

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIÈRE : CHIMIE
SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE

THÈME

Traitement de la margine d'olives par des procédés physico-chimiques

Présenté par :
ABDI Melyssa

Mémoire soutenu publiquement, le 30/06/2025 devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
Mr RAHAL Fodil	Professeur	UMMTO	Président
Mme LOUNI Dalila	MCA	UMMTO	Examineur
Mr LATEB Yacine	MCB	UMMTO	Encadrant

Promotion : 2024-2025

Remerciements

Ce mémoire représente bien plus qu'un simple aboutissement académique ; il est le fruit des mois de travail, de réflexions et de remises en question, mais aussi de belles rencontres et d'inspirations profondes.

Je tiens avant tout à remercier **M. LATEB Yacine** pour son encadrement exceptionnel, sa bienveillance et ses précieux conseils. Sa rigueur et son écoute m'ont permis de donner le meilleur de moi-même et d'aborder cette recherche avec confiance et sérénité.

Un immense merci aux membres de jury de ma soutenance de mémoire, **Mme LOUNI Dalila** et **M. RAHAL Fodil**, pour avoir accepté de faire partie du jury et juger ce travail.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à l'ensemble des enseignants de l'université MOULOUD Mammeri Tizi-Ouzou, qui, au fil des années, m'ont transmis non seulement des connaissances précieuses, mais aussi la passion pour mon domaine d'études.

Je remercie également ma famille, mes amis et collègues, qui ont été à mes côtés dans les moments de doute comme dans les petites victoires. Merci pour les encouragements, les discussions inspirantes et les moments de détente qui ont été autant de bouffées d'air frais au milieu de cette aventure.

Ce mémoire est le fruit d'un travail collectif autant que personnel, et je suis profondément reconnaissante envers tous ceux qui m'ont accompagné, de près ou de loin. Merci du fond du cœur.

Dédicace

Je dédie ce travail à ma famille, pour leur amour inconditionnel et leur soutien indéfectible.

A ma chère mère **ABDI Malika**, et mon cher père **ABDI Farid**

A mes chers petits frères,

Vous avez été ma force motrice, ma source de réconfort et mon inspiration constante. Merci de m'avoir poussé à poursuivre mes rêves et de m'avoir toujours cru capable d'atteindre mes objectifs.

Liste des abréviations

C : Chaux

C.E : Conductivité électrique (mS/ cm)

COV : Composés organiques volatiles.

CP : Composés phénoliques

DBO : Demande biologique en oxygène (mg/L)

DCO : Demande chimique en oxygène (mg /L)

G : Gélifiant

g : Gramme

m : Masse (g)

M1 : Margine 01 issue d'une huilerie moderne sis au village BOUMESSAOU

M2 : Margine 02 issue d'une huilerie traditionnelle sis au village LEKHMIS

M3 : Margine 03 issue d'une huilerie moderne sis au village AZAGHAR

OMWW : Olive millwastewater

pH : Potentiel Hydrogène

RM : Rapport massique

rpm : Rotation par minute

S : Sciure de bois

T désh : Taux de déshydratation (%)

T : Température exprimée en °C

t : Temps en minute (min), heure (h) ou jour (j)

TC : Teneur en cendres exprimée en pourcentage massique ($\% \frac{m}{m}$)

TH : Teneur en eau exprimée en pourcentage massique ($\% \frac{m}{m}$)

TMS : Teneur en matière sèche exprimée en pourcentage massique ($\% \frac{m}{m}$)

TMV : Teneur en matière volatile exprimée en pourcentage massique ($\% \frac{m}{m}$)

Liste des figures

Figure I.1. Systèmes d'extraction d'huiles d'olives	4
Figure I.2. Composition des margines d'olives.	6
Figure I.3 Conséquences environnementales du rejet des margines.	7
Figure I.4 Méthodes de traitement des margines d'olives	8
Figure II.1 images des margines utilisées	14
Figure II.2 Protocole suivi pour le traitement des margines.	19
Figure III.1 Micrographies des margines utilisées.	23
Figure III.2 Rapport volumique $V_{\phi sh}/V_m$ des margines utilisées	24
Figure III.3. Images des surnageants issus du prétraitement des margines 1 et 3.	25
Figure III.4 Evolution du taux de déshydratation (RH%) au cours du séchage à l'air libre	26
Figure III.5 Evolution du taux de déshydratation des margines séchées à 50°C.	27
Figure III.6 Evolution du taux de déshydratation des margines séchées à 60°C.	28
Figure III.7 Evolution du taux de déshydratation des margines séchées à 70°C.	28
Figure III.7 Effet du gélifiant seul sur la déshydratation des margines.	30
Figure III.8 Effet des doses de gélifiant et de chaux sur la déshydratation	31
Figure III.9 Effet de la dose de sciure de bois sur le taux de déshydratation	32

Liste des tableaux

Tableau I.1 Fiche technique des margines étudiées	6
Tableau III.2 Caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées.	21
Tableau III.3 Caractéristiques des surnageants	25
Tableau III.4 Composition des phases inférieures.	26
Tableau III.5 Donnée récapitulatives du séchage des margines sous températures contrôlées	29

Résumé

L'objectif de cette étude est le traitement des margines d'olives qui représentent un enjeu environnemental important. Des méthodes physico-chimiques ont été appliquées afin de déshydrater ces effluents. Des matériaux naturels ont été utilisés, un gélifiant, la chaux et la sciure de bois.

Les méthodes utilisées ont permis de réduire de manière significative la quantité de ces margines en volume et en masse. Les rendements de séchage enregistrés ont été très élevés. Les produits séchés obtenus peuvent être valorisés comme amendement agricole ou combustible.

Mots clés : Margines d'olives, Déshydratation, Gélifiant, Chaux, Sciure de bois.

Abstract

The aim of this study is the treatment of the olive mill wastewater, which represents a major environmental challenge. Physico-chemical methods were applied to dehydrate these effluents. Natural materials were used; gelling compound, lime, and sawdust.

The methods used have significantly reduced their volume and mass of these olive mill wastewater. Recorded drying yields were very high. The dried products obtained can be used as an agricultural amendment or fuel.

Key words: Olive mill wastewater, Dehydration, Gelling compound, Lime, Sawdust.

Agzul

Asentelyerzanamureğ n uzemmur s wudemussnanyezmer ad d-yawiaṭas n tmusniwinitayult-agi n unadi. Amahil n unadiusnanagiyewwi-d yefusekker n umuṛeğuzemmur s tarrayintimaynutinideg n sseqdecisufar n ugamayugtendegtmurt, am Tanejjart d taret...atg. Tarrayin-agitimesnulfuyinbnant yefusekwi.

Asekker n umuṛeğ n uzemmur s tarrayinyecbantigi yessaweḍ ad d-yerrigemmaḍigerrzen.

Awalenigejdanen: Amureğ n uzemmur, Askawi, taret, Tanejjart u usṛar.

Table des matières

i.	Remerciements	
ii.	Dédicaces	
iii.	Liste des abréviations	
iv.	Liste des Figures	
v.	Liste des tableaux	
vi.	Résumé	
INTRODUCTION		1
 Chapitre I Synthèse bibliographique		
1	Généralités sur la margine.....	3
1.1	Situation de l'oléiculture à Tizi-Ouzou	3
1.2	Production des margines d'olives.....	3
1.3	Composés phénoliques des margines	5
1.4	Impact des margines sur l'environnement.....	6
2	Traitement des margines d'olives.....	7
2.1	Procédés physiques.....	8
2.1.1	Centrifugation.....	8
2.1.2	Sédimentation.....	9
2.1.3	Filtration	9
2.1.4	Evaporation	10
2.2	Procédés biologiques	10
2.2.1	Digestion aérobie.....	10
2.2.2	Digestion anaérobie.....	11
2.3	Procédés chimiques	11
2.3.1	Oxydation	11
2.3.2	Précipitation	12
2.3.3	Électrocoagulation.....	12
2.4	Autres procédés	12
 Chapitre II Matériels et méthodes		
1	Matériels	15
1.1	Margines	15

1.2	Géifiant	16
1.3	Chaux vive	16
1.4	La Sciure de bois	16
2	Méthodes	17
2.1	Méthodes de caractérisation	17
2.1.1	pH et conductivité électrique	17
2.1.2	Densité	17
2.1.3	Teneur en matière sèche, en eau, en cendres et matière volatile	17
2.1.4	Teneur en composés phénoliques	18
2.2	Méthodes de traitement utilisées	18
2.2.1	Prétraitement des margines	18
2.2.2	Déshydratation à l'air libre	19
2.2.3	Déshydratation sous températures contrôlées	19
2.2.4	Déshydratation en présence de géifiant seul	19
2.2.5	Déshydratation en présence de géifiant-chaux	20
2.2.6	Déshydratation en présence de géifiant-chaux- sciure de bois	20

Chapitre III Résultats et discussions

1	Caractéristiques des margines utilisées	21
2	Résultats du prétraitement des margines utilisées	24
3	Déshydratation des margines étudiées	26
3.1	Déshydratation à l'air libre	26
3.2	Déshydratation sous température contrôlée	27
3.3	Déshydratation en présence de géifiant seul	29
3.4	Déshydratation en présence de géifiant et chaux	30
3.5	Déshydratation en présence de géifiant, chaux et sciure de bois	32
	Conclusion	33
	Références bibliographiques	36

Annexes

Introduction

Introduction

Depuis l'antiquité, la culture de l'olivier est largement répandue dans les pays méditerranéens. Ce recours à l'oléiculture est justifié par les conditions climatiques favorables pour la croissance des oliviers.

La principale problématique de la filière d'huile d'olive est la génération d'énormes quantités de déchets liquides (margines) et solides (grignons) pendant une courte période de 3 à 4 mois. L'estimation des quantités de déchets produits annuellement demeure incertaine à cause de plusieurs facteurs, entre autres, la fluctuation de la production d'une année à l'autre et le type de procédé d'extraction utilisé.

Pour les producteurs d'huile d'olive, la principale préoccupation est de trouver des solutions économiquement viables pour l'élimination et la gestion des déchets des moulins d'olive.

Les margines sont les effluents liquides de l'extraction d'huile d'olive, elles sont constituées d'eau de végétation des olives, de l'eau de lavage, des tissus mous de la pulpe d'olive. Dans de nombreux cas, l'élimination directe de ces effluents dans les cours d'eau a entraîné des conséquences environnementales lourdes à cause de leur effet polluant. Selon EL-Abbassi et al., (2017), ces effluents présentent une charge organique et phénolique très élevée, rendant leur traitement indispensable avant rejet. De même, Zaghouane et al.,(2019) ont mis en évidence la nécessité d'intégrer des solutions de valorisation durable pour minimiser leur impact écologique.

Différents procédés de traitement des margines d'olives ont été proposés dans la littérature pour réduire la charge polluante de ces effluents liquides peuvent être physiques, chimiques et/ou biologiques. Selon les contraintes économiques et techniques, ces derniers peuvent présenter des avantages et des inconvénients.

Parmi ces procédés, les traitements physico-chimique et thermiques attirent de plus en plus l'attention des chercheurs ; ceci en raison de leur facilité de mise en œuvre et la possibilité d'utilisation des matériaux disponibles à faible coût. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail.

Les objectifs assignés à ce travail sont multiples. En premier lieu, il s'agit de valoriser des matériaux naturels disponibles tels que la chaux, des biopolymères et de la sciure de bois. En second lieu, ces matériaux ont été utilisés pour assécher/déshydrater les margines d'olives et

les transformer en des produits solides stables et réutilisables comme amendement agricole ou combustible.

Ce présent travail est constitué de deux parties :

La première partie comporte une étude bibliographique sur les margines d'olives, leurs caractéristiques ainsi que les méthodes de traitement proposées dans la littérature.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale. Celle-ci est composée de deux chapitres. Le premier chapitre décrit les matériaux utilisés et les protocoles expérimentaux adoptés. Dans le deuxième chapitre, sont donnés les résultats obtenus et leur interprétation.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

L'industrie oléicole est considérée comme l'un des secteurs les plus importants des pays méditerranéens, contribuant de manière significative à leur développement socio-économique. Cette industrie génère principalement deux sous-produits : l'un est solide (le grignon), l'autre est liquide (la margine).

Ce présent chapitre est consacré à la présentation des margines d'olives, de leurs caractéristiques, de leur impact sur l'environnement ainsi que des différentes méthodes de traitement proposées dans la littérature.

1 Généralités sur la margine

1.1 Situation de l'oléiculture à Tizi-Ouzou

Le secteur oléicole occupe une place importante dans le développement de l'économie régionale. Environ 339 huileries, 165 traditionnelles, 60 semi-automatiques, et 114 modernes, ont été recensées à travers le territoire de Tizi-Ouzou, où la filière essaie de s'adapter également aux défis environnementaux et aux besoins de la diversification et de la qualité (DSA, Tizi-Ouzou). Son parc oléicole productif s'étend sur 30,345 hectares (ha) et comprend 3 130 168 d'oliviers (DSA- Tizi-Ouzou., 2024).

