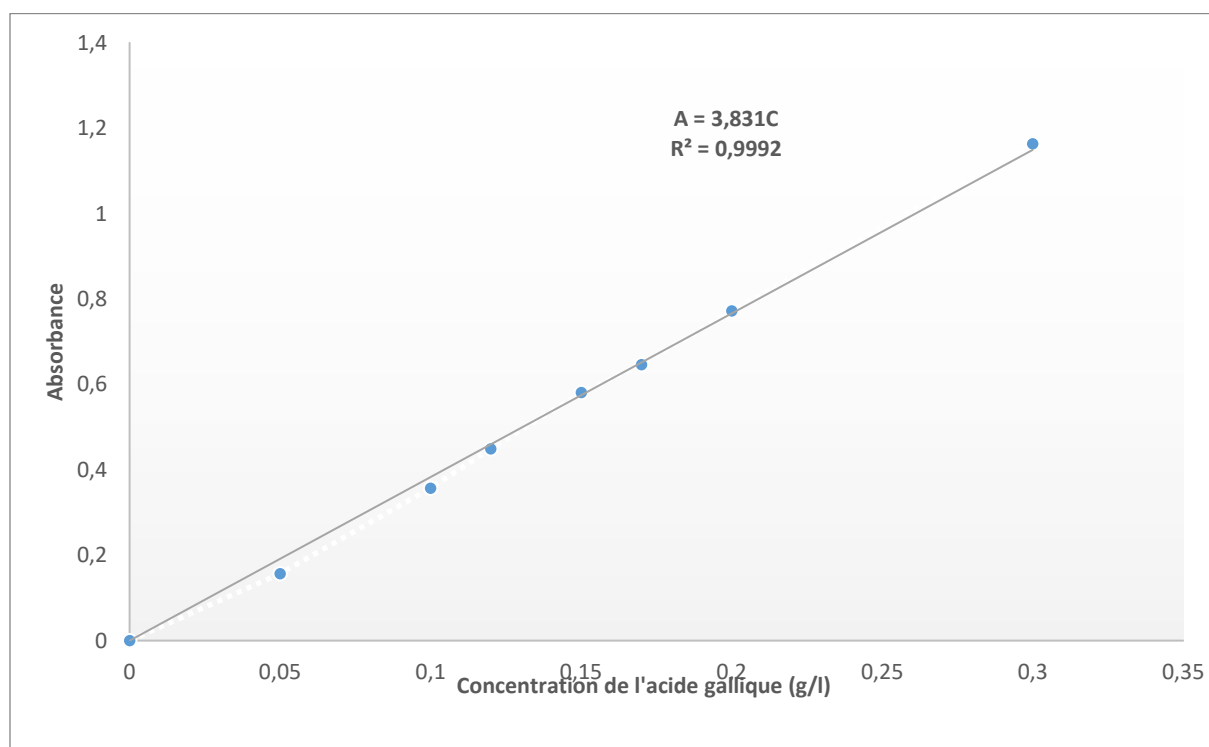


Figure B.I.1. Droite d'étalonnage des composés phénoliques.

L'équation de la droite va servir dans la suite de ce travail pour calculer les concentration inconnues (C) en composés phénoliques dans les échantillons de margine analysées ou autres effluents.

$$A = 3,831 C_p$$

$$C_p = \frac{A}{3,831}$$

Où :  $C_p$  est la concentration des composés phénoliques en g/l dans les solutions analysées,  $A$  est l'absorbance correspondant.

La concentration dans la margine est déterminée en tenant compte de la dilution effectuée pour obtenir la solution analysée.

*CHAPITRE II :*  
*TRAITEMENT DES MARGINES*  
*PAR COAGULATION-*  
*FLOCCULATION ET PAR*  
*FILTRATION*

## II.1. Traitement de la margine par coagulation-floculation

La procédure consiste à introduire à température ambiante le coagulant dans un bécher contenant 50 ml (ou 100 ml) de margine à traiter sous agitation pendant 3 min par un agitateur à pales avec une vitesse très rapide (130 tr/min) permettant ainsi d'assurer une très bonne déstabilisation des particules de la solution colloïdales. L'agitation rapide est suivie d'une agitation lente (30 tr/min) pendant 3 min dans le but de favoriser la mise en contact des particules contiguës et éviter de briser les floccs formés.

Les expériences de coagulation-floculation ont été effectuées en utilisant de la chaux (hydroxyde de calcium, avec une pureté de 96 % et une masse molaire de 74,09 g/mol) seule, en présence de chlorure de sodium (NaCl à 99,5 %) et en présence de la poudre des grignons d'olive traitée ou non.

### \* Expériences de coagulation-floculation en utilisant la chaux

Les conditions opératoires appliquées dans les essais de coagulation-floculation en présence de la chaux seule sont mentionnées dans le tableau suivant :

**Tableau B.II.1. Conditions opératoires de la coagulation-floculation par la chaux.**

N° de l'essai	1	2	3
Masse de la chaux (g)	1,05	1,05	1,05
Teneur de la chaux dans 50 ml de margine (g/l)	21	21	21
Température de la margine (°C)	17,4	19,9	16,4
pH de la margine	4,64	4,64	4,64

**\* Expérience de coagulation-floculation par la chaux en présence de chlorure de sodium**

Les conditions opératoires appliquées dans les essais de coagulation-floculation par la chaux en ajoutant 5 g de chlorure de sodium (99,5 %) au mélange de la margine (50 ml) et la chaux (1,05 g) sont mentionnées dans le tableau suivant :

**Tableau B.II.2. Conditions opératoires de la coagulation-floculation par la chaux en présence de NaCl.**

N° de l'essai	1	2	3
Teneur de la chaux dans la margine (g/l)	21	21	21
Teneur de NaCl dans la margine (g/l)	100	100	100
Température de la margine (°C)	17,5	19,9	16,4
pH de la margine	4,64	4,64	4,64

**\* Expérience de coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre de grignon d'olive traitée ou non**

Ces essais ont été effectués selon la même procédure décrite précédemment dans le paragraphe II.3, en ajoutant 1,05 g de poudre de grignon d'olive traitée ou non au mélange de la margine (50 ml) et de la chaux (1,05 g).

**Tableau B.II.3. Conditions opératoires de la coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre de grignon traitée ou non.**

Nature de la poudre utilisée	Poudre de grignon non traitée	Poudre de grignon traitée par chauffage a reflux		Poudre de grignon traitée par la chaux à chaux
		2	3	
N° d'essais	1	2	3	4
Teneur de la chaux dans la margine (g/l)	21	21	21	21
Teneur de la poudre de grignon dans la margine (g/l)	21	21	21	21
Température de la margine (°C)	18,7	16,4	19,6	18,4
pH de la margine	4,64	4,64	4,64	4,64

## II.2. Filtration

Les expériences de filtration sont effectuées sur des échantillons de margines non traitées et sur celles traitées par coagulation-floculation en utilisant différents agents de filtration.

La procédure consiste à faire passer 100 ml de margine traitée ou non par coagulation-floculation (en utilisant la chaux) à travers un filtre qui contient des couches des grignons d'olive et une couche d'éponge, une couche d'éponge seule ou du papier filtre (porosité  $\approx 6 \mu m$ ).

### \* Expérience 1 : Filtration par l'éponge et les grignons d'olive

Après traitement de la margine par coagulation-floculation en utilisant la chaux, une filtration est effectuée avec un lit de grignon et une couche d'éponge. Le filtre utilisé est représenté dans la figure qui suit.

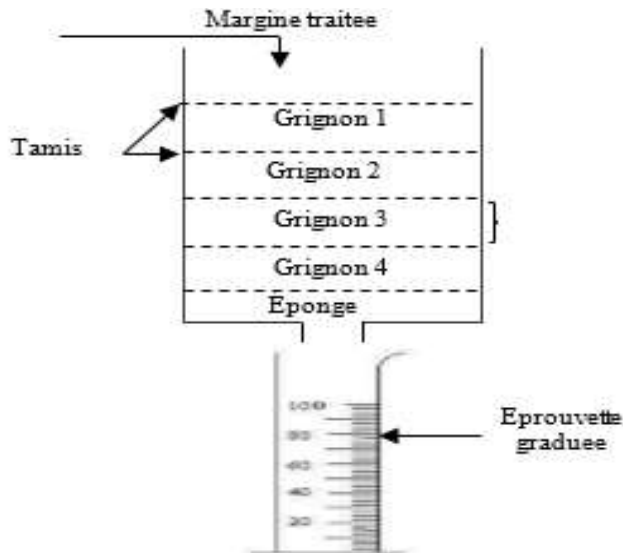


Figure B.II.1. Filtration par un lit de grignon d'olive et d'éponge.

Tableau B.II.4. La masse des différentes couches de lit de filtration.

La nature de la couche	La masse de la couche en g (1 <sup>er</sup> Essais)	La masse de la couche en g (2 <sup>eme</sup> Essais)
Eponge	0,30	0,37
Grignon 4 ( $\varnothing \approx 1\text{mm}$ )	5,99	5,12
Grignon 3 ( $\varnothing \approx 2\text{mm}$ )	11,90	11,77
Grignon 2 ( $\varnothing \approx 3\text{mm}$ )	10,51	10,31
Grignon 1 ( $\varnothing \approx 4\text{mm}$ )	9	9

#### \* Expérience 2 : Filtration par l'éponge

Dans cette expérience on filtre 3 échantillons de margine (100 ml) traitées par coagulation-floculation sur un filtre qui contient que l'éponge seule ( $m = 0,37$  g).