Durant la campagne 2023-2024, Tizi-Ouzou a engrangé 7 millions (mt) de litres d'huile d'olives contre 5,5 mt durant la saison 2024-2025 ; soit une baisse de production de près de 21% comparativement à la saison précédente ; Ceci peut s'expliquer par plusieurs facteurs notamment liés aux conditions pédoclimatiques ainsi la variété d'olivier cultivée « Chamlal ».

1.2 Production des margines d'olives

Les margines proviennent pour 40 à 50 % du fruit et le reste de l'eau utilisée pour le lavage des olives et la trituration (Sahraoui et al., 2012). L'industrie oléicole utilise plusieurs systèmes d'extraction. Ces systèmes sont dits à deux phases lorsque la trituration génère en plus de l'huile un mélange de grignon et de margine. Avec les systèmes à trois phases, on obtient l'huile, la margine et le grignon séparément (figure I.1).

Les quantités de margines produites dépendent du système de trituration utilisé. D'après Vaz et al., (2024), les quantités de margines produites dépendent du système de trituration utilisé. Ainsi, les systèmes à trois phases produisent entre 100 et 160 L/100 kg d'olives alors que pour les dispositifs d'extraction traditionnels, les quantités varient entre 40 à 70L/100 kg. Les systèmes à deux phases sont ceux qui engendrent le moins de rejets liquides (≈ 20 L/100 Kg).

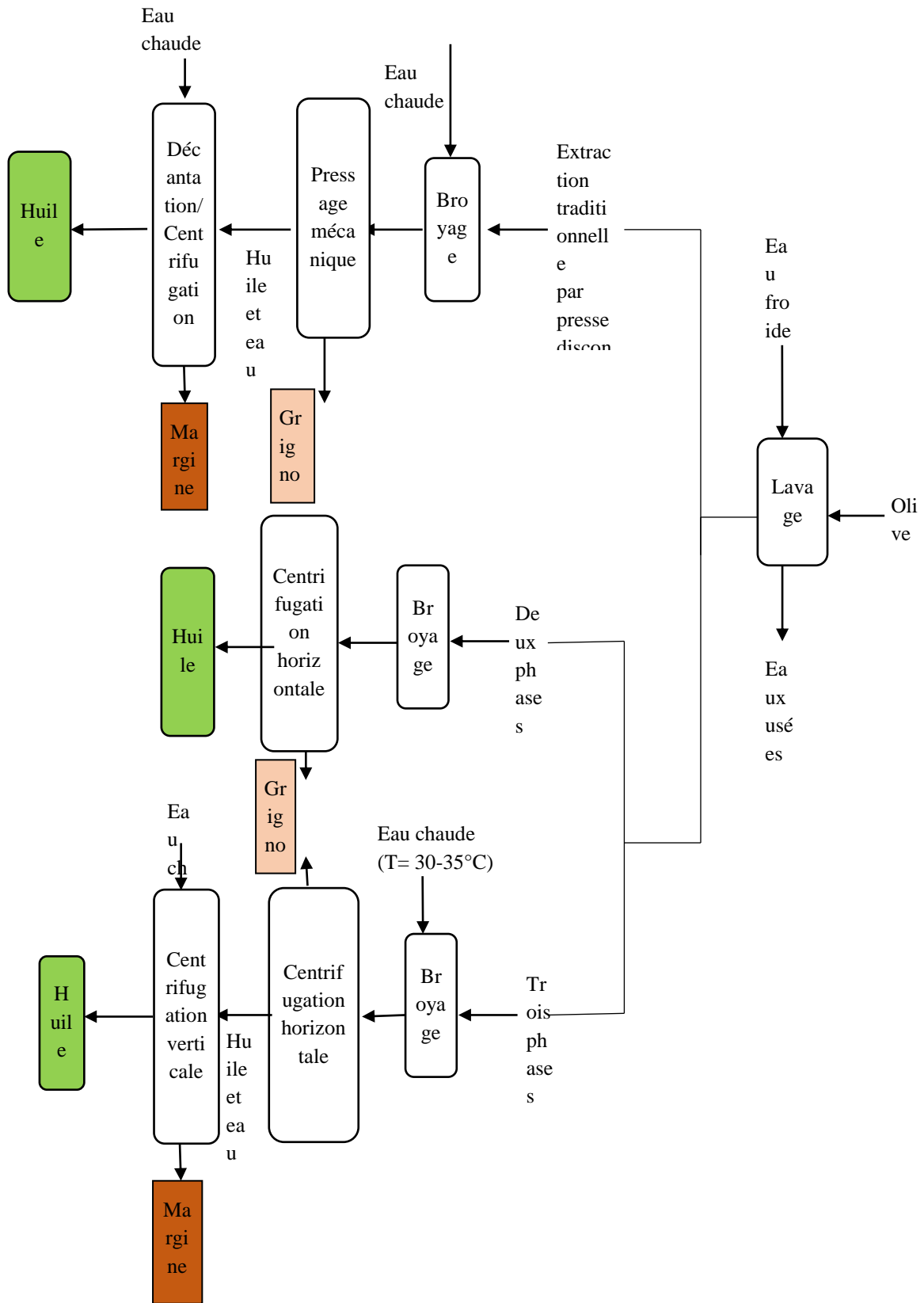


Figure I.1. Systèmes d'extraction d'huiles d'olives (Vaz et al., 2024)

Caractéristiques physico-chimiques des margines

Les margines d'olives sont des effluents d'aspect trouble dont la couleur varie du brun-rougeâtre au noir. Sa coloration est principalement attribuée à la présence des composés phénoliques (Khoufi S, 2007). A l'état frais, son odeur rappelle celle de l'huile d'olive.

Les margines d'olives présentent un pH compris entre 4 et 5,5. Cette faible valeur de pH s'explique par sa teneur élevée en acides organiques et acides gras (Aggelis et al., 2003).

La conductivité électrique des margines d'olives varie entre 0,64 et 45,5 mS /cm. Leur teneur en matières en suspension peut varier de moins de 1 à plusieurs dizaines de g/L (Azzam et al., 2018). La demande chimique en oxygène (DCO) peut varier considérablement, allant de 30-320 g O₂/L (Solomakou&Goula, 2021).

Les eaux usées issues des margines d'olives se caractérisent par une forte demande chimique et biologique en oxygène (DCO et DBO), ainsi que par la présence de nombreux composés organiques tels que les glucides, les polysaccharides, les polyalcools, les pectines et les tanins, qui confèrent à ces effluents une couleur foncée typique. Toutefois, ce sont surtout les acides gras à longue chaîne et les composés phénoliques qui posent problème, car ils sont très toxiques et particulièrement difficiles à dégrader. En raison de cette charge polluante élevée, le rejet direct de ces eaux dans l'environnement, sans traitement préalable, peut engendrer de graves nuisances écologiques (Zavra et al., 2024).

1.3 Composés phénoliques des margines

Les margines contiennent également des substances phénoliques partiellement toxiques, qui freinent le développement des micro-organismes, aussi bien en milieu aérobie qu'anaérobie. Les composés phénoliques présents dans les margines exercent des activités biologiques puissantes. Par exemple, l'hydroxytyrosol a été reconnu par l'Autorité européenne de sécurité des aliments comme un protecteur des lipides sanguins contre l'oxydation. Son intérêt pour la prévention des maladies a été démontré dans de nombreuses études réalisées in vitro ou sur des modèles animaux (Azaizeh et al., 2012). Il a également été démontré que l'hydroxytyrosol exerce in vitro une activité antimicrobienne contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif (Obeid, Bedgood, Prenzler, &Robards, 2007). En outre, des études de biodisponibilité ont montré que l'oleuropéine et l'hydroxytyrosol de l'olive peuvent être absorbés efficacement chez l'Homme (de Bock et al., 2013).

La composition des margines d'olives illustrée par la figure I.2 et résumée dans la fiche technique (Tableau I.1) met en évidence ces différents composants.

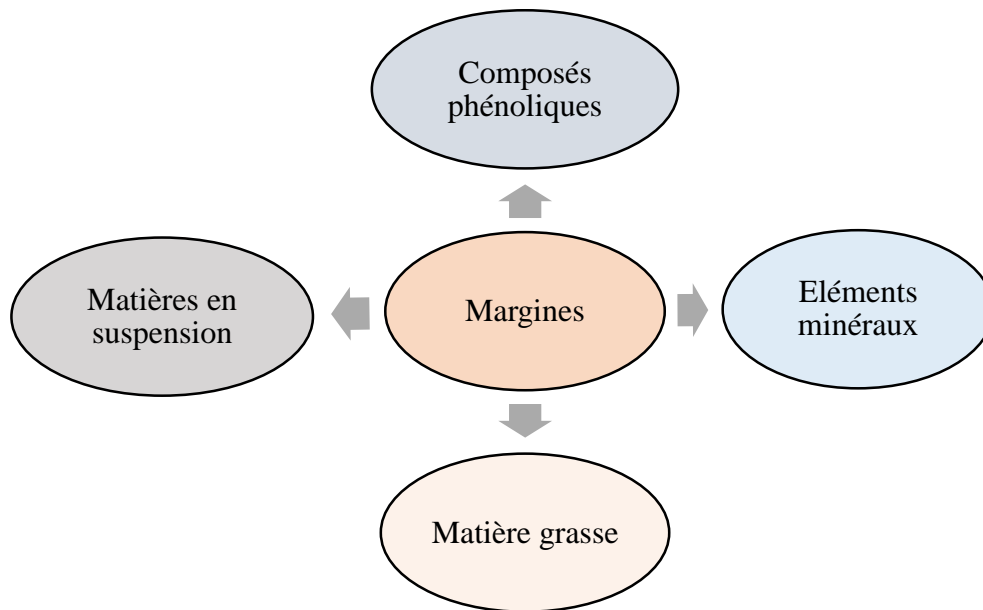


Figure I.2 Composition des margines d'olives.

Tableau I.1 Fiche technique des margines d'olives.

Paramètres	Valeur indicative
pH	4,5-5,5
Matières en suspension	2-5%
Matières grasses	0,5-1,5%
Éléments minéraux	1-2%
Composés phénoliques	0,5-1 g/L
DCO	80-200 g/L
DBO5	20-100 g/L

1.4 Impact des margines sur l'environnement

Le rejet des margines constitue encore aujourd'hui un enjeu écologique majeur, en particulier pour les pays producteurs d'huile d'olive. En effet, ces effluents sont générés, en quantités très importantes, sur une période relativement courte, s'étalant de novembre à avril. Chaque année, près de 30 millions de m³ de margines sont produites, dont environ 98% proviennent des pays du bassin méditerranéen (Koutrotsios et Zervakis, 2014).

Faute de solutions de traitement adéquates, de nombreux oléifacteurs se voient contraints d'évacuer ces margines directement dans l'environnement, sans traitement préalable (Fiorentino et al., 2003). La forte teneur des margines en matière organique, l'acidité marquée, ainsi que les niveaux demande chimique et biologique en oxygène élevés, sont à l'origine d'impacts environnementaux significatifs (Ouzounidou et al., 2010 (Figure I.3).

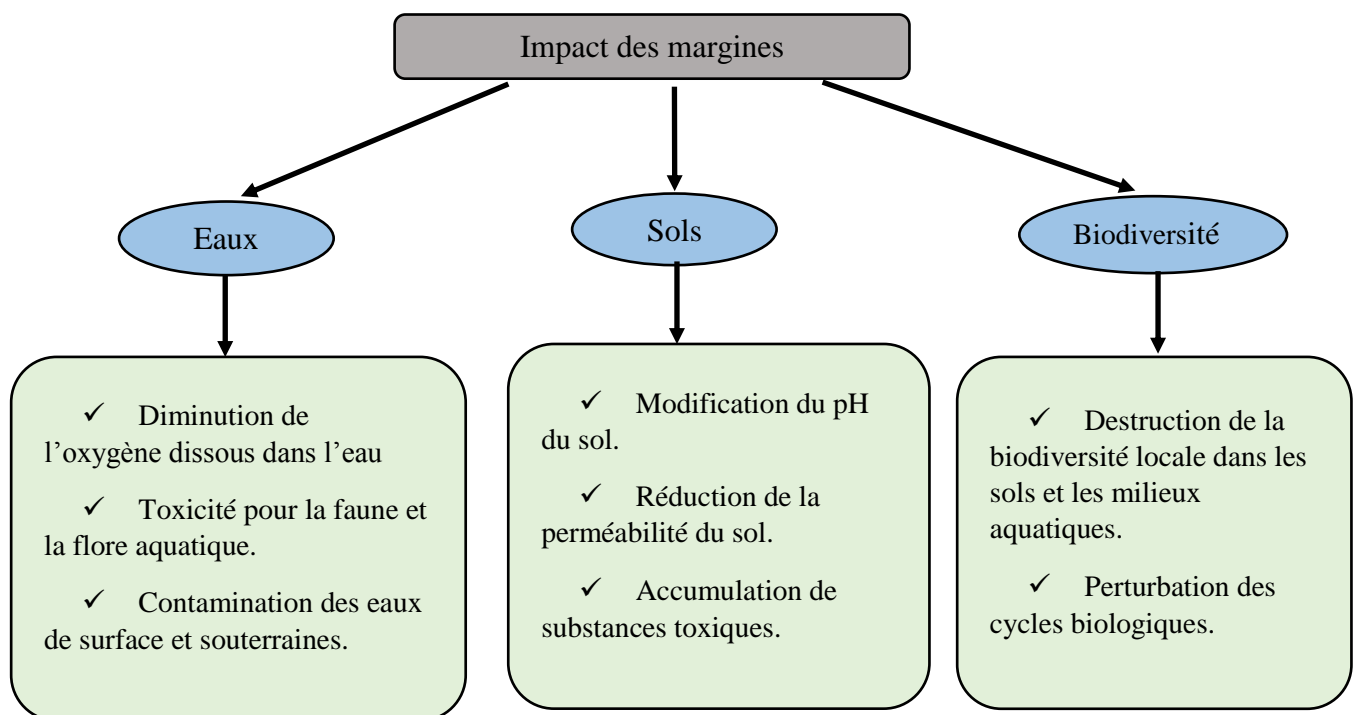


Figure I.3 Conséquences environnementales du rejet des margines.

2 Traitement des margines d'olives

Afin de réduire la toxicité des margines, différents procédés de traitement ont été proposés. Ces procédés peuvent être répartis en plusieurs méthodes qui peuvent être utilisées séparément ou combinées (les procédés biologiques, les procédés physico-chimiques, les procédés thermiques, et l'oxydation avancée). Toutes ces méthodes présentent des limites techniques et financières qui rendent leurs mises en œuvre dans les conditions favorables difficiles.

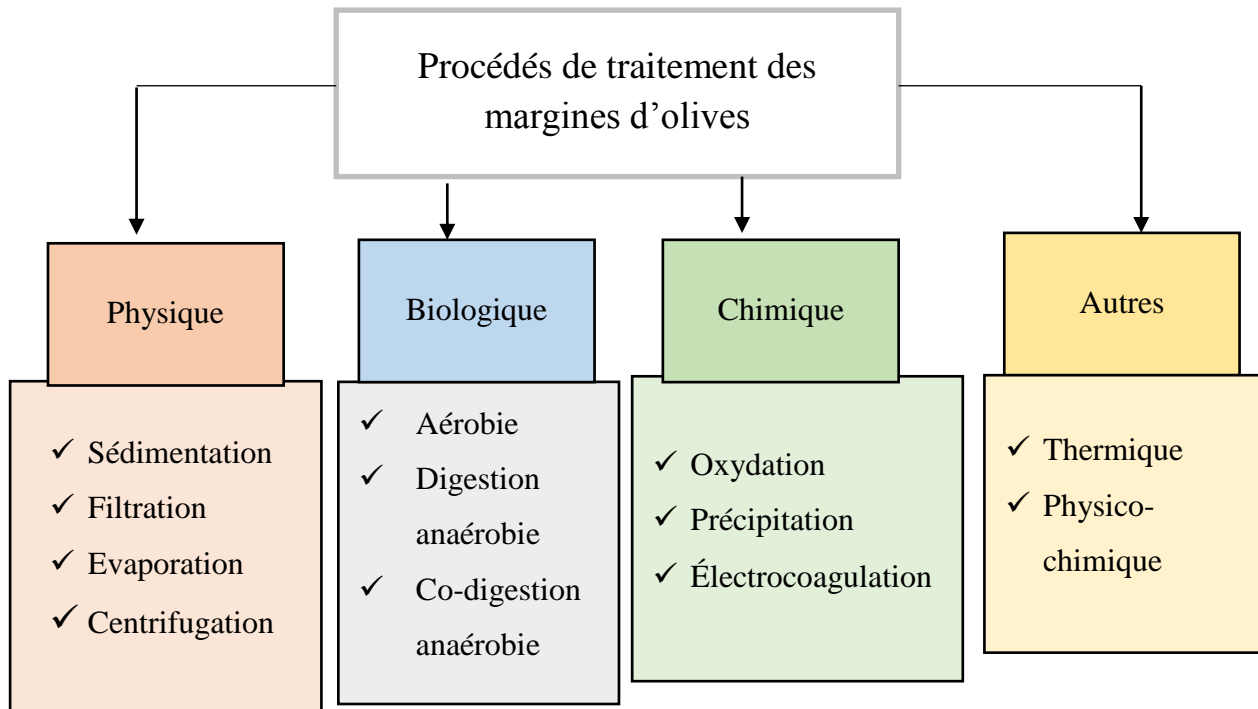


Figure I.4 Méthodes de traitement des margines d'olives

2.1 Procédés physiques

2.1.1 Centrifugation

La centrifugation est une technique de séparation qui repose sur l'application d'une force centrifuge afin d'accélérer la décantation des particules solides présentes dans un mélange solide-liquide. Sous l'effet de cette force, deux phases distinctes se forment dans l'enceinte de centrifugation : un culot, ou sédiment, constitué de particules classées selon leur masse volumique, ce qui lui confère une structure non homogène ; et un liquide surnageant appelé le centrât ou centrifugat. Ce dernier n'est pas toujours parfaitement clarifié, en particulier en présence de particules colloïdales. Par ailleurs, si une phase plus légère que l'eau est présente (comme de l'huile), le centrât peut également se diviser en deux phases liquides distinctes (Degrément, sa. 1963).

Coskun et al. (2022) ont traité la margine d'olives par centrifugation. (3750 rpm, 3min).

2.1.2 Sédimentation

La sédimentation est un procédé physique de séparation qui consiste à laisser reposer un mélange hétérogène (solide-liquide ou liquide-liquide) afin que les particules plus dense se déposent naturellement au fond du récipient sous l'effet de la gravité.

Le principe repose sur la différence de densités entre les phases à séparer. Sous l'action de la gravité, les particules plus lourdes ou plus denses tombent vers le fond (formation d'un dépôt appelé sédiment ; le liquide clarifié (contenant moins de particules) reste en surface (Degrément, sa. 1963).

Faggiano et al. (2023) ont traité les margines d'olives par sédimentation. Le procédé a permis la réduction de la DCO, CP et MES respectivement de 31%, 30% et 86%.

2.1.3 Filtration

La filtration est un procédé physique utilisé pour clarifier un liquide contenant des particules solides en suspension. Elle consiste à faire passer ce liquide à travers un milieu poreux qui retient les matières solides. Ces particules s'accumulent progressivement dans le milieu filtrant, nécessitant un nettoyage régulier (Degrément, sa. 1963).

Le procédé de filtration a été appliqué par Andreozzi et al. (2008) pour traiter les margines d'olives. Les auteurs ont rapporté une baisse de la DCO et des CP respectivement de 42% et 54%.

2.1.4 Evaporation

L'évaporation naturelle des margines dépend fortement des conditions climatiques, notamment le vent, l'ensoleillement et l'humidité de l'air. La technique consiste à entreposer les margines dans des bassins peu profonds, où elles sèchent sur plusieurs semaines. Ce procédé simple permet d'éviter leur rejet direct dans l'environnement.

Pendant leur séjour dans ces bassins, les margines subissent une forme d'autoépuration naturelle via des fermentations aérobie et anaérobies, principalement assurées par des levures naturellement présentes dans les olives (Slama et al., 2024)

Slama et al., (2021) ont étudié le procédé d'évaporation naturelle pour le traitement des margines d'olives dans des bassins ouverts en Tunisie. Les margines ont été exposées au soleil pendant plusieurs mois dans des conditions climatiques arides, ce qui a permis de réduire considérablement le volume des effluents. Cette concentration a facilité l'accumulation des polluants dans les sédiments et a créé un environnement propice à l'activité de la microbiote indigène, contribuant ainsi à une atténuation partielle de la toxicité globale des margines.

2.2 Procédés biologiques

2.2.1 Digestion aérobie

Les micro-organismes présents naturellement, comme les bactéries, champignons, protozoaires et autres, jouent un rôle essentiel dans le traitement des eaux usées. Ils se nourrissent de divers composés complexes contenus dans ces eaux. Dans les procédés aérobies, des bioréacteurs sont utilisés pour optimiser leur croissance en apportant de l'oxygène, ainsi que des composés organiques et azotés. Ces micro-organismes décomposent alors la matière organique complexe en composés plus simple et non polluants, qui peuvent être rejetés sans danger dans l'environnement. (Degrément, sa. 1963).

Certains micro-organismes peuvent également produire du biocarburant à partir de composés phénoliques. Le champignon *Pleurotussajor-caju* a été utilisé pour réduire la toxicité des margines rendant celles-ci aptes à la fermentation par des levures pour produire de l'éthanol. Une production maximale de 14,2 g/L d'éthanol a été atteinte après 48 heures de fermentation avec des margines diluées à 50%, prétraitées thermiquement puis par *P. sajor-caju*

Une autre étude (Al Bawab, A., et Al., (2018) a montré que les margines peuvent servir de milieu pour les enzymes décomposeurs de la lignine de *P. sajor-caju*, contribuant à la réduction de composés phénoliques de 5,7 à 2,1 g/L, grâce à l'action des enzymes produites. A la fin du processus, certains composés phénoliques et non phénoliques ont été totalement dégradés, et la couleur des margines a diminué.

Martinez-Garcia et al., (2007) ont étudié la digestion aérobie des margines. Les auteurs ont rapporté un rendement d'élimination de la DCO de 93%.

2.2.2 Digestion anaérobie

La digestion anaérobie repose sur des réactions en absence d'oxygène, comprend quatre phases ; hydrolyse, acidogenèse, acétogenèse et méthanogenèse (Aslanzadeh). L'étape limitante varie selon le substrat ; l'hydrolyse domine pour les matières complexes a cause de la formation de composés inhibiteurs (Fernandez et al., 2009 ; Valo et al., 2004) Tandis que la méthanogenèse ralentit le processus pour les substrats facilement dégradables (Adekunle et Okolie, 2015 ; Lu et al., 2008).

Lors d'une étude menée par Amor et al., (2015), la margine a été traité par un procédé anaérobie. Le traitement a permis une réduction de la DCO de l'ordre de 88%.

2.3 Procédés chimiques

Le traitement chimique des margines consiste à neutraliser les acides, séparer les composants et extraire des substances valorisables, comme les polyphénols et les acides gras afin de réduire son impact environnemental.

2.3.1 Oxydation

L'oxydation physico-chimique est un procédé couramment utilisé dans le traitement de différents types d'eau, avec des objectifs variés. Elle permet notamment la désinfection de l'eau destinée à un usage domestique ou industriel, en réduisant les risques de contamination bactériologique. Elle sert également à précipiter certains composés dissous, tels que le fer et le manganèse, ou à transformer des polluants non biodégradables en substances assimilables dans le cadre d'un traitement biologique ultérieur. Ce procédé vise à obtenir un fort pouvoir oxydant tout en maintenant un coût de traitement raisonnable. Il est particulièrement efficace pour dégrader les composés organiques responsables de la couleur, de l'odeur ou encore de sa toxicité, contribuant ainsi à réduire la demande chimique en oxygène (DCO). (Degrément, sa. 1963).

En 2021, Ciggin et al., ont traité les margines d'olives en utilisant l'oxydation avancée (procédé Fenton) qui a permis de réduire leur demande chimique en oxygène de $12,4 \text{ g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, avec un taux d'élimination de 87% témoignant d'une efficacité remarquable dans la dégradation dans la charge organique.

2.3.2 Précipitation

La précipitation est un procédé chimique par lequel une substance dissoute dans un liquide devient solide insoluble lorsqu'un réactif est ajouté ou quand les conditions du milieu changent.

En 2021, Prazeres et al., ont utilisé le procédé de précipitation chimique pour traiter les eaux usées issues des margines d'olives, en appliquant des acides comme le HNO_3 et des bases comme le NaOH ; ce traitement a été réalisé sur une margine caractérisée par une DCO = 7910 mg/L , turbidité = 280 NTU). Les précipitations acides ont permis d'éliminer la DCO jusqu'à 23,6% et la turbidité jusqu'à 99,4%, montrant l'efficacité de cette méthode pour diminuer la charge polluante des margines d'olives.

2.3.3 Électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique utilisé pour le traitement de certains eaux résiduaires, reposant principalement sur les mécanismes de coagulation-floculation. Ce traitement consiste à appliquer un champ électrique entre des électrodes, ce qui favorise les interactions entre les particules chargées présentes dans le fluide. Simultanément, des ions

métalliques, principalement de fer ou d'aluminium, sont libérés par dissolution des anodes solubles. Ces ions se dispersent dans l'eau et initient les réactions de coagulation-floculation.