#### \* Expérience 3 : Filtration par papier filtre

Dans cette expérience on filtre un échantillon de margine traitée par coagulation-floculation ou non sur un filtre qui contient que de papier filtre (Double Rings QUALITATIVE Medium) avec une rétention moyenne (porosité  $\approx 6 \mu\text{m}$ ).

*CHAPITRE III :*  
*TESTE DE TRAITEMENT DES*  
*GRIGNONS D'OLIVES*

Cette partie consiste à séparer les constituants de grignon d'olive. Notamment séparation de la lignine des autres constituants de grignons d'olive (la cellulose et l'hémicellulose).

La lignine peut être séparé par la phase alcaline. Dans cette étude on utilise une solution de chaux.

### **III.1. Traitement à l'eau par chauffage à reflux**

La poudre de grignon traitée par chauffage à reflux, on l'obtient en appliquant les étapes suivantes :

- Mettre 5 g de poudre de grignon non traitée dans un ballon à fond plat, ajouter 20 ml d'eau distillée et mettre le ballon dans un montage de chauffage à reflux à une température de 100 °C ;
- Après une heure de chauffage, verser le mélange dans une éprouvette et rincer le ballon en ajoutant 15 ml d'eau distillée pour récupérer toute la poudre ;
- Laisser le mélange se décanter bien, puis séparer la poudre de l'eau et analyser la concentration des composés phénoliques contenant dans l'eau de lavage ;
- Refaire l'expérience 10 fois jusqu'à obtention d'eau de lavage avec une concentration des composés phénoliques inférieure à 0,039 g/l ( $Abs < 0,15$ ). Ces échantillons de grignons traités à l'eau chaud, sont utilisés dans les expériences de coagulation-floculation.

La phase aqueuse recueillie et soumise à une évaporation dans une étuve à 105 °C pour obtenir une matière sèche qu'on analyse par spectroscopie infrarouge et UV-Visible.

### **III.2. Traitement par la chaux à chaud**

La poudre de grignon traitée par la chaux à chaud est obtenu par les étapes suivantes :

- Mettre 5 g de poudre de grignon d'olive dans un ballon, ajouter 1l d'eau distillée et 2 g de la chaux ;
- Placer le ballon dans un montage de chauffage à reflux à une température de 100 °C pendant une heure. Après on laisse le mélange sédimenter pour séparer la poudre de grignon de l'eau ;

- Mettre la poudre humide en contact de 50 ml d'eau distillée pendant quelques minutes, puis filtrer la poudre en utilisant le papier filtre. Refaire l'expérience 3 fois.

### **III.3. Traitement par la chaux à froid**

- Prendre la poudre de grignon traitée par la chaux à chaud dans un bécher ;
- Ajouter 1,05 g de la chaux et 50 ml d'eau distillée et mettre le mélange sous agitation pendant 15 min à température ambiante.
- Filtrer la poudre en utilisant un papier filtre et la rincer avec 50 ml d'eau distillée.

*PARTIE C :*  
*RÉSULTATS ET DISCUSSION*

*CHAPITRE I :*  
*CARACTERISATION DE LA*  
*MARGINE*

## I. 1. Caractérisations

### I.1.1. Caractérisations physico-chimiques des margines

Les caractéristiques physico-chimiques des margines utilisées dans notre étude, sont données dans le tableau suivant.

**Tableau C.I. 1. Caractéristiques physico-chimiques des margines.**

Paramètres	Valeurs
Ph	4,64
Densité	1,0139
Conductivité électrique (ms/cm)	3,16
Turbidité (NTU)	178,5
Teneur en eau (humidité) (g/l)	983,55
Teneur en matière sèche (g/l)	17,95
Teneur en matière volatile (g/l)	15,45
Teneur en cendre (g/l)	2,5
Teneur en matière en suspension(g/l)	1,81
Teneur en matière organique (g/l)	4,64
Teneur en composés phénoliques (g/l)	1,5

D'après les résultats des caractéristiques physico-chimique de la margine données dans le tableau (C.I.1), on peut faire les remarques suivantes :

L'eau de végétation possède un pH acide (4,64). Cette valeur est comparable avec celle de la littérature (3-5) [10]. L'acidité de la margine est expliquée par la présence des acides organiques (composés phénoliques et acides gras libres) dans la margine.

La densité de la margine est très proche de celle de l'eau, cela est due à la forte teneur de la margine en eau (83 à 88 %) [8]. La margine est caractérisée aussi par une conductivité électrique élevée par rapporta celle de l'eau, qui peut s'expliquer par l'ajout de sels lors de la conservation des olives jusqu'à trituration et la richesse des olives par des minéraux.

Ce rejet a une turbidité élevée (178,5 NTU), cette dernière est expliquée par la présence des substances colloïdales dans notre margine.

L'ajout de l'eau lors de processus d'extraction de l'huile d'olive et la richesse des olives en eaux, expliquent la forte teneur de la margine en eau (98,36 %).

Les teneurs en matières sèches, volatiles et cendre sont respectivement 17,95 g/l ; 15,45 g/l et 2,5 g/l. La teneur en matières volatiles représente 86 % de la matière sèche, ce qui montre la prédominance de la nature organique dans ces margines.

Cette margine représente une teneur en matière en suspension de 1,81 g/l. La valeur est assez différente de celle citée dans un autre travail (5,341 g/l) [22]. Cette valeur est liée à la composition de la margine mais aussi aux conditions de la centrifugation qui peuvent être la cause d'une faible séparation des matières en suspensions.

La teneur en matières organiques solubles dans la margine est de 4,64 g/l, valeur inférieure à celle la valeur de la teneur en matière volatile, car cette dernière est liée aussi à la phase solide de la suspension, constituée de la pulpe d'olives et du grignon présent en grande partie constitués des matières organique. Par ailleurs, le diéthyl éther n'a pas pu extraire, probablement la totalité de la matière organique dissoute dans la margine.

Ce rejet est aussi caractérisé par la présence des composés phénoliques (1,5 g/l) intéressants pour la santé mais nuisible à l'environnement.

### I.1.2. Dosage volumétrique de la margine par la soude

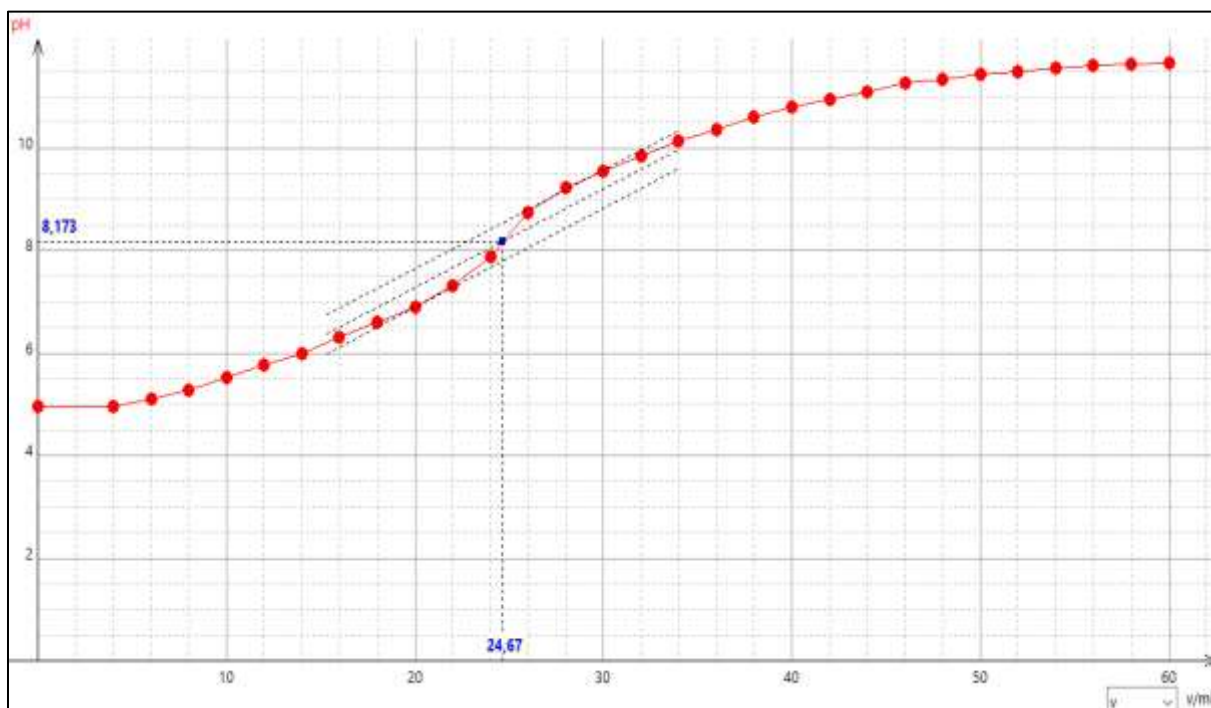


Figure C.I.1. Courbe de titrage de la margine par la soude à 0,1 N.