L'efficacité de ce procédé dépend de plusieurs paramètres, notamment la nature de l'effluent et les conditions d'exploitation. La consommation énergétique varie selon les applications, mais se situe généralement entre 2 et 4 kWh par m³ d'eau traitée. (Degrément, sa. 1963).

Le procédé d'électrocoagulation a été mis en application dans le cadre du traitement des margines d'olives qui ont été traité dans des conditions de 25mAcm⁻² de quantité de courant électrique pendant 45min. Le traitement a permis d'éliminer 53,7% de la DCO (Coskun et al. (2012).

2.4 Procédé thermique

Le traitement thermique des boues s'inscrit dans une approche proche des procédés utilisés dans les industries chimiques et métallurgiques, en raison des problématiques similaires liées à la gestion des rejets. Malgré un premier épaissement, les boues liquides conservent une faible teneur en matière sèche, rendant nécessaire le recours à des procédés thermiques. Ces derniers peuvent viser soit à améliorer les performances biologiques (la digestion aérobie thermophile), soit à dégrader la matière organique par oxydation.

Lorsque les boues sont préalablement déshydratées mécaniquement (jusqu'à 35% de matière sèche), le traitement thermique peut poursuivre trois objectifs : un simple séchage, une oxydation totale ou partielle de la matière organique ou encore une transformation minéralogique de la fraction minérale. (Degrément, sa. 1963).

Le séchage est l'une des méthodes les plus anciennes et les plus répandues. Il repose sur l'élimination de l'humidité contenue dans le produit par un processus complexe impliquant à la fois des transferts de chaleur et de masse (Krokida et al., 2003 ; Yilbas et al., 2003).

Le séchage thermique est essentiel lorsque la déshydratation mécanique atteint ses limites. Il repose sur l'évaporation de l'eau résiduelle par création d'un gradient de température entre la surface et le cœur des particules, ce qui nécessite une quantité importante d'énergie. Pour ce faire, différentes technologies, souvent issues des secteurs chimiques, pharmaceutiques ou agroalimentaires, ont été adaptées aux caractéristiques spécifiques des boues. Trois grandes catégories de sècheurs sont utilisées selon le mode de transmission de chaleur : les sècheurs indirects notamment la conduction et la convection, les sècheurs directs (contact avec un fluide chaud) et les sècheurs mixtes combinant les deux approches. (Degrément, sa. 1963).

MejdiJeguirim et al., (2017) ont traité la marge d'olives par un procédé thermique de séchage convectif. Leur objectif était de réduire l'humidité de ce déchet en l'associant à des

supports solides comme la sciure de bois et les résidus d'olives. Le séchage a été réalisé à des températures variant de 40 à 60°C, avec une vitesse d'air comprise entre 0,7 et 1,3 m/s. Le taux d'humidité finale est d'environ 90% après 120min à 60°C avec un support absorbant (Sciure de bois).

Le choix de la méthode de séchage est crucial, car il influence la qualité finale du produit ainsi que les couts de production. Certaines technologies nécessitent des installations complexes et une consommation énergétique élevée, ce qui peut les rendre inadaptées sur le plan économique. (Ikbal, J et al., 2019).

Chapitre II : Matériels et méthodes

Notre étude expérimentale a été menée au sein du laboratoire pédagogique de chimie-physique du département de chimie de la faculté des sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Dans ce chapitre, nous présenterons les matériaux utilisés dans le cadre de ce travail, leurs caractéristiques physico-chimiques, ainsi les différentes méthodes de traitement employées.

1 Matériels

Les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude sont les margines d'olives, la chaux vive CaO, un gélifiant naturel et la sciure de bois.

1.1 Margines

Les margines étudiées sont issues de trois différentes huileries situées à LEKHMIS, AZAGHAR et BOUMESSAOUD dans la région d'Iferhounen-Tizi-Ouzou. La première huilerie est traditionnelle tandis que les deux autres sont des unités modernes. Ces margines présentent une coloration brune-rougeâtre, s'assombrissant progressivement au fil des jours. Elles sont caractérisées par une odeur forte évoquant celle de l'huile d'olive. Les margines ont été homogénéisées ensuite stockées dans des bouteilles en PET et conservées au frais (4-6°C) jusqu'à utilisation. La figure II.1 montre les margines utilisées avant traitement.

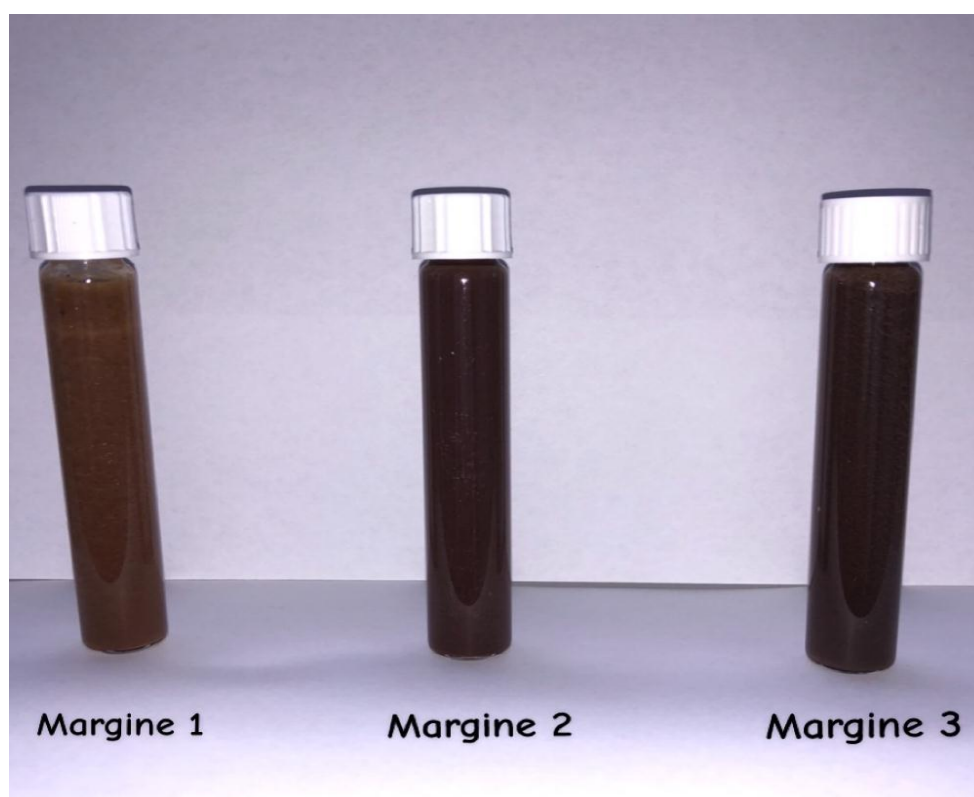


Figure II.1 images des margines utilisées

1.2 Gélifiant

Le gélifiant utilisé est un mélange de trois polymères naturels (additifs alimentaires) : pectine (E440), gomme de caroube (E410) et gomme de Guar (E412). Le gélifiant se présente sous forme d'une poudre pue de couleur blanchâtre.

1.3 Chaux vive

La chaux vive (CaO) utilisée est de qualité analytique, fournie par RIEDEL-DE HAENAGSEELZE-HANNOVER. Sa pureté est de 96%.

1.4 La Sciure de bois

Une sciure de bois résineux a été utilisée. La sciure a été séchée à l'air libre pendant 48 heures, et tamisée avec une passoire dont le diamètre de mailles est de l'ordre 1mm.

2 Méthodes

2.1 Méthodes de caractérisation

La caractérisation physico-chimique des margines a consisté en la mesure des paramètres : pH, conductivité électrique, densité, teneur en matière sèche (TMS), teneur en eau (TH), teneur en cendres (TC), teneur en matière volatile (TMV) et teneur en composés phénoliques (CP).

2.1.1 pH et conductivité électrique

Le potentiel Hydrogène (pH) et la conductivité électrique (CE) ont été mesuré à l'aide d'un multi-parameter Analytical Instruments pH -2603.

2.1.2 Densité

La densité des margines a été mesurée à l'aide de pycnomètre. La formule de calcul utilisée est la suivante :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad \text{équation (1)}$$

Tels que m_0 , m_1 et m_2 représentent les masses du pycnomètre vide, du pycnomètre rempli d'eau distillée et celle du pycnomètre rempli de margine respectivement.

2.1.3 Teneur en matière sèche, en eau, en cendres et matière volatile

Avant de mesurer les teneurs en matière sèche, teneur en eau, teneur en cendres et teneur en matière volatile, les échantillons de margines ont été bien homogénéisés. Des creusets préalablement séchés, contenant de la margine, ont été introduits dans une étuve portée à 104°C durant 24 heures.

La teneur en matière sèche (TMS%) est calculée par la relation :

$$TMS (\%) = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} * 100 \quad \text{équation (2)}$$

La teneur en eau est déterminée par la relation suivante :

$$TH (\%) = 100 - TMS (\%) \quad \text{équation (3)}$$

Les creusets contenant la matière sèche sont de nouveau portés, dans un four à 550°C pendant 2h. La teneur en cendres (TC) est déterminée par la relation :

$$TC (\%) = \frac{m_3 - m_0}{m_1 - m_0} * 100 \quad \text{équation (4)}$$

Où m_3 est la masse du creuset contenant les cendres.

La teneur en matière volatile (TMV) de la margine est déterminée par la relation

$$TMV (\%) = TMS (\%) - TC (\%) \quad \text{équation (5)}$$

2.1.4 Teneur en composés phénoliques

La teneur en composés phénoliques totaux des margines étudiées a été estimée selon la méthode de MACHEIX et al ; (1990). Le principe de la méthode et la courbe d'étalonnage sont donnés en annexe I.

L'efficacité du traitement a été évaluée par le calcul du taux de déshydratation (RH%). La relation utilisée pour le calcul de ce rendement est :

$$RH (\%) = \frac{\text{perte de masse}}{\text{masse de la margine}} * 100 \quad \text{équation (5)}$$

La siccité S (%m/m) de la margine au cours du traitement a été calculée par la relation :

$$S \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{\text{masse initiale de la margine}}{\text{masse finale de la margine}} * TMS \quad \text{équation (6)}$$

Tel que TMS représente la teneur en matière sèche de la margine utilisée.

La méthode expérimentale utilisée pour évaluer la réduction du volume de la margine après séchage est basée sur la compensation de la perte de volume par ajout d'une huile alimentaire non miscible à la margine déshydratée. La masse volumique de l'huile utilisée est 0,933 g.ml⁻¹. Le volume d'huile ajouté, égal au volume réduit de margine, est calculé par la relation :

$$V_{huile} = \frac{m_{huile}}{\rho_{huile}} \quad \text{équation (7)}$$

Tel que m_{huile} est la masse d'huile rajoutée pour compenser la perte de volume du au séchage. Le volume final de la margine déshydratée (V_{final}) est déduit du volume initial de la margine traitée ($V_{initial}$) par soustraction en utilisant l'équation :

$$V_{final} = V_{initial} - V_{huile} \quad \text{équation (8)}$$

L'avantage de cette méthode est qu'elle peut s'appliquer aux échantillons déformables et/ou qui prennent des formes irrégulières lors du séchage.

2.2 Méthodes de traitement utilisées

2.2.1 Prétraitement des margines

Afin de débarrasser les margines utilisées de l'huile résiduelle, une centrifugation a été appliquée à 3000 rpm pendant 5 min. A l'issue de ce traitement, deux phases sont obtenues, une phase inférieure dense, chargée en particules en suspension et une autre supérieure huileuse moins dense extraite à partir des tubes à centrifugeuse en l'aspirant à l'aide d'une aiguille. Les deux phases obtenues ont été caractérisées.

A l'issue du prétraitement, le rapport volumique $V_{\phi sh}/V_m$ (%v/v) a été calculé comme suit :

$$\frac{V_{\phi sh}}{V_m} \left(\% \frac{v}{v} \right) = \frac{\text{volume de la phase supérieure huileuse}}{\text{volume de la marge traitée}} * 100 \quad \text{équation (9)}$$

2.2.2 Déshydratation à l'air libre

Le séchage de la marge à l'air libre est très lent. La méthode consiste à laisser les margines, contenues dans des bécards, dans un endroit couvert et ventilé. Une pesée quotidienne est effectuée afin de suivre l'évolution de la masse et donc l'évaporation de l'eau contenue dans les margines. La marge est remuée une fois par jour, à l'occasion de chaque pesée. Les données météorologiques températures ($T_{max}-T_{min}$) et de pression ont été notées durant toute la période de séchage. L'expérience a duré 13 jours.

Le séchage à l'air libre, ou séchage par convection naturelle, utilise la circulation d'air pour évaporer l'humidité d'un objet. Les facteurs les plus influents sont la température, la vitesse de l'air et le temps de séchage.

2.2.3 Déshydratation sous températures contrôlées

Le séchage des margines sous différentes températures, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C et 90°C, a été effectué dans une étuve. La perte de masse des margines, disposées dans des creusets, a été mesurée à intervalles de temps réguliers. Le mélange marge-additif est remué une fois par jour, à l'occasion de chaque pesée. Le séchage est arrêté lorsque la variation de la masse est minime ou nulle.

Le séchage à l'étuve de laboratoire se fait principalement par convection. L'étuve utilise la convection d'air chaud pour évaporer l'humidité des échantillons. Bien que la conduction joue un rôle dans le transfert initial de chaleur, la convection est le mécanisme principal qui assure la répartition uniforme de la chaleur et l'efficacité du séchage.

2.2.4 Déshydratation en présence de gélifiant seul

L'étude de la déshydratation des margines en présence de gélifiant seul a été menée comme suit : un mélange de margine et de gélifiant a été agité dans un erlenmeyer à l'aide d'un agitateur va-et-vient, réglé à 350 rpm, durant 5 min. La vitesse d'agitation a été déterminée expérimentalement (visuellement). C'est la vitesse à laquelle les ingrédients initiaux forment un mélange homogène. Le temps d'agitation est suffisant pour atteindre cette homogénéité. Des essais préliminaires ont été réalisés pour déterminer le rapport massique optimal gélifiant/margine : 0,5 g de gélifiant pour 25 g de margine soit un rapport de 2% m/m. Le contenu des erlenmeyers est directement versé dans des béciers. Deux modes de séchage ont été choisis, le séchage à l'air libre et à l'étuve. La déshydratation des margines, perte de masse, a été suivie durant plusieurs jours.

2.2.5 Déshydratation en présence de gélifiant-chaux

La déshydratation des margines avec le système gélifiant/chaux a été effectuée en suivant le même protocole que celui adopté lors du séchage de la margine en présence de gélifiant seul. Tenant compte de la très faible solubilité de la chaux dans l'eau pure, 25 mL, deux doses ont été testées : 0,5 et 1g de CaO pour 25 g de margine soient 2 et 4 %m/m.

La chaux vive a été choisie pour plusieurs raisons. La première réside dans sa nature alcaline qui a pour rôle de neutraliser l'acidité des margines utilisées. La seconde raison est l'affinité du calcium pour la pectine, composant principal du gélifiant (Joaqim, M., 2018) et enfin, la présence de calcium dans le produit final ne peut avoir qu'un effet bénéfique dans le cas de son utilisation pour amender les terres agricoles.

2.2.6 Déshydratation en présence de gélifiant- chaux- sciure de bois

Le suivi de la déshydratation des margines avec le système gélifiant/chaux/sciure de bois a été effectuée en suivant le même protocole que précédemment. Cinq doses de sciure de bois ont été utilisées. Les mélanges initiaux contenaient 25 g margine, 0,5 g de chaux et une masse variable de sciure de bois 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ou 2,5 g. Ceci correspond à des doses de 2, 4, 6, 8 et 10 %m/m. Les modes de séchage adoptés sont les mêmes que précédemment.

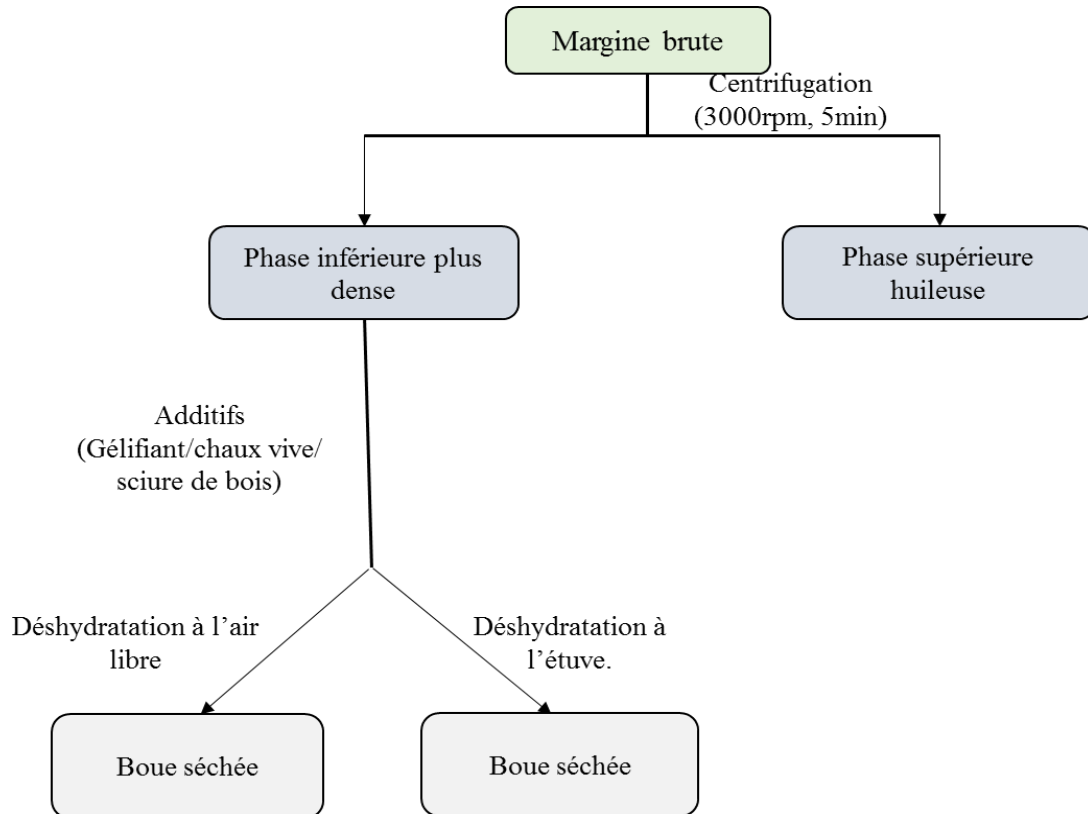


Figure II.2 Protocole suivi pour le traitement des margines.

Chapitre III : Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus au cours de cette étude. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de la caractérisation physico-chimique des différentes margines utilisées. Les résultats obtenus à l'issue du prétraitement seront abordés en second lieu. La dernière partie sera consacrée à la déshydratation des margines par différents matériaux et procédés. Les résultats obtenus sont à chaque fois interprétés et discutés.

1 Caractéristiques des margines utilisées

Les résultats de la caractérisation physico-chimique de ces margines sont donnés dans le tableau III 1. Chaque mesure ayant été réalisée en triplicata afin de s'assurer de leur fiabilité.

Tableau III.1 Caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées.

Paramètres	Margine 1	Margine 2	Margine 3
Densité	0,97 ± 0,02	1,02 ± 0,01	0,99 ± 0,01
pH	4,09 ± 0,03	4,36 ± 0,01	4,24 ± 0,01
C.P. (g/L)	39,27 ± 2,29	35,98 ± 2,24	47,55 ± 2,01
TH ($\% \frac{m}{m}$)	86,18 ± 1,81	88,78 ± 1,92	87,55 ± 1,82
TMS (% m/m)	13,82 ± 0,48	11,22 ± 0,29	12,45 ± 0,82
TC (% m/m)	0,27 ± 0,03	0,97 ± 0,04	0,48 ± 0,02
TMV (% m/m)	13,55 ± 0,76	10,25 ± 0,20	11,97 ± 0,93
C.E (mS/cm)	7,34 ± 0,25	10,61 ± 0,56	9,73 ± 0,49

La teneur en eau des margines étudiées varie entre 86 % à 89 %. Ces valeurs élevées peuvent être expliquées par le fait que les quantités considérables en eau utilisées lors de la trituration. La marge 2 présente une densité (1,02) légèrement supérieure à ces des autres margines. Toutefois, les valeurs enregistrées sont toutes de l'ordre de 1 ; ce qui peut s'expliquer par la teneur élevée des margines en eau.

Les margines étudiées sont acides. La marge 1 est légèrement plus acide que les deux autres. Les valeurs enregistrées sont en adéquation avec celles rapportées dans la littérature.

La faible teneur en cendres observée dans la margine 1 (0,27%) par rapport aux margines 2 et 3 traduit une plus faible proportion de matières minérales dans cet échantillon. Cela peut s'expliquer par la nature des olives utilisées, leur degré de maturation ou encore par les conditions du procédé d'extraction qui influencent la quantité de sels et d'éléments inorganiques transférés dans la margine.

Les margines étudiées ont des conductivités électriques qui sont respectivement 7,34 ; 10,61 et 9,73. Les valeurs très élevées de conductivité électrique mesurées au cours de notre étude peuvent être attribuées à la teneur élevée en sel utilisé pour conserver les olives avant leur trituration. (Pulido, 2016). Ces valeurs sont corrélées avec les teneurs des margines en cendres (matière minérales).

Les teneurs en composés phénoliques des margines utilisées sont plus grandes que celle (16,5 g/L) rapportée par Iboukhouléf, (2014).

Les margines brutes utilisées ont été observées au microscope optique. La figure III.1 présentes des images d'échantillons de margines grossies 400X. Les images illustrent la nature hétérogène des margines et la complexité de leur composition. L'examen des margines au microscope montre que la margine apparaît comme un milieu trouble, avec des particules hétérogènes en suspension. Ces particules peuvent correspondre à des fragments organiques (matière végétale, débris cellulaires) et à des agrégats de matières solides fines. On peut distinguer particules de formes et dimensions irrégulières, parfois des amas ou agrégats, les taches brunes que l'on observe sont généralement dues à la présence de composés phénoliques et de matières organiques complexes ainsi que des structures organiques plus foncées et des zones plus claires correspondant à des fractions minérales ou huileuses. Enfin, la coloration naturelle de la margine (brun rougeâtre à noire) apparaît dans l'image, avec des zones plus sombres (fraction organique) et plus brillantes (fraction minérale).

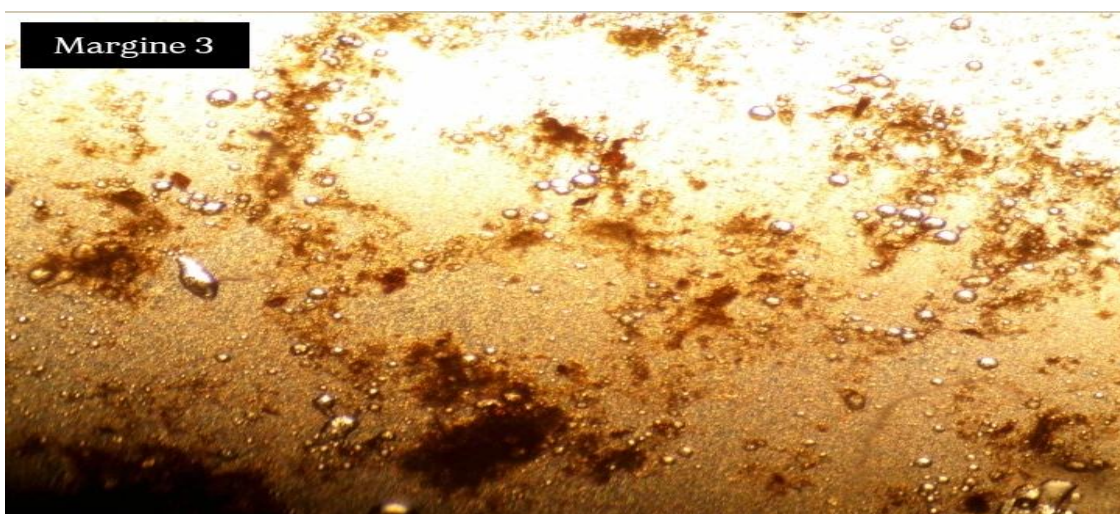
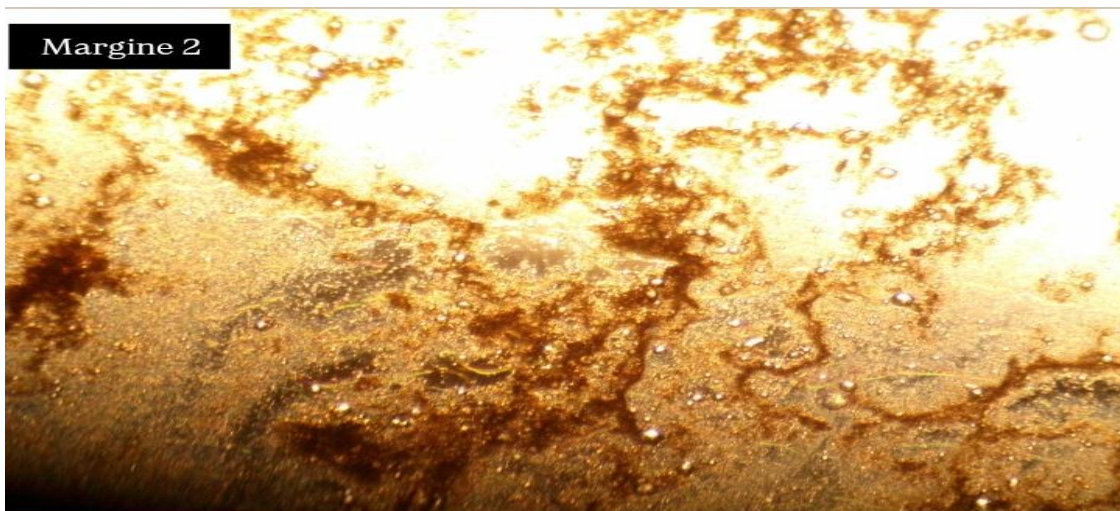


Figure III.1 Micrographies des margines utilisées obtenues par microscope électronique avec un grandissement de 400X.