Cette courbe représente la variation de pH de la margine en fonction de volume de NaOH ajouté.

En appliquant la méthode des tangentes parallèles on détermine le nombre d'équivalents d'acide par litre de margine.

$$N_m \cdot V_m = N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \text{ (au point d'équivalent)}$$

$$N_m = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_m}$$

$$N_m = \frac{0,1 \cdot 24}{40}$$

$$N_m = 0,06 \text{ eq.g/L}$$

La présence d'équivalents d'acide dans la margine explique l'acidité de cette dernière (pH=4,64).

## I.1.2. Caractérisations spectroscopiques

### 1) Caractérisation par spectroscopie infrarouge des margines

Le spectre infrarouge de la matière sèche de la margine est représenté dans la figure suivante.

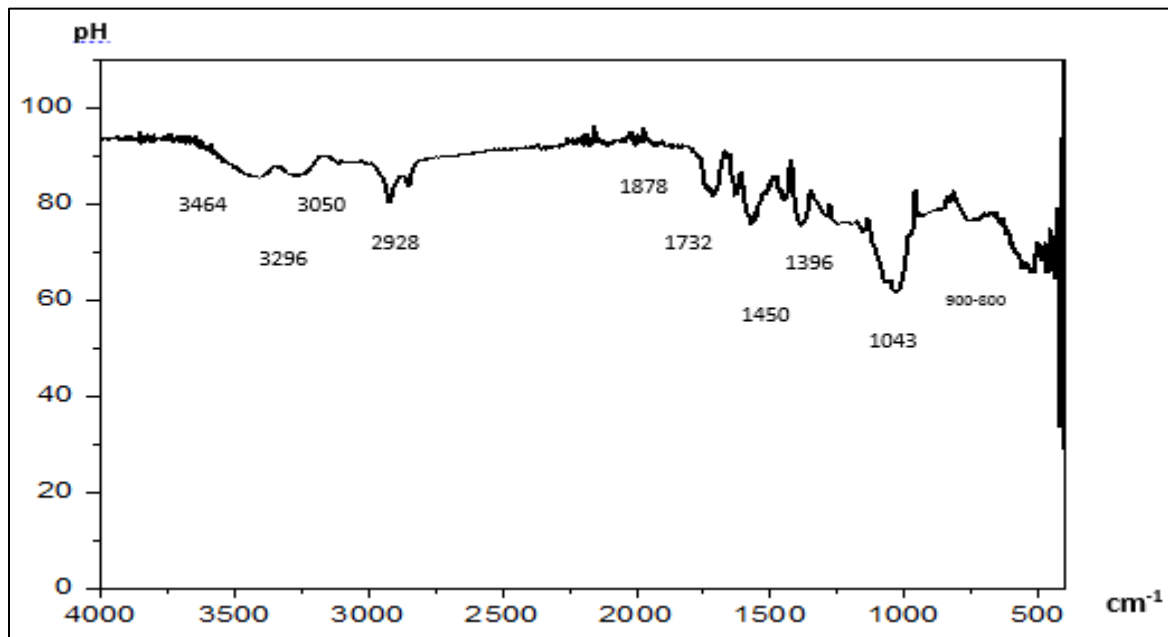


Figure C.I.2. Spectre infrarouge de la matière sèche de la margine.

L'analyse du spectre de la margine mère séchée fait apparaître les bandes d'absorption IR mentionnées dans la figure (C.I.2) et dans le tableau suivant.

**Tableau C.I.2. Bandes caractéristiques de la margine [41].**

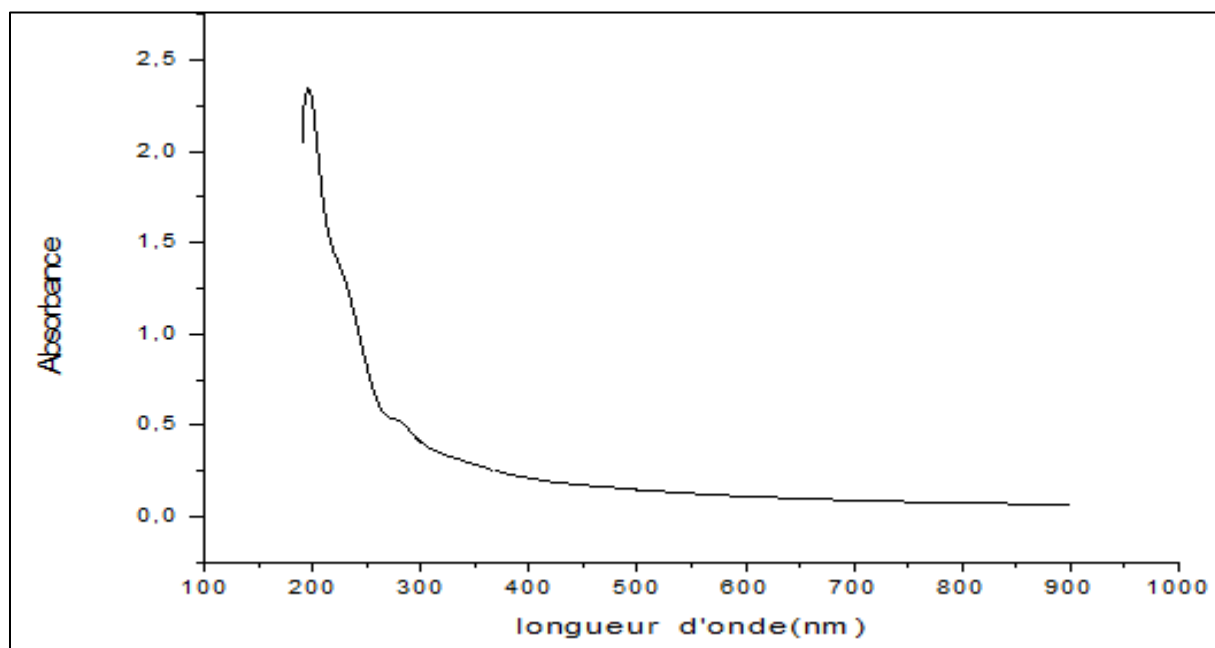
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Types de transitions
≈ 3464	al. O-H des composés phénolique et H <sub>2</sub> O
≈ 3296	al. O-H des acides organiques, phénoliques, al N-H et NH <sub>2</sub>
≈ 3050	al. =C-H des aromatiques.
≈ 2928	al. C-H des chaînes hydrocarbonés.
≈ 1732	al. C=O des composés carbonylés (acides phénoliques, ...).
≈ 1878-1600	al. C=C des aromatiques et déf dans le plan N-H et -NH <sub>2</sub>
≈ 1450	déf. dans le plan CH <sub>2</sub>
≈ 1396	déf. dans le plan CH <sub>3</sub>
≈ 1043	al. C-O-C.
≈ 800-900	déf. hors plan =C-H des aromatiques .
≈ 700-600	déf. hors plan O-H des composés phénoliques, déf. hors plan de NH <sub>2</sub> et NH

al : allongement, déf : déformation.

Le spectre de la matière sèche montre bien l'ensemble des bandes de vibration des liaisons caractérisant les constituants de la margine, notamment : les composés aromatiques dont les composés phénoliques, les acides organiques et probablement les composés azotés (aminés et autre) ainsi que divers autres composés organiques.

## 2) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible de la margine diluée 200 fois est représenté dans la figure C.I.3.



**Figure C.I.3. Spectre UV-Visible de la margine diluée 200 fois.**

Le spectre UV-Visible de la margine diluée présente une bande à la longueur d'onde de 195 nm relative à la transition  $n \rightarrow \sigma^*$  qui se rencontrent dans les composés présentant des hétéroatomes (O, N, S, X...), comme dans les composés phénoliques, les amines ...etc.

Deux épaulements sont visibles aussi vers 229 nm et vers 283 nm, relative aux transitions  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  la plus connue de ces transitions est celle qui correspond aux groupements carbonyle C=O qu'on retrouve dans divers composés aromatiques aliphatiques possédant des hétéroatomes et des insaturations ; on cite les acides phénoliques et les composés phénoliques de manière générale.

Le spectre de la margine dans le domaine de l'ultraviolet est comparable à celui de l'acide gallique pur.

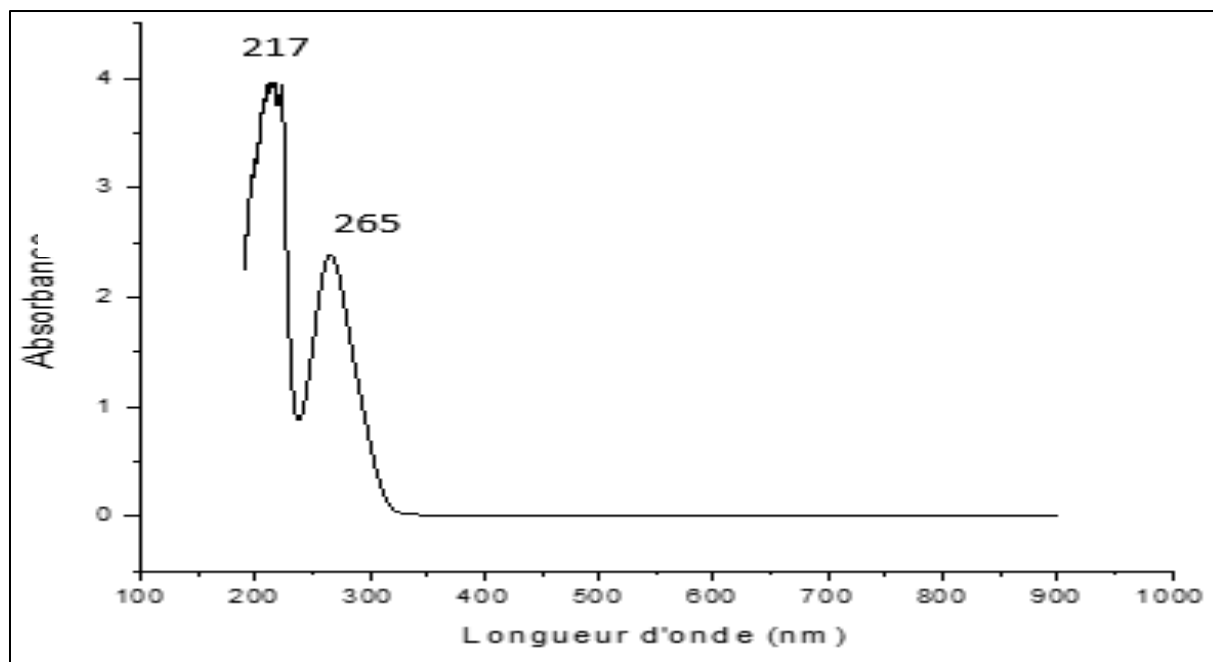
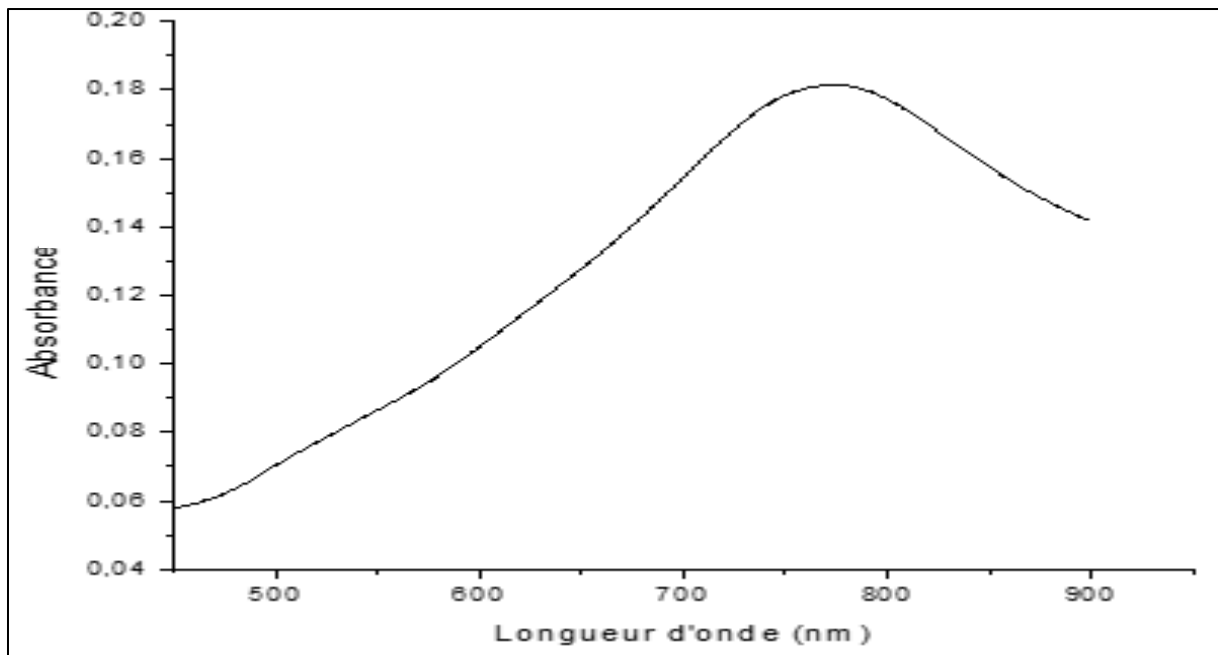


Figure C.I.4. Spectre UV-Visible de l'acide gallique.

Il présente deux bandes d'absorption intense autour de 217 nm et 265 nm, relative aux transitions  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  respectivement. Le déplacement du domaine d'absorption dans l'acide gallique par rapport à la margine est dû au fait que celle-ci est constituée d'un mélange de composés phénoliques et d'autres produits qui absorbent dans l'ultraviolet.

Les composés phénoliques, dont l'acide gallique, ne présentent pas de bandes d'absorption dans le domaine du visible. Cependant, le traitement de ces composés par le réactif de Folin permet de former dans la margine des composés qui absorbent aux environs de 750 nm.

Le spectre de la margine après traitement par le réactif de Folin est représenté dans la figure suivante.



**Figure C.I.5. Spectre UV-Visible des solutions d'acide gallique et de margine traitées par le réactif de Folin.**

Cela permet de doser indirectement les composés phénoliques dans différentes solutions aqueuses.

*CHAPITRE II :*  
*RÉSULTATS DE TRAITEMENT DES*  
*MARGINES PAR COACULATION-*  
*FLOCCULATION ET PAR FILTRATION*

## II.1. Traitement de la margine par coagulation-floculation

Les expériences de la coagulation-floculation ont été réalisées sur des échantillons de margine mère prétraités en utilisant essentiellement de la chaux seule  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , connue pour son action de coagulation [32]. D'autres expériences ont été réalisées avec la chaux en présence de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) ou en présence de la poudre de grignon d'olive traitée ou non.

Les essais de la coagulation-floculation sont réalisés à une température ambiante ( $T \approx 18^\circ\text{C}$ ) selon la procédure décrite dans le paragraphe (B.II 1).

Au cours des expériences, on a constaté pour l'ensemble des essais que la décantation est lente. Après une heure, on commence à remarquer la formation de deux phases : une phase supérieure liquide (surnageant) de couleur marron clair, et une phase inférieure qui apparaît sous forme d'une suspension dense (boue) de couleur marron foncé.

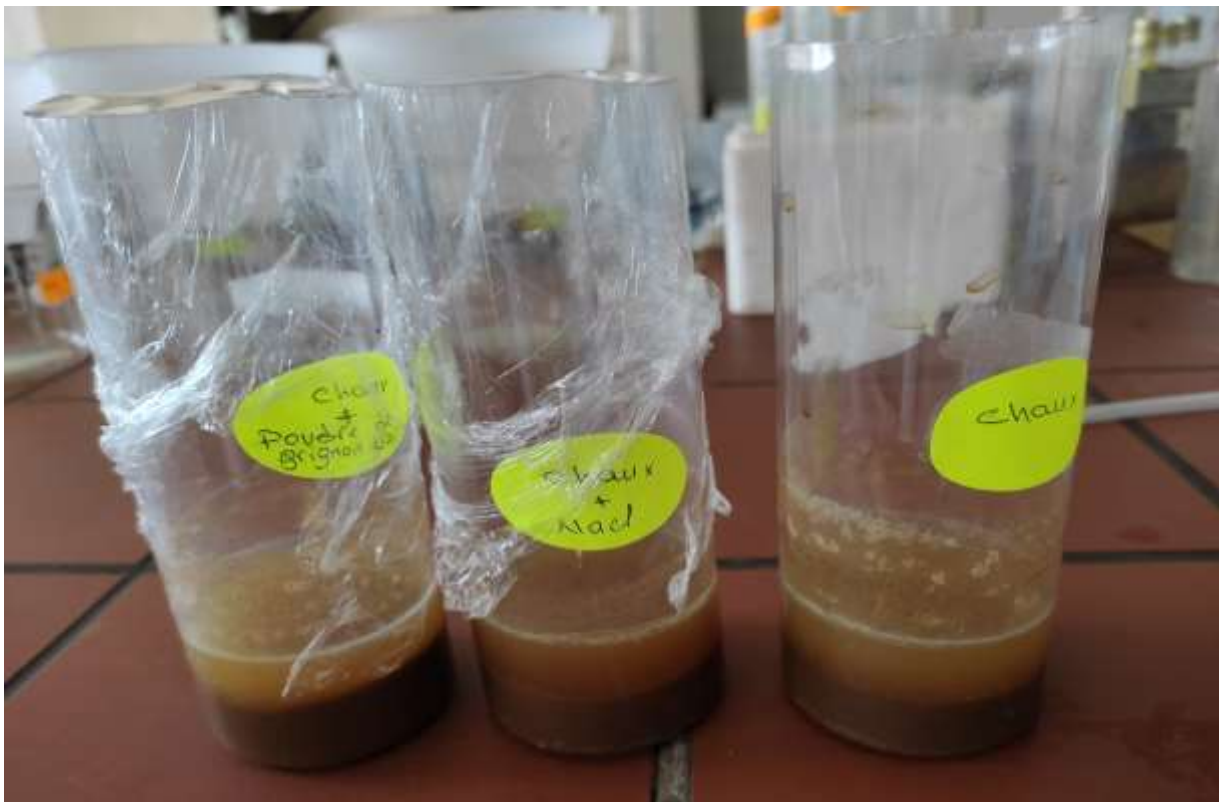


Figure C.II.1. Margine traitée par coagulation-floculation.