2. Résultats du prétraitement des margines utilisées

Le prétraitement, par centrifugation, des margines utilisées a conduit à la formation de deux phases : une phase inférieure dense contenant l'essentiel de la matière solide et une autre supérieure huileuse. Les rapports volumiques $V_{\phi sh}/V_m$ (%v/v), obtenus à l'issue du prétraitement, sont donnés dans la figure III.2. Les résultats montrent que la marge 1 est celle qui contient la fraction huileuse (7,54%) la plus importante suivie par la marge 3 (3,38%). Les résultats obtenus montrent que la marge issue d'une huilerie traditionnelle est celle qui contient plus d'huile résiduelle comparativement aux deux autres issues de huileries modernes.

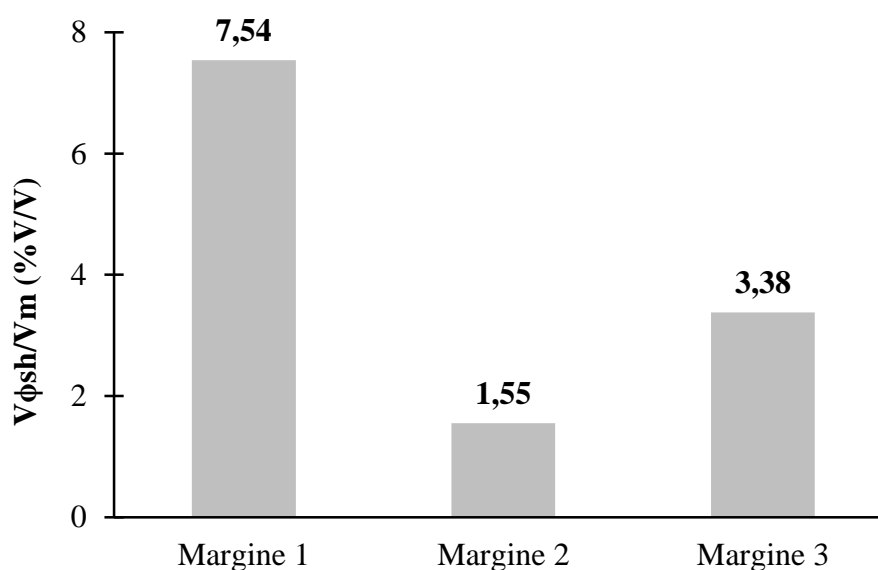


Figure III.2 Rapport volumique $V_{\phi sh}/V_m$ des margines utilisées

Le prétraitement des margines a permis de réduire considérablement leur fraction huileuse. Cependant, les conditions opératoires (vitesse et durée de la centrifugation) n'ont pas permis d'éliminer complètement l'huile résiduelle. En effet, il en reste suffisamment pour que les phases inférieures générées scintillent.

La mesure de la teneur en composés phénoliques dans la phase supérieure a montré une baisse significative. (Tableau III.2). La mesure du pH des surnageants montre une baisse de l'acidité, les valeurs des pH des surnageants sont supérieurs de plus d'une unité à celles des margines brutes. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la centrifugation a conduit à la migration des composés acides vers la phase inférieure.

Tableau III.2 Caractéristiques des surnageants

Composés	Surnageant 1		Surnageant 3	
	[CP] (g.l ⁻¹)	RCP (%)	[CP] (g.l ⁻¹)	RCP (%)
phénoliques	30,82	21,5	21,44	54,91
Acidité	5,59		5,35	

Dans le cas de la marge 2, le volume de surnageant a été négligeable. Nous n'avons pas jugé opportun de mesurer la teneur en composés phénoliques. La figure III.3 montre des images des surnageants (phase huileuse) issus du prétraitement des marges 1 et 3.



Figure III.3. Images des surnageants issus du prétraitement des marges 1 et 3.

Dans le tableau III.3 sont données les teneurs des phases inférieures en eau, matière sèche, cendres et matière volatile. Les résultats obtenus, suite au prétraitement, montrent une variation de ces teneurs comparativement aux marges brutes utilisées ; en particulier, les valeurs des teneurs en matière sèche qui ont baissées considérablement dans le cas des marges 1 et 3.

Tableau III.3 Composition des phases inférieures.

Paramètres	Margine 1	Margine 2	Margine 3
TH ($\% \frac{m}{m}$)	89,39 \pm 0,85	89,77 \pm 1,02	89,87 \pm 1,10
TMS ($\% \frac{m}{m}$)	10,65 \pm 0,37	10,23 \pm 0,18	10,13 \pm 0,70
TC ($\% \frac{m}{m}$)	0,36 \pm 0,03	0,67 \pm 0,03	0,53 \pm 0,02
TMV ($\% \frac{m}{m}$)	10,28 \pm 0,56	09,56 \pm 0,18	9,60 \pm 0,74

3. Déshydratation des margines étudiées

3.1 Déshydratation à l'air libre

L'évolution, au cours du temps, du taux de déshydratation des margines d'olives laissées à l'air libre est représentée dans la figure III.3. Les essais de séchage à l'air libre des margines étudiées ont duré 13 jours au cours desquels les températures journalières ont considérablement varié. Les valeurs limites enregistrées sont respectivement (Tmax/Tmin) : 19°C/7°C et 28°C/16°C.

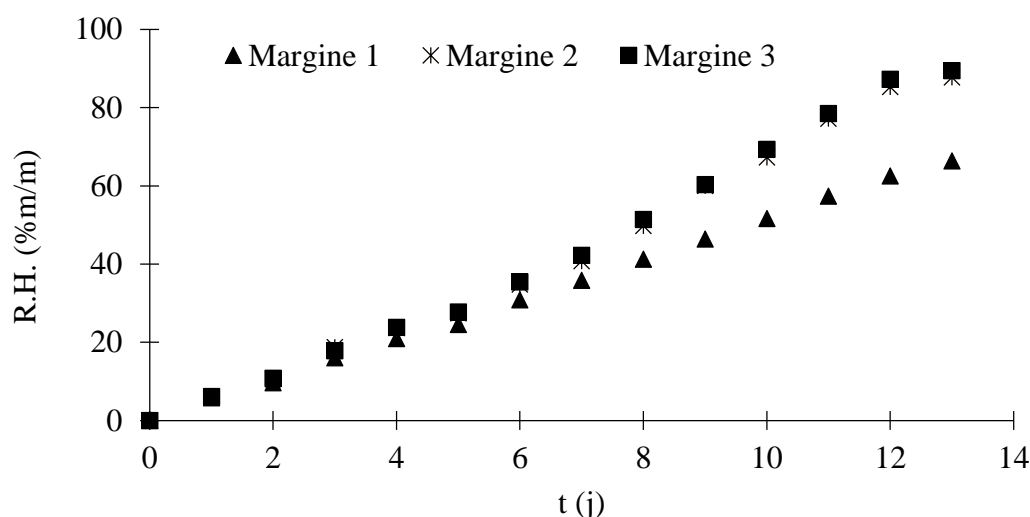


Figure III.4 Evolution du taux de déshydratation (RH%) au cours du séchage à l'air libre

(Condition : surface d'échange 28,26 cm²)

Les résultats obtenus montrent que l'évaporation de l'eau contenue dans les trois margines étudiées s'effectuait de manière similaire au cours des premiers jours. Toutefois, le phénomène de déshydratation des margines s'est accéléré pour les margines 2 et 3 à partir du 6^{ème} jour. Après 13 jours, les taux de déshydratation sont de 66,3% ; 87,6% et 87,9 % et les siccités finales des margines séchées sont 31,7% ; 82,9% et 96,9 % respectivement pour les margines 1, 2 et 3. La vitesse de déshydratation, perte d'eau, est comprise entre 3,22 et 0,83 kg/m²/j, entre 3,32 et 0,52 kg/m²/j et entre 3,55 et 0,47 kg/m²/j, respectivement dans le cas des margines 1, 2 et 3.

Il faut signaler que les essais de déshydratation des margines ont été réalisés dans des conditions climatiques telles que écarts de températures journalières Tmax/Tmin ont fluctué entre 19/7°C au premier jour et 28/16°C au 13^{ème} jour. Il est évident que des températures plus basses conduiraient au rallongement du temps de séchage. Cependant, le séchage des margines reste une option de traitement viable qui permet d'éviter leur rejet dans le milieu naturel sans traitement préalable.

3.2 Déshydratation sous température contrôlée

Les margines étudiées ont été étudiées dans une étuve réglée à 50, 60 et 70 °C. Sur les figures III.5, III.6 et III.7 sont représentées évolutions des taux de déshydratation des margines à 50, 60 et 70 °C.

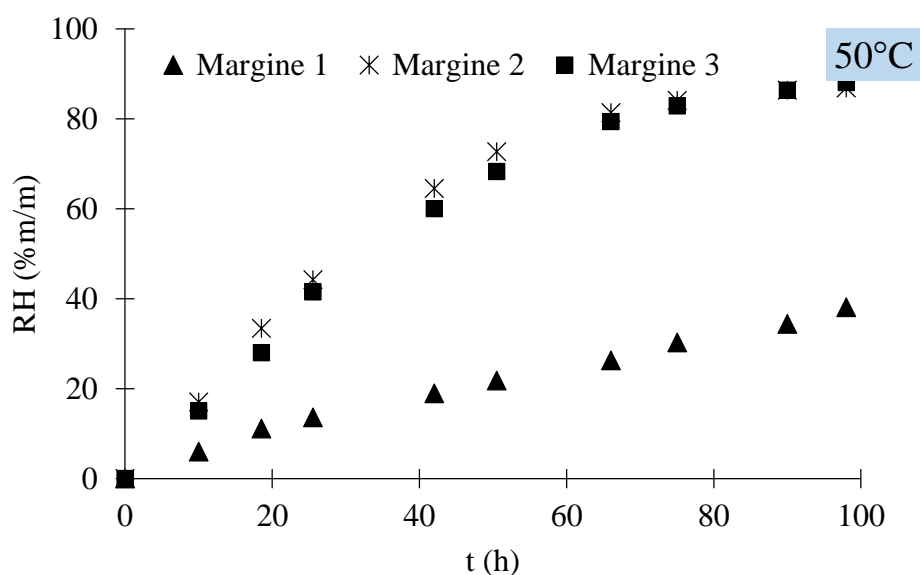


Figure III.5 Evolution du taux de déshydratation des margines séchées à 50°C.

L'évolution du rapport massique à T=60°C au cours du temps est représenté par la figure III.3

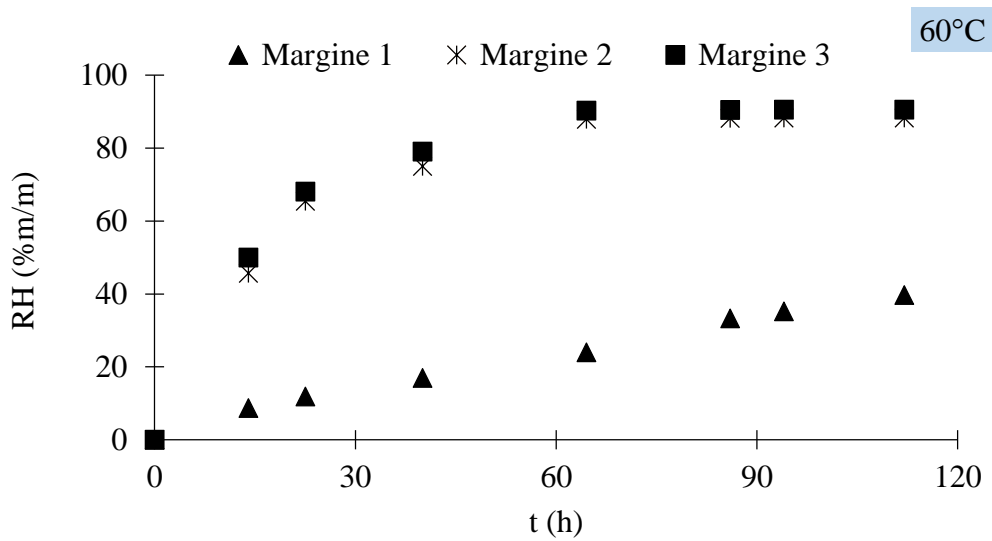


Figure III.6 Evolution du taux de déshydratation des margines séchées à 60°C.