Le surnageant est considéré comme étant l'effluent traité qui engendre peu de pollution pour l'environnement. Ainsi des mesures des pH, des teneurs en composés phénoliques ( $C_P$ ), en matière sèche ( $T_{MS}$ ), en matière volatile ( $T_{MV}$ ) et en cendre ( $T_C$ ) ont été effectuées sur les échantillons de surnageant et de la boue récupérée dans les différents essais.

### II.1.1. Expériences de la coagulation-floculation en utilisant la chaux seule

Les résultats des mesures de pH, des teneurs en composés phénoliques ( $C_P$ ), en matière sèche ( $T_{MS}$ ), en matière volatile ( $T_{MV}$ ) et en cendre ( $T_C$ ) des deux phases de la margine après traitement par coagulation-floculation en utilisant la chaux seule sont représentés dans le tableau suivant.

**Tableau C.II.1. Résultats d'expériences de la coagulation-floculation par la chaux seule.**

N° d'essais		Volume ou masse	pH	$C_P$ (g/l)	$T_{MS}$ (%)	$T_{MV}$ (%)	$T_C$ (%)
<b>Margine mère non traitée</b>		<b>50 ml</b>	<b>4,64</b>	<b>1,50</b>	<b>1,80</b>	<b>1,50</b>	<b>0,30</b>
1	Phase liquide(surnageant)	29,50 ml	11,98	0,19	1,43	0,91	0,52
	Phase inférieure (la boue)	10,54 g	/	/	11,59	3,05	8,54
2	Phase liquide(surnageant)	35 ml	11,62	0,14	1,32	0,84	0,48
	Phase inférieure (la boue)	6,11 g	/	/	14,05	3,34	10,71
3	Phase liquide(surnageant)	30,50 ml	12,06	0,15	1,28	0,77	0,51
	Phase inférieure (la boue)	9,88 g	/	/	14,57	3,22	11,35

En comparant les valeurs des paramètres étudiés dans les échantillons des surnageant par rapport à celles des échantillons de la margine mère non traitée, on remarque :

- \* Le volume de surnageant correspond à 63,32 % de volume de la margine traitée.
- \* La teneur en composés phénoliques diminue de 89,34 %.
- \* La teneur en matière sèche diminue de 25,55 %.

### II.1.2. Expériences de la coagulation-floculation en présence de NaCl additionné à la chaux

Les résultats des mesures des teneurs en composés phénoliques ( $C_p$ ), en matière sèche ( $T_{MS}$ ), en matière volatile ( $T_{MV}$ ) et en cendre ( $T_C$ ) des deux phases de la margine après traitement par coagulation-floculation par la chaux en présence de NaCl sont représentés dans le tableau suivant.

**Tableau C.II.2. Résultats des expériences de la coagulation-floculation par la chaux en présence de NaCl.**

N° d'essais	Volume ou masse	pH	$C_p$ (g/l)	$T_{MS}$ (%)	$T_{MV}$ (%)	$T_C$ (%)	
<b>Margine mère non traitée</b>	<b>50 ml</b>	<b>4,64</b>	<b>1,50</b>	<b>1,80</b>	<b>1,50</b>	<b>0,30</b>	
1	Phase liquide(surnageant)	27 ml	11,57	0,18	11,34	1,10	10,24
	Phase inférieure (la boue)	12,22 g	/	/	20,41	2,36	18,05
2	Phase liquide(surnageant)	33,5 ml	11,20	0,15	10,57	0,97	9,61
	Phase inférieure (la boue)	13,02 g	/	/	21,71	2,44	19,27
3	Phase liquide(surnageant)	33 ml	11,82	0,17	10,47	0,84	9,63
	Phase inférieure (la boue)	10,53 g	/	/	25,76	2,63	23,13

En comparant les valeurs des paramètres étudiés dans les échantillons des surnageant par rapport à celles des échantillons de la margine mère non traitée, on remarque :

\* Le volume de surnageant correspond à 62,33 % de volume de la margine traitée.

\* La teneur en composés phénoliques diminue de 88,67 %.

\* La teneur en matière sèche augmente.

Les résultats obtenus en présence de NaCl sont comparables à ceux des tests avec la chaux seule sauf pour la teneur en matière sèche qui augmente en raison des quantités de NaCl rajoutées au milieu.

### II.1.3. Expériences de la coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre de grignon traite ou non

Les résultats des mesures des teneurs en composés phénoliques ( $C_p$ ), en matière sèche ( $T_{MS}$ ), en matière volatile ( $T_{MV}$ ) et en cendre ( $T_C$ ) des deux phases de la margine après traitement par coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre de grignon traitée ou non sont représentés dans le tableau suivant.

**Tableau C.II.3. Résultats des expériences de la coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre de grignon traitée ou non.**

N° d'essais		Volume ou masse	pH	$C_p$ (g/l)	TMS (%)	TMV (%)	TC (%)
<b>Margine mère non traitée</b>		<b>50 ml</b>	<b>4,64</b>	<b>1,50</b>	<b>1,80</b>	<b>1,50</b>	<b>0,30</b>
1*	Phase liquide(surnageant)	24,50 ml	11,91	0,25	2,55	1,25	1,30
	Phase inférieure (la boue)	12,19 g	/	/	15,11	8,30	6,80
2**	Phase liquide(surnageant)	30,75	11,98	0,20	1,79	0,77	1,02
	Phase inférieure (la boue)	10,59	/	/	22,08	11,69	10,39
3***	Phase liquide(surnageant)	29 ml	11,86	0,30	1,53	0,95	0,58
	Phase inférieure (la boue)	10,99 g	/	/	21,89	10,30	11,59

\* poudre de grignon non traitée, \*\* poudre de grignon traitée à l'eau par chauffage à reflux, \*\*\* poudre de grignon traitée par la chaux à chaud.

En comparant les valeurs des paramètres étudiés dans les échantillons des surnageant par rapport à celles des échantillons de la margine mère non traitée, on remarque que :

\* Dans l'essai de coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre de grignon non traitée (1\*), le volume de surnageant correspond à 49 % de la margine traitée, la teneur en composés phénoliques diminue de 83,33 % et la teneur en matière sèche augmente. Dans ce cas le volume du surnageant a diminué considérablement par rapport aux essais à la chaux seule.

\* Dans l'essai de coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre des grignons d'olives traitée à l'eau par chauffage à reflux (2\*\*), le volume de surnageant correspond à 61,5 % de la margine traitée, la teneur en composés phénoliques diminue de 86,66 %. Ces

résultats sont comparables à ceux des tests à la chaux seule. Ils sont cependant moins intéressants que ceux obtenus avec la chaux.

\* Dans l'essai de coagulation-floculation par la chaux en présence de la poudre de grignon traitée par la chaux à chaud (3\*\*\*), le volume de surnageant correspond à 58 % de la margine traitée, la teneur en composés phénoliques diminue de 80 % et la teneur en matière sèche diminue de 15 %. Dans ce cas aussi, l'ensemble des résultats sont moins intéressants que ceux obtenus avec les essais à la chaux seule.

D'après les résultats obtenus par les différentes expériences, on constate que l'ajout de NaCl et de la poudre de grignon traitée ou non, ne permet pas d'augmenter le volume du surnageant purifié et de faire diminuer les teneurs en composés phénoliques et de matières sèches, et ce comparativement au traitement avec la chaux seule.

### III.3. Essais de la filtration

Plusieurs essais de filtration de la margine brute et de la margine traitée par coagulation-floculation, ont été effectués dans différentes conditions opératoires. Ainsi, divers supports de filtration ont été utilisés, notamment un lit des grignons d'olives et d'éponge, l'éponge seul et le papier filtre.

Les résultats des mesures des teneurs en composés phénoliques ( $C_P$ ), en matière sèche ( $T_{MS}$ ) de la margine après traitement par coagulation-floculation par la chaux et après filtration sont représentés dans le tableau suivant.

**Tableau C.II.4. Résultats d'expérience de la filtration.**

Support de filtration	Paramètres étudiés	Après coagulation-floculation	Après filtration
Grignons d'olive et l'éponge	Concentration des composés phénoliques (g/l)	0,28	0,29
	Teneur en matière sèche $T_{MS}$ (%)	1,26	1,39
Éponge seule	Concentration des composés phénoliques (g/l)	0,29	0,25
	Teneur en matière sèche $T_{MS}$ (%)	1,28	1,25
Papier filtre	Concentration des composés phénoliques (g/l)	0,19	0,15
	Teneur en matière sèche $T_{MS}$ (%)	1,32	1,71

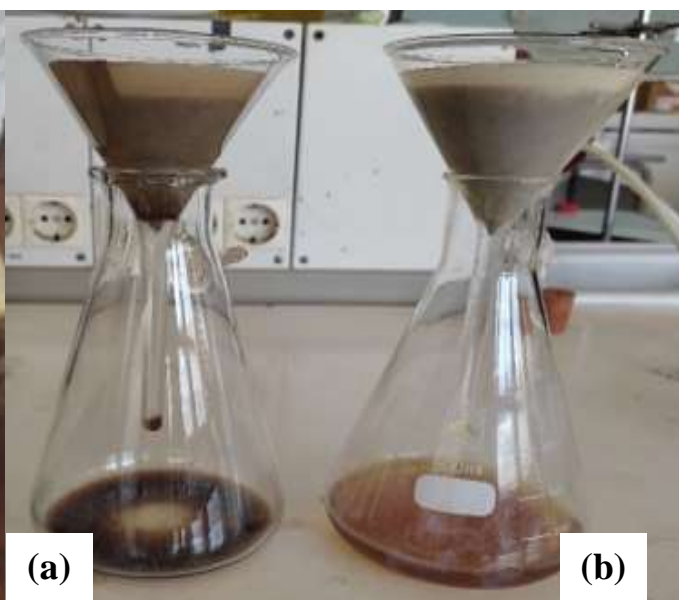
Les résultats des mesures des teneurs en composés phénoliques ( $C_P$ ), en matière sèche ( $T_{MS}$ ) après filtration d'une margine brute sont représentés dans le tableau suivant.

**Tableau C.II.5. Résultats d'expérience de la Filtration par papier filtre de la margine brute.**

Paramètres étudiés	Valeurs avant filtration	Valeurs après filtration
Concentration des composés phénoliques (g/l)	<b>1,50</b>	1,47
Teneur en matière sèche $T_{MS}$ (%)	<b>1,80</b>	1,44



**Figure C. II.2. Margine traitée filtrée par l'éponge et les grignons d'olives.**



**Figure C. II.3. Filtration par papier filtre d'une margine traitée (b) ou non(a).**

D'après les résultats des tableaux (C.II.4) et de la figure (C.II.2), nous émettons les remarques suivantes :

\* En utilisant le grignons d'olive et l'éponge comme agent de filtration, on remarque une augmentation de 3,57 % de la concentration des composés phénoliques par rapport à celle trouvée après coagulation-floculation. Aussi une augmentation obtenue de 10,32 % de la teneur en matière sèche. A la fin de la filtration, on observe que le filtrat contient une quantité de la phase inférieure (boue) qui a été probablement fuit à travers les parois.

\* La filtration par l'éponge seule, nous donne une diminution de 13,79 % de la teneur en composés phénoliques et de 2,34 % de la teneur en matière sèche par rapport aux valeurs trouvée après coagulation-floculation. L'inconvénient de cette filtration est que l'éponge ne sépare pas la totalité de la phase inférieure (la boue).

\* Par contre, la filtration à l'aide du papier filtre nous permet de faire une séparation complète des deux phase (aucune fraction de boue dans le filtrat). On remarque aussi une petite diminution des paramètres étudiés (21,05 % de la teneur en composés phénoliques et 7,07 % de la teneur en matière sèche) par rapport aux valeurs trouvée après coagulation-floculation.

D'après les résultats du tableau (C.II.5) et de la figure (C.II.3), on remarque que les teneurs en composés phénoliques après la filtration d'une margine non traitée par papier filtre sont presque égales à celle de la margine mère. Le papier filtre utilisé, permet cependant de séparer 20 % de la matière sèche.

De cette partie, on a conclu que la meilleure filtration a été obtenue avec du papier filtre, mais ce dernier ne peut pas purifier une margine qui n'est pas traitée préalablement par coagulation-floculation.

*CHAPITRE III :*  
*RÉSULTATS DES TESTS DE*  
*TRAITEMENT DES GRIGNONS*  
*D'OLIVES*

Les tests de traitement des grignons d'olives ont été effectués par chauffage à reflux de ces dernier par une solution alcaline de chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Les phases solides et aqueuses avant et après traitement sont analysées par spectroscopie infrarouge et /ou UV-Visible.

Le spectre infrarouge de la poudre des grignons d'olives est présenté dans la figure C. III.1 et interprété dans le tableau C. III.1 suivants :

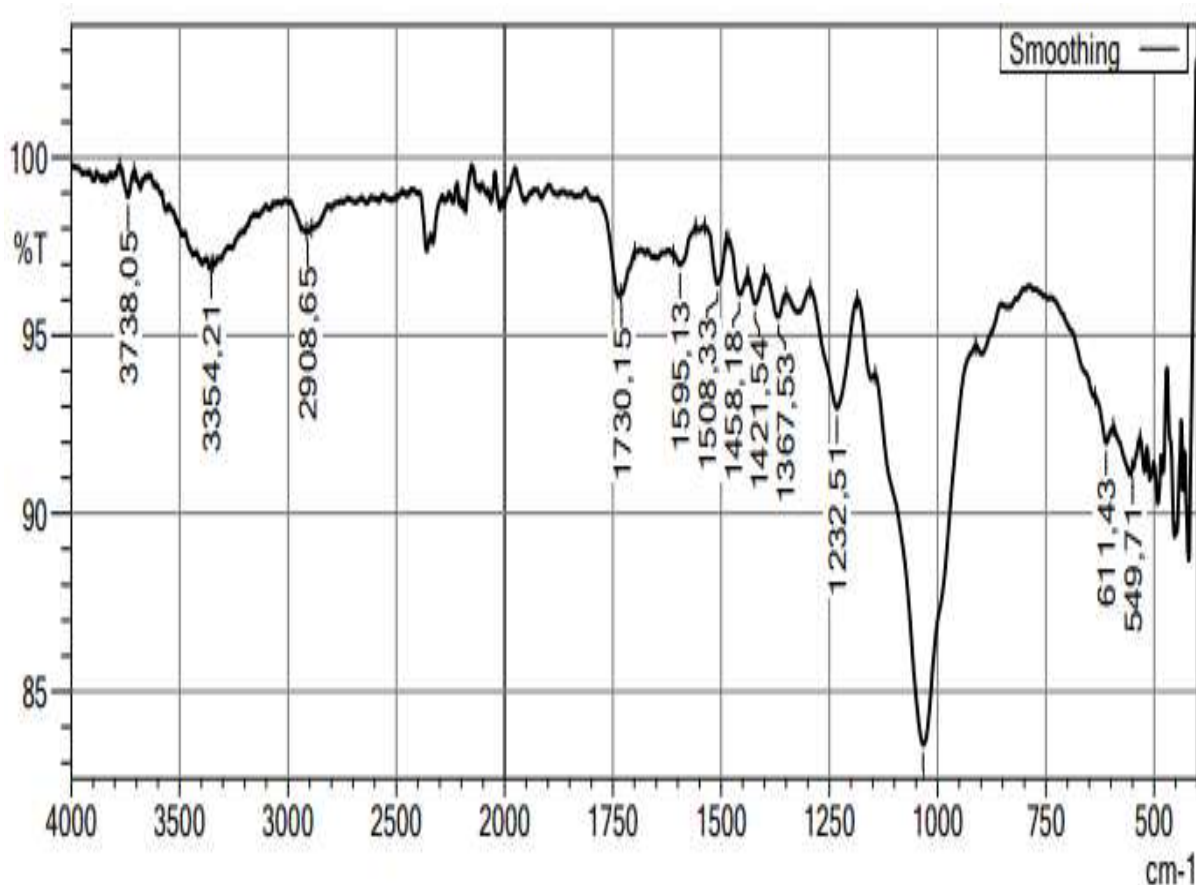


Figure C. III.1. Spectre infrarouge de la poudre des grignons d'olives.

Tableau C. III.1. Bandes caractéristiques de la poudre des grignons d'olives [41].

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Types de transitions
≈ 3354,21	al. O-H lignine, acide résiniques, acide gras, tanins, cellulose, hémicellulose, terpène.
≈ 2208	al. C-H chaines hydrocarbonés (terpène, ..).
≈ 1730	al. C=O des composes carbonyles (acides gras, terpene et acides resiniques).
≈ 1500 – 1600	al. C=C des aromatiques.
≈ 1458	déf. dans le plan CH <sub>2</sub> .
≈ 1421	déf. dans le plan O-H des acides.
≈ 1367	déf. dans le plan CH <sub>3</sub> .
≈ 1043	al. C-O (cellulose, hemicellulose, extractables lignine,...etc)
≈ 250	déf. hors plan =C-H.
≈ 500-650	déf. hors plan -O-H.

al : allongement, déf : déformation.

La phase alcaline de chaux après traitement est séchée puis analysée sous forme solide par spectroscopie infrarouge dont le spectre est présenté ci-dessous.