La variation du rapport massique à 70°C au cours du temps est représenté dans la figure III.4

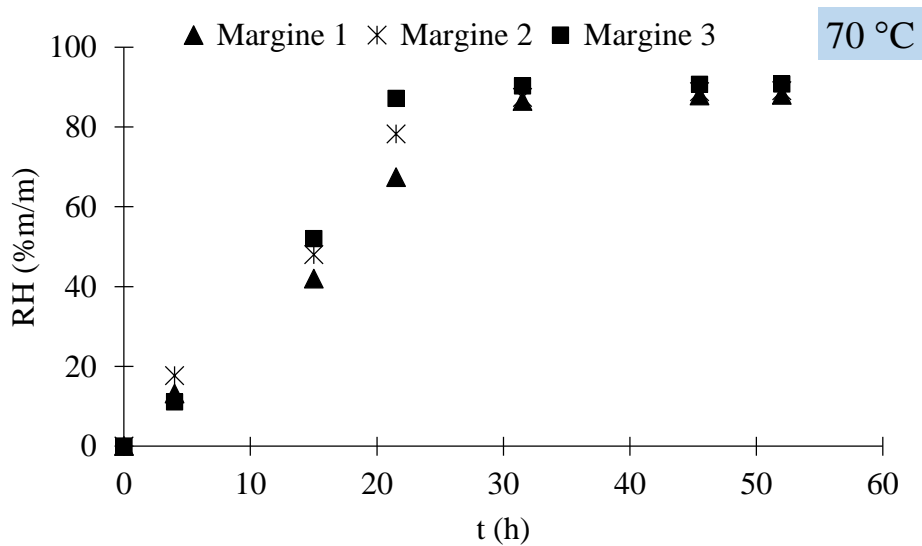


Figure III.7 Evolution du taux de déshydratation des margines séchées à 70°C

Les données récoltées du séchage des margines à 50, 60 et 70 sont présentées dans le tableau III.4. Notons que Δm et ΔV représentent les taux de réduction respectivement de la masse et du volume des margines.

Tableau III.4 Données récapitulatives du séchage des margines sous températures contrôlées

Margine 1				
T (°C)	Durée (h)	Δm (%)	ΔV (%)	Siccité finale (%)
50	98	38,1	36,6	17,3
60	112	88,8	86,2	78,2
70	52	88,1	85,4	88,0
Margine 2				
T (°C)	Durée	Δm (%)	ΔV (%)	Siccité finale (%)
50	98	39,7	38,1	17,7
60	112	88,2	85,6	87,0
70	52	87,8	87,8	93,6
Margine 3				
T (°C)	Durée	Δm (%)	ΔV (%)	Siccité finale (%)
50	98	88,0	84,5	88,6
60	112	89,1	86,4	93,6
70	52	90,7	88,0	98,5

D'autres températures de travail, 80 et 90 °C, ont été testées cependant les résultats obtenus ne sont pas présentés dans ce document.

3.3 Déshydratation en présence de gélifiant seul

Après avoir effectué les essais de déshydratation des margines sous différentes conditions mais sans aucun composé chimique ajouté, une seconde série de tests a été menée. Il s'agit de suivre l'effet d'un gélifiant, mélange de 3 polymères, dont le composé majoritaire est la pectine. Ce travail fait suite à une étude précédente au cours de laquelle ce gélifiant a été utilisé comme flocculant (Lateb et al., 2024).

Une série de test de déshydratation des margines traitées avec le gélifiant seul a été réalisée dans une étuve réglée à 90°C. Le traitement thermique a été effectué dans des boites de pétri en verre et a duré 3h. Les résultats obtenus présentés dans la figure III.8 montrent que les margines se comportent différemment en présence du gélifiant. Dans le cas de la marge 1, l'augmentation de la dose de gélifiant influe positivement sur le taux de sa déshydratation qui passe de 33% à 58,7%. Mais cela n'est pas le cas des margines 2 et 3 où une légère baisse est enregistrée (4 à 5%).

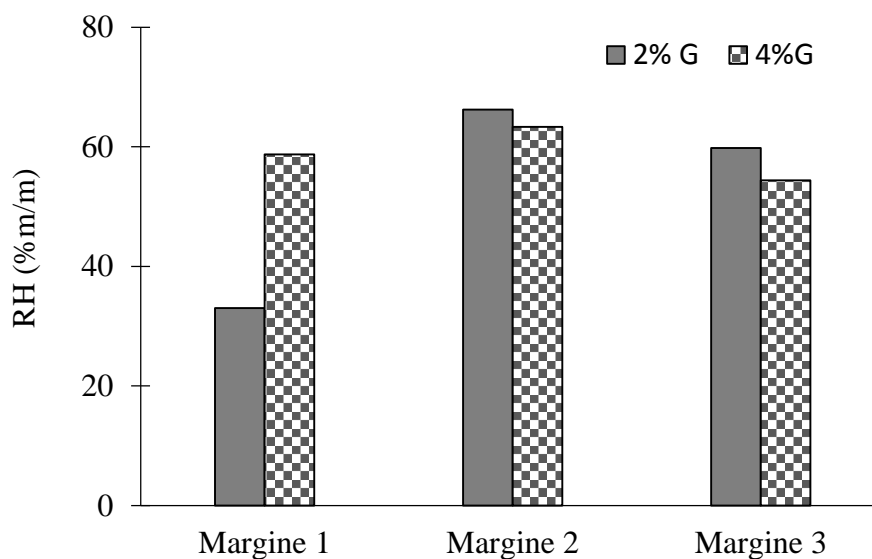


Figure III.7 Effet du gélifiant seul sur la déshydratation des margines.

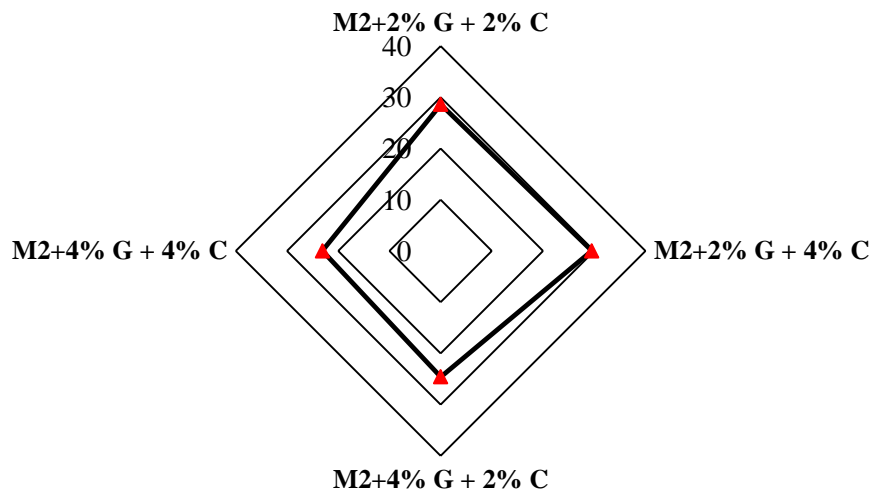
Une fois sortie de l'étuve, l'odeur caractéristique de la marge d'olive traitée par le gélifiant a presque disparu notamment dans le cas des margines 2 et 3. Dans le cas de la marge 1, l'odeur a certes diminué mais elle reste présente ; cela est probablement dû à sa teneur plus élevée en huile résiduelle.

En outre, l'utilisation du gélifiant permet de modifier la texture de la marge qui s'épaissit considérablement jusqu'à devenir pâteuses, ce qui est un paramètre de facilitation de leur gestion (manutention et stockage).

3.4 Déshydratation en présence de gélifiant et chaux

Une série de déshydratation a été lancée en tenant compte de pourcentages de gélifiant et celui de la chaux. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure III.8.

24h



48h

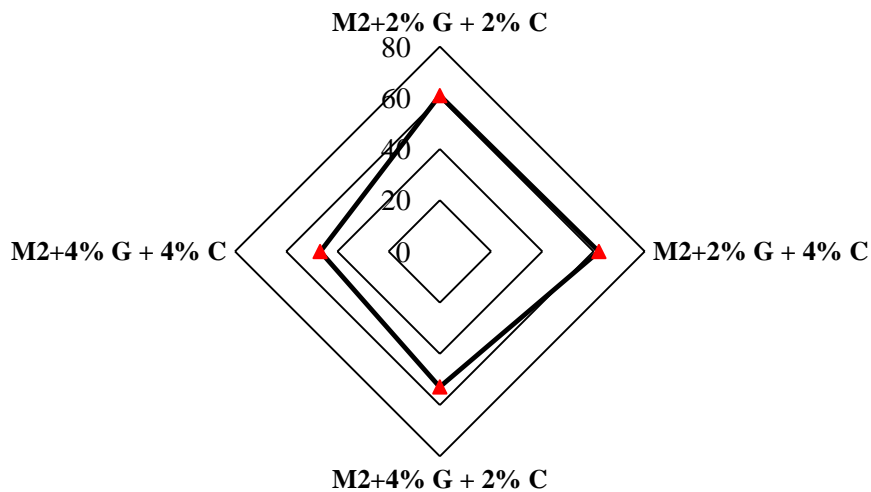


Figure III.8 Effet des doses de géliifiant et de chaux sur la déshydratation
 (Conditions : $T = 23^{\circ}\text{C} - 14^{\circ}\text{C}$; Surface d'échange = $56,7\text{cm}^2$)

La margine 2 a été déshydratée en présence du système géliifiant/chaux. Deux dosages ont été utilisés 4% et 2% (m/m). Les résultats obtenus (Figure III.8) montrent que l'utilisation d'une dose de 2% de géliifiant permet d'enregistrer des rendements de déshydratation meilleurs comparativement à l'emploi d'une dose de 4%. Les résultats enregistrés après 48h de séchage à l'air libre, confortent ceux relatifs à 24h.

Concernant la dose de chaux optimale à utiliser, les rendements obtenus montrent une amélioration négligeable (1%) lorsque la dose de chaux est doublée. En conséquent, nous estimons que les doses optimales à utiliser sont 2% géliifiant et 2% chaux.

Le suivi de l'acidité des produits finaux a permis de mettre en évidence l'effet de la chaux. En effet, en présence de géliifiant seul, le pH variait entre 4 et 5 pour un rapport produit

séché/eau de 5% m/m. Dans le cas des margines traitées par le système gélifiant/chaux la valeur du pH était comprise entre 8 et 10.

3.5 Déshydratation en présence de gélifiant, chaux et sciure de bois

Après avoir optimisé les doses de gélifiant et de chaux à utiliser, l'effet de la sciure de bois sur la déshydratation de la margine 2 a été étudié. Les résultats obtenus, présentés dans la figure III.9, montrent que la présence de la sciure de bois accélérât l'évaporation de l'eau contenue dans la margine. Quel que soit la dose de sciure de bois utilisée, 2 à 10% m/m, le taux de déshydratation sont supérieurs à celui enregistré en présence de gélifiant et chaux uniquement (11,9 %).

D'après la figure III.9, le plus grand taux de déshydratation (17,1%) correspond à une dose de 4% m/m de sciure de bois, tandis que le taux le plus faible (14,5%) est celui réalisé avec 8% m/m. Nous estimons que la dose optimale à utiliser est 2% m/m et ce pour minimiser le volume du produit final.

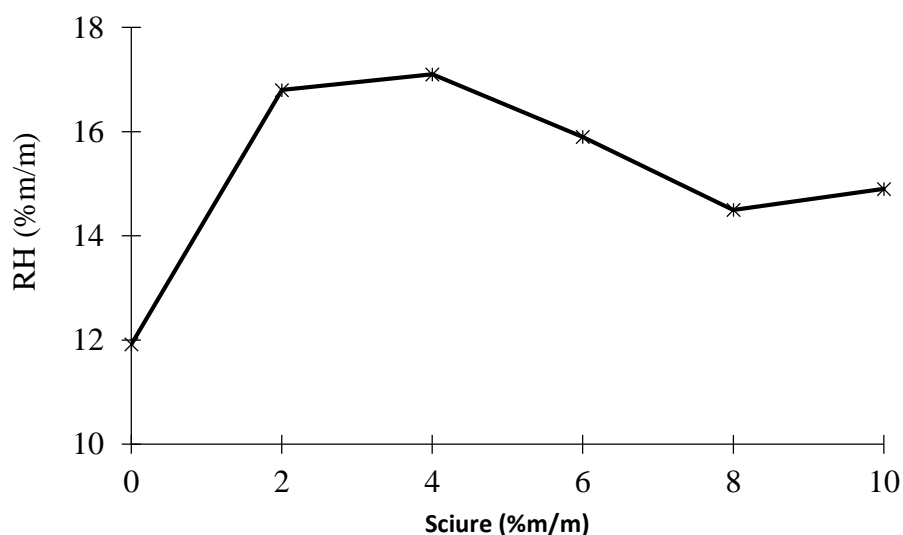


Figure III.9 Effet de la dose de sciure de bois sur le taux de déshydratation

(Conditions : T= 19°C-13°C ; Surface d'échange =56,7cm²)

La présente étude, réalisée à l'échelle laboratoire, a permis de tester un procédé innovant de traitement des margines d'olives. Les traitements appliqués ont permis de réduire de manière très significative le volume et la masse des margines traitées ; ce qui a pour conséquence la facilitation de la gestion des produits finaux obtenus.