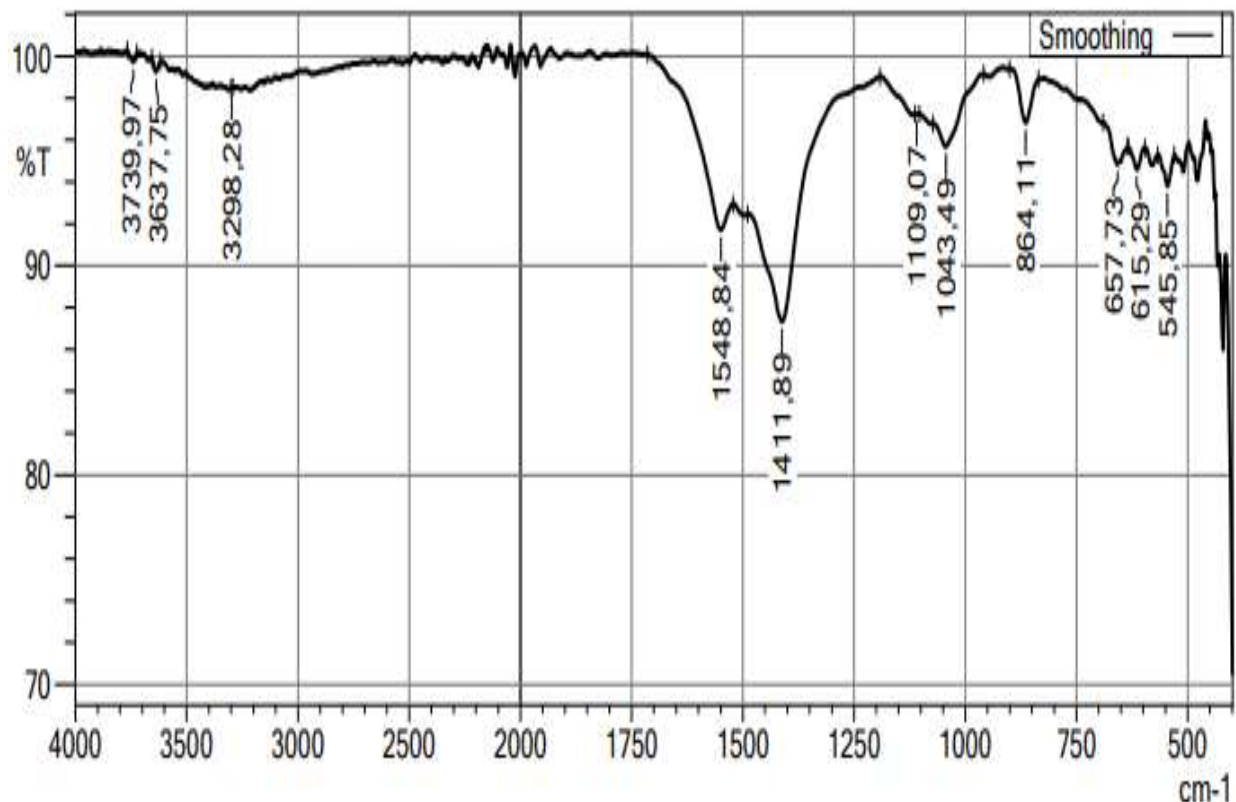


Figure C.III.2. Spectre infrarouge des matières extraites des grignons d'olive par la chaux à chaud.

L'interprétation du spectre infrarouge des matières extraites par la chaux est présentée dans le tableau suivant.

**Tableau C. III.2. Bandes caractéristiques des matières extraites des grignons d'olives par la chaux à chaud [41].**

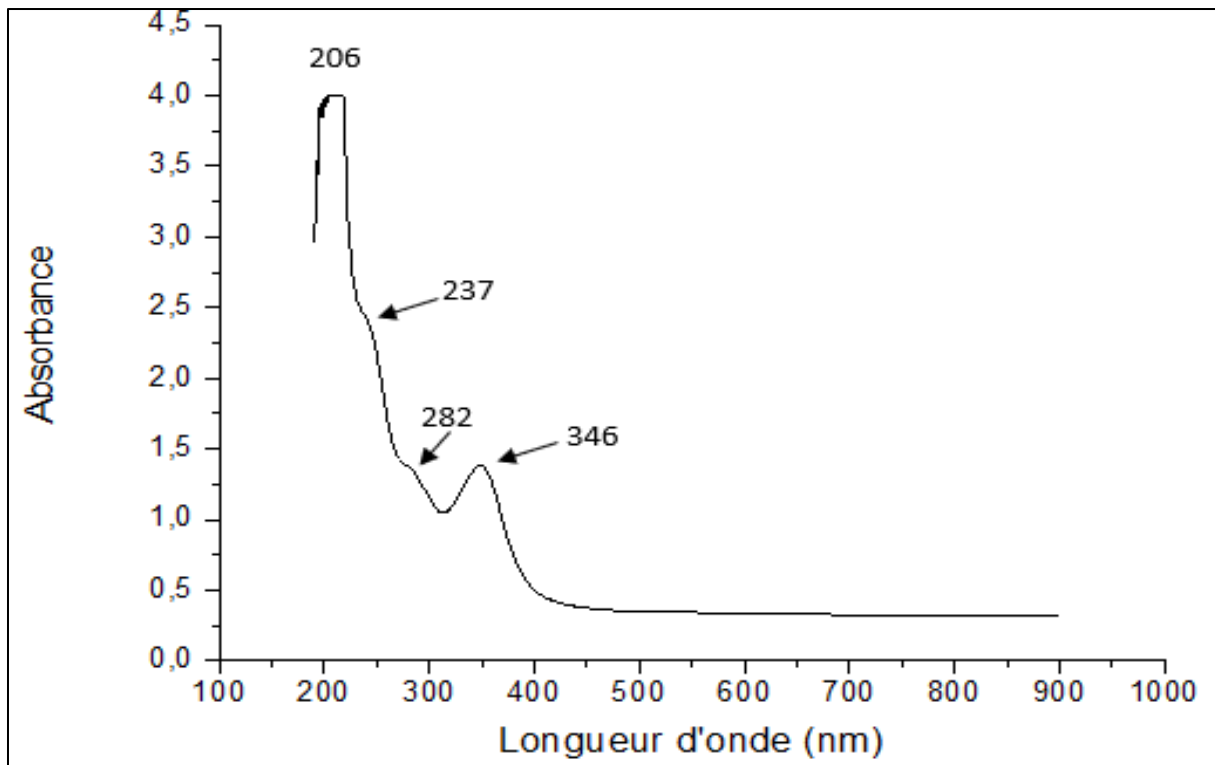
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Types de transitions
$\approx 3228$	al. O-H (lignine, eau, ..ect).
$\approx 1548$	al. C=C des aromatiques.
$\approx 1411$	déf dans le plan O-H.
$\approx 1043$	al. C-O.
$\approx 864$	déf. hors plan =C-H (aromatiques).
$\approx 615-657$	déf. hors plan O-H

al : allongement, déf : déformation.

Cette analyse a montré que de nombreuses bandes observées dans le spectre du grignon d'olive, n'existe plus dans la phase extraite. On cite, notamment les bandes des liaisons C-H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , N-H et C=O constituant les structures des celluloses, hémicellulose, acides organiques, lipides, protéines,...etc.

Ce spectre semble être constitué de bandes caractérisant les aromatiques, particulièrement la lignine qui peut en effet, être extrait par les solutions alcaline de chaux.

Cette solution est analysée par spectroscopie UV-Visible et le spectre obtenu est représenté dans la figure C.III.3.



**Figure C.III.3. Spectre UV-Visible des matières extraites des grignons d'olives par la chaux à chaud.**

Ce spectre présenté dans la figure C.III.3 montre que les matières extraites des grignons d'olives par la chaux à chaud, contiennent des substances qui absorbent dans le domaine de l'UV. Il présente deux bandes d'absorption à 206 nm et à 237 nm, qui sont dues à la présence des hétéroatomes, comme l'oxygène et le groupement O-H de la lignine.

Au-delà, il y a deux épaulements à 282 nm et à 346 nm, relatifs aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  due probablement à la présence des insaturations, qui peuvent correspondre aux cycles aromatiques de la lignine.

*CONCLUSION*

*GENERALE*

## CONCLUSION GENERALE

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus, nous tirons les conclusions suivantes :

- La margine est caractérisée par un pH acide, une turbidité élevée, une forte teneur en matière sèche et volatile aussi qu'une teneur en cendres avec une prédominance de la matière organique, qui est toxique et faiblement biodégradable.
- Les conditions optimales pour obtenir une meilleure réduction de composés phénoliques, teneur en matière sèche, teneur en matière volatile, teneur en cendres et la couleur des margines des huileries d'olive, traitées par le procédé de coagulation-floculation en utilisant une solution de chaux de teneur de 21 g/l.
- Le traitement par coagulation-floculation à l'aide de la chaux seule, permet d'obtenir un surnageant qui engendre peu de pollution pour l'environnement (correspond à 63.32 % de volume de la margine traitée). L'utilisation de ce procédé permet une diminution de 89,34 % de la teneur des composés phénoliques et 25,55 % de la matière sèche.
- L'ajout de NaCl et de la poudre de grignon traitée ou non, n'a aucun effet sur l'efficacité du traitement de la margine par coagulation-floculation en présence de la chaux.
- La filtration de la margine traitée par coagulation-floculation en utilisant les grignons d'olives et l'éponge ou l'éponge seule n'a pas pu séparer totalement le surnageant de la boue.
- La meilleure filtration a été obtenue avec du papier filtre, mais ce dernier ne peut pas purifier une margine qui n'est pas traitée préalablement par coagulation-floculation.
- La meilleure méthode de purification des effluents des huileries est de combiner entre deux traitements (coagulation-floculation couplée de la filtration) qui permettent d'obtenir les meilleures réductions des paramètres étudiés et une séparation complète des deux phases :surnageant-boue.

*REFERENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1]- LABDAOUI.D., Impact socio-économique et environnemental du modèle d'extraction des huiles d'olives à deux phases et possibilités de sa diffusion dans la région de Bouira (Algérie)., Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Iben Badis, Mostaganem (2017).
- [2]- AOUADI. A., Valorisation nutritionnelle et environnementale d'un sous-produit oléicole (margine) via la réduction de la méthanogènes ruminale., Thèse de doctorat. Université L'Arbi Ben Mhidi, Oum El Bouaghi (2021).
- [3]- Bensemmane. A., Développons le secteur de l'huile d'olive en Algérie, Filaha Innove, le trait d'union des opérateurs économiques pour le Renouveau du Monde Agricole et Rural. ISSN n°1111 4762 N° 4 Avril-Mai 2009. Edition magvet.
- [4]- Moussouni. A., L'oléiculture : Technologie et développement, Filaha Innove, le trait d'union des opérateurs économiques pour le Renouveau du Monde Agricole et Rural. ISSN n°1111 4762 N° 4 Avril-Mai 2009. Edition magvet.
- [5]- SEBAOUI.O., Modélisation et optimisation de l'extraction de la pectine à partir du zeste de citron et de son utilisation dans l'encapsulation des composés phénoliques des margines de l'industrie oléicole., Thèse de doctorat, UMMTO (2018).
- [6]- Nefzaoui.A., Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits, Séminaire sur l'économie de l'olivier, Tunis (1987).
- [7]- FEDLIE, CAMURATI.F., Valorisation des margines et des grignons épuisés par récupération de quelques composants., Séminaire International sur la valorisation des sous-produits de l'olivier PNUD/FAO/COI, Monastir, Tunisie (1981).
- [8]- Codounis.M., Report on the possibilities of utilizing residues of the Greek agricultural industries (plant production) as feedingstuffs. Ministry of National Economy, Athens (In Greek) (1973).
- [9]- Fiestas Ros de Ursinos.J., Différentes utilisations des margines : recherches en cours, résultats obtenus et applications., Séminaire International sur la valorisation des sous-produits de l'Olivier-PNUD/FAO/COI-Monastir, Tunisie, pp,93-95 (1981).
- [10]-Celine.I, Justino.L, Pereira.R, Ana.C. Freitas Teresa A. P. Rocha-Santos, Teresa S. L. Panteleitchouk Armando C. Duarte, Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology* 21, 615-629, (2012).

- [11]-Ranalli.A., 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, (1991).
- [12]- N. Azbar, T.Keskin, E. Catalaya. Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent by chemical pretreatment using batch systems, *Biochemical engineering journal*, 38, 379-383, (2008).
- [13]- Al Mallah.K, Asma O.J, Abu Lail N.I. Olive mills effluent (OME) wastewater posttreatment using activated clay. *Separation and Purification Technology*. 20, 225-234, (2000).
- [14]- Fiestas Ros de Ursinos J.A. & Borja-Padilla R. Biomethanization. *International biodegradation & Biodegradation*, 145-153, (1996).
- [15]- Ben Sassi.A, Boularbah.A, Jaouad.A, Walker.G, Boussaid.A., comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochemistry*. 41: 74-78, (2006).
- [16]- Slim.K, Atoui.A, Temsaha.M., Impact des rejets de margines sur la qualité des eaux de Nahr Hasbani (Sud Liban) par référence spéciale aux indices diatomiques. *Nature & Technologie*, 9 :02-12, (2013).
- [17]- IBOUKHOULEF.H., Traitement des margines des huileries d'olives par les procédés d'oxydation avancées bases sur le système Fenton-like ( $H_2O_2/Cu$ ), Thèse de doctorat, UMMTO (2014).
- [18]- Khoufi.S, Feki.F, Sayadi.S., Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials* 142, 58- 67, (2007).
- [19]- Mekki.A, Dhouib.A, Sayadi.S, Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewater. *J Environ Manag*. 84:134-140, (2007).
- [20]- Angiolini.C, Vesprini.J, Castagnini.P, Torres.P, Nucci.A, Perini.C., Experimental addition of olive mill waste compost in an old agroecosystem: identifying main shortterm vegetation responses. *Agroforest Syst* (2018).
- [21]- Morisot.A, Tournier J.-P., Répercussions agronomiques de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive. *Agronomie*, 6(3) :235-241, (1986).

- [22]- ARABI.M. Traitement par irradiation gamma et par adsorption sur différents sols dans les conditions conventionnelles et sous irradiation des micro-ondes. Analyse et caractérisation, Thèse de doctorat, UMMTO (2021).
- [23]- MEZIANE.S., Modélisation de la cinétique du séchage du grignon d'olive. Revue des Energies Renouvelables, (2013).
- [24]- BABAKHOUYA.N., Récupération des métaux lourds par l'utilisation des absorbants naturels, Mémoire de magister, Université M'HAMED BOUGARA, Boumerdès (2010).
- [25]- LAKHTAR.H., culture du *Lentinula edodes*(Berk) pegler sur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide ; transformation des polyphénols des margines, Thèse de doctorat, Saint Jérôme (2009).
- [26]- Nefzaoui.A., Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits, Ecole Supérieure d'Horticulture, Tunisie (1984).
- [27]- Demirbas.A., Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agriculture residues. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72: 243-251, (2004).
- [28]- Garcia-Ibanes.P, Sacherz.M, Cabanillas.A., Thermogravimetric analysis of olive oil residue in air atmosphere. Fuel Processing Technology; 87: 103-107, (2006).
- [29]- Jauhianem.J, Martin-Gullon.I, Conesa Juan.A, Font.R., Emissions from pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis;74: 512-517, (2005).
- [30]- BOUDISSA.F., Influence des radiations micro-ondes sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine, Mémoire de magister, UMMTO (2012).
- [31]- CHOUCHENE.A., Etude expérimentale et thermique des sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace (2010).
- [32]- ACHAK.M, OUZZANI.N, YAACOUBI.A, MANDI.L., Caractérisation des margines issue d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, vol 21, n°1, p 53-67, (2008).

- [33]- DIHANG.M.D., Mécanisme de coagulation et de floculation de suspension d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2007).
- [34]- SBAI.G, LOUKILI.M., Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique. European Scientific Journal, vol.11.No 9. ISSN 1857-7881 (Print) e-ISSN 1857-7431, (2015).
- [35]- LOUNNAS.A., Amélioration des procédés de clarification des eaux de station HAMADI-KROMA de Skikda, Mémoire de magister, Université de Skikda (1995).
- [36]- <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/coagulation-floculation/generalites>
- [37]- ASSAD.E., "Etude du processus de coagulation floculation du système montmorillonite chitosane dans l'élimination de métaux de transition", université Québec Montréal, Mais (2006).
- [38]- DESJARDINS.R. Le traitement des eaux, 2ème édition, Ed. De l'école polytechnique de Montréal (1997).
- [39]- KHELILI.H., Effet des interactions chlore/coagulant aluminique sur la réactivité d'acides organiques aromatiques, Thèse de doctorat, Université Mohammed Khider-Biskra (2016).
- [40]- Box J.D., Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters, Water Research, 17:511-525, (1983).
- [41]- PRETSCH.E, CLERC.E, SEIBL.J. SIMON,W., Tables of spectral Data for structure Determination of Organic Compounds. 2<sup>nd</sup>. ISBN 0-387-12406-3. Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin Tokyo.

## **Résumé**

L'objectif de notre travail est de traiter l'effluent d'huilerie d'olive (margine), caractérisée par une forte teneur en composés organiques et en matière sèche. La première partie concerne le traitement de la margine par coagulation-floculation en utilisant comme agent de coagulation la chaux avec une dose optimale de 21 g/l où différents paramètres ont été étudiés. La seconde partie consacrée à la combinaison entre la coagulation-floculation et la filtration, en utilisant divers supports de filtration.

Les résultats montrent que le traitement par coagulation-floculation couplé à la filtration, permettent la purification de 63,32 % de volume de margine et l'élimination de 90 % des composés phénoliques et 5 % de la matière sèche.

**Mots clés :** coagulation-floculation, filtration, chaux, grignon, traitement des margine.

## **Abstract**

The objective of Our work is to treat the effluent of olive oil mill (vegetable water), characterized by a high content of organic compounds and dry matter. The first part concerns the treatment of vegetable water by coagulation-flocculation using as coagulation agent lime with an optimal dose of 21 g/l where different parameters have been studied. The second part is devoted to the combination of coagulation-flocculation and filtration, using various filtration media.

The results show that the treatment by coagulation-flocculation coupled with filtration, allow the purification of 63.32% of vegetable water volume and the elimination of 90 % of phenolic compounds and 5 % of dry matter.

**Key words:** coagulation-flocculation, filtration, lime, pomace, vegetable water treatment.