Conclusion

Notre travail a porté sur le traitement des margines d'olives par des procédés physicochimiques. Les margines utilisées ont été caractérisées. Les analyses ont montré qu'il s'agit d'effluents acides ($\text{pH} = 4,1-4,3$) très chargés en composés phénoliques (39-47 g/L).

Les margines traitées ont subi un prétraitement en vue de les débarrasser de leur huile résiduelle.

Des matériaux naturels, des biopolymères, de la chaux vive et de la sciure de bois, ont été valorisés au cours de cette étude. Un mélange de biopolymères est utilisé pour ses propriétés épaississantes, la chaux vive pour remédier à l'acidité des margines tandis que la sciure de bois est employée pour son affinité avec les constituants des margines.

Deux modes de séchage ont été testés : l'évaporation à l'air libre et sous températures contrôlées. La présente étude a montré que la déshydratation des dépendait non seulement des conditions opératoires mais aussi par sa composition. L'étude paramétrique a permis de déterminer les doses optimales à utiliser qui sont 2% m/m de gélifiant, 2% m/m de chaux vive et 2% m/m de sciure de bois ; ce qui correspond à un rapport massique margine/additif de 50/1 (2%).

Bien que la déshydratation des margines sous atmosphère contrôlée soit plus rapide, nous considérons que l'évaporation à l'air libre constitue la solution la plus adaptée étant donnée la situation socio-économique de nos oléifacteurs.

Les méthodes utilisées ont permis de réduire de manière significative la quantité de ces margines en volume et en masse. Les rendements de séchage enregistrés ont été très élevés (proches de 100%). Les produits séchés obtenus peuvent être valorisés dans des filières adaptés, telles que le compostage, l'utilisation comme fertilisant après neutralisation de l'acidité, ou l'intégration aux déchets verts. Les résultats satisfaisants obtenus au cours de cette étude pourraient être confortés par une application à l'échelle pilote.

Références bibliographiques

1. Aggelis, G., Iconomou, D., Christou, M., Papanikolaou, S., Komaitis, M., Koutinas, A. A., & Marchant, R. (2003). Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process. *Water Research*, 37(16), 3897-3904.
2. Akretche, H., Pierre, G., Moussaoui, R., Michaud, P., & Delattre, C (2019). Valorization of olive mill wastewater for the development of biobased polymer films with antioxidant properties using eco-friendly processes. *Green chemistry*, 21 (11), 3065-3073
3. Al Bawab, A., Ghannam, N., Abu-Mallouh, S., Bozeyya, A., Abu-Zurayk, R. A., Al-Ajlouni, Y. A., ... & Abu-Dalo, M. A. (2018, February). Olive mill wastewater treatment in Jordan : A review. In *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* (Vol. 305, No. 1, p. 0120002). IOP Publishing.
4. Azaizeh, H., Halahliah F., Najami, N., Brunner, D., Faulstich, M., & Tafesh, A. (2012, October 15). Antioxidant activity of phenolic fractions in olive mill wastewater. *Food Chemistry*, 134(4), 2226-2234.
5. Azzam, M. O., Al-Gharabli, S.I., & Al-Harabsheh, M. (2018). Olive mills wastewater treatment using local natural Jordanian clay. *Desalination and Water Treatment*, 53(3), 627-636.
6. de Bock, M., Thorstensen, E.B., Derraik, J.G., Henderson, H. V., Hofman, P.L., & Cutfield, W.S. (2013). Human absorption and metabolism of oleuropein and hydroxytyrosol ingested as olive (*Olea europaea* L.) leaf extract. *Molecular Nutrition & Food research*, 57(11), 2097-2085.
7. Degrémont, sa. (1963). *Mémento technique de l'eau*. Ed. Techniques Ingénieur.
8. El-Abbassi, A., Kiai, H., & Hafidi, A. (2017). Olive mill wastewater : a review on the valorization of the bioactive compounds and the sustainable management options. *Journal of Environmental Management* 181, 657-675
9. Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Monaco, P., Nardelli, A., Parrella, A. & Temussi, F. (2003). Environmental effects caused by olive mill wastewaters : toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(4), 1005-1009.
10. Fleyfel, L. M., Matta, J., Sayegh, N. F., & El Najjar, N. H. (2024). Olive mill wastewater treatment using coagulation/flocculation and filtration process. *Heliyon*, 10(22).
11. Iboukhoulef, H. (2014). *Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton-like (H₂ O₂/Cu)* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
12. Imane, Q. A. R. R. A. E. Y. (2022). *La codigestion des margines et du fumier de volaille dans l'optique d'une valorisation énergétique et agronomique*.
13. Iqbal, J. M., Akbar, W. M., Aftab, M. R., Younas, I., & Jamil, U. (2019). Heat and mass transfer modeling for fruit drying : a review. *MOJ Food Processing & Technology*, 7(3), 69-73.

14. Israà, H. A. R. I. R., &Djihane, N. N. Valorisation des boues de la station d'épuration de Bathioua Oran.
15. Jeguirim, M., Dutournié, P., Zorpas, A. A., &Limousy, L. (2017). Olive mill wastewater : From a pollutant to green fuels, agricultural water source and bio-fertilizer—Part1. The dryingkinetics. *Energies*, 10(9), 1423.
16. Joaqim Mahé. 2018. La pectine. Applications d'un polymère biodégradable dans le domaine de la santé. Doctoral dissertation. Université d'Angers. France.
17. Khoufi, S., Feki, F., &Sayadi, S. (2007). Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of HazardousMaterials*, 142 (1-2), 58-67.
18. Koutrotsios, G., &Zervakis, G.I. (2014). Comparative examination of the olive mill wastewater biodegradation process by various wood-rot macrofungi. *BioMedResearch International*, 2014, 482937.
19. Lateb, Y., Moussaoui, R., Elias, A., Sharrock, P.,&Amrouche, T. (2024). Centrifugation effect on olive mill wastewater treatment by coagulation-flocculation using Ca (OH)₂ – pectin system. *Waste and biomass Valorization*, 15, 4051-4060.
20. Obeid, H. K., Bedgood, D.R.Jr., Prenzler, P.D., &Robards, K (2007). Bioscreening of Australian olive mill waste extracts :biophenol content, antioxidant, antimicrobial and molluscicidal activities.
21. Ouzounidou, G., Zervakis, G. I., &Gaitis, F. (2010). Raw and microbiologically detoxified olive mill waste and their impact on plant growth. *Terrestrial&AquaticEnvironmentalToxicology*, 4(1), 21-38.
22. Sahraoui, N., Moussadek , R., Faci, M.,&Hafidi, M. (2012). Effet de l'épandage des margines sur les propriétés chimiques d'un sol et sa biomasse microbienne. *Nature & Technologie*, 7, 39-45
23. Vaz, T., Quina, M. M., Martins, R. C., & Gomes, J. (2024). Olive mill wastewater treatment strategies to obtain quality water for irrigation: A review. *Science of the Total Environment*, 172676.
24. Yahiatene, A. (2024). Traitement et valorisation de la margine d'olive (Doctoral dissertation, UMMTO).
25. Zavra, A., Hatzigiannakis, E., Oikonomou,E. K.,&Guitonas, A. (2024). Biodegradation of olive mill wastewater by two bacterial strains. *Desalination and Water treatment*, 317, 100180.

ANNEXES

Annexe I :

Dosage des composés phénoliques :

Le dosage des composés phénoliques totaux de la margine a été réalisée en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. En milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent l'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$) et l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) du réactif du Folin-Ciocalteu en un mélange de couleur bleu d'oxyde de tungstène (W_8O_{13}) de molybdène (Mo_8O_{13}). L'intensité de la coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans la margine.

La teneur en composés phénoliques a été déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement obtenue en utilisant des solutions d'acides galliques à différente concentration.

Pour chaque essai réalisé, les margines traitées ont été diluées 100 fois, sont ajouté 10ml d'eau distillée et 0,5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu. Après 3minutes de réaction, 1ml d'une solution saturée de Na_2CO_3 est ajoutée au mélange. La solution obtenue est bien agitée et laissée à l'obscurité pendant 40min jusqu'à apparition d'une coloration bleu. La densité optique de la solution est mesurée contre l'essai à blanc à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU à une longueur d'onde de 751nm

L'acide gallique a servi d'étalon pour le tracé de la courbe d'étalonnage. Une solution mère de l'acide gallique de concentration de 0,4 g/L a été préparée en dissolvant une masse de 0,04 g de ce composé dans 100ml d'eau distillée.

Des solutions filles de concentration 0,025 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 g/L ont été préparées par dilution de la solution mère. La courbe d'étalonnage de l'acide gallique est représentée dans la figure 1.

Analyse par spectroscopie UV-Visible

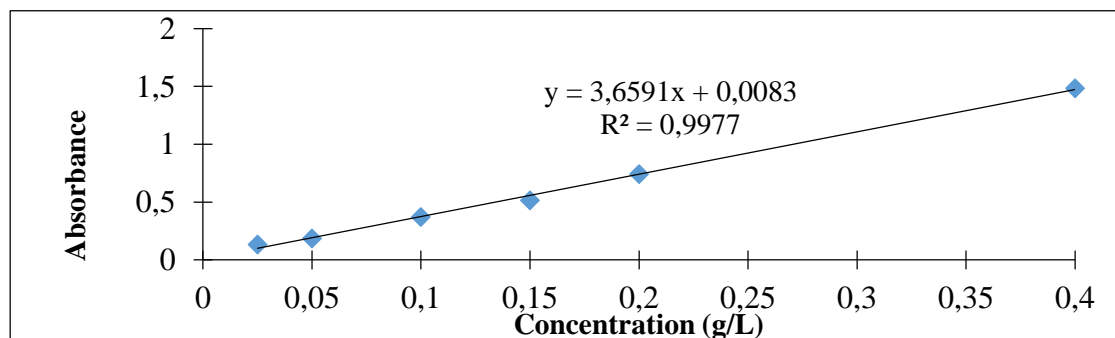


Figure 1. Courbe d'étalonnage des composés phénoliques.

Annexe II :

Aspect visuel et consistance des margines déshydratées

Echantillon	Couleur	Odeur	Consistance
25 g M1	Marron	Odeur caractéristique	Pâteux
25 g M2	Noir	Odeur caractéristique	Pâteux
25 g M3	Noir	Odeur caractéristique	Solide
25 g M1 + 0,5 gélifiant	Noir	Odeur caractéristique	Solide
25 g M2 + 0,5 gélifiant	Noir	Odeur caractéristique	Solide
25 g M3 + 0,5 gélifiant	Noir	Atténuée	Solide
25 g M1 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux	Noir	Atténuée	Solide
25 g M2 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux	Noir	Très atténuée	Solide
25 g M3 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux	Noir	Très atténuée	Solide dur
25 g M1 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux+ 0,5 sciure	Noir	Très atténuée	Solide
25 g M2 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux+ 0,5sciure	Noir	Odeur disparue	Solide
25 g M3 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux+ 0,5sciure	Noir	Odeur disparue	Solide
25 g M2 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux+ 0,5 sciure	Noir	Odeur disparue	Solide
25 g M2 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux+ 1 sciure	Noir	Odeur disparue	Pâteux
25 g M2 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux+ 1,5 sciure	Marron foncé	Odeur disparue	Solide
25 g M2 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux+ 2 sciure	Marron foncé	Odeur disparue	Solide
25 g M2 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux+ 2,5 sciure	Marron	Odeur disparue	Solide
25 g M1 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux (90°C, 1h à l'étuve)	Noir	Odeur disparue	Solide
25 g M2 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux (90°C, 1h à l'étuve)	Noir	Odeur caractéristique	Solide
25 g M3 + 0,5 gélifiant+ 0,5 chaux (90°C, 1h à l'étuve)	Noir	Odeur caractéristique	Solide
25 g M1 + 0,5 chaux	Marron	Odeur caractéristique	Liquide
25 g M2 + 0,5 chaux	Marron	Odeur caractéristique	Pâteux
25 g M3 + 0,5 chaux	Marron	Atténuée	Liquide
25 g M1 + 0,5 sciure	Marron	Odeur caractéristique	Liquide
25 g M2 + 0,5 sciure	Marron	Odeur caractéristique	épaisse
25 g M3 + 0,5 sciure	Marron	Odeur caractéristique	Liquide