

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

### *THEME*

*Élimination des composés phénoliques des  
margines par résine*

*Présenté par :* M<sup>me</sup>. GACEM ép. BELKESSAM Habiba  
M<sup>elle</sup> OUMESSOUM Tassadit

*Soutenu publiquement, le 03 /07 /2017, devant le Jury composé de :*

M <sup>r</sup> MOUSSAOUI Ramdane	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
M <sup>lle</sup> CHAOUADI Hiba	MAB	UMMTO	PROMOTRICE
M <sup>me</sup> HATEM ép. MAKOUDI Rokia	MAA	UMMTO	EXAMINATRICE
M <sup>r</sup> MECHOUET Mourad	MCA	UMMTO	EXAMINATEUR

## Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire de chimie, faculté des sciences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Nous souhaitons remercier le responsable de ce laboratoire pour son accueil.

En premier lieu, Nous tenons à remercier le bon Dieu le Tout Puisant qui nous a donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Tous nos infinis remerciements à notre promotrice M<sup>lle</sup> CHAOUADI Hiba, Maitre Assistante classe B à l'UMMTO pour le temps précieux qu'elle nous a consacré, pour son sérieux et pour le fait de n'avoir ménagé aucun effort afin de mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Nos sincères remerciements à M<sup>r</sup> MOUSSAOUI Ramdane, Professeur à UMMTO pour l'honneur qu'il nous a fait de présider le jury.

Toute notre respectueuse reconnaissance M<sup>me</sup> HATEM ép. MAKOUDI Rokia, Maitre Assistante classe A à UMMTO d'avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Nous remercions également chaleureusement M<sup>r</sup> MECHOUET Mourad, Maitre de Conférence classe A à UMMTO pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Un grand merci à nos parents.

Enfin nous remercions tous ceux qui ont contribués de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail, trouvant ici l'expression de notre profonde gratitude et profond respect.

## *DEDICACE*

*A mon cher époux*

*A mes très chers parents*

*A mes chers frères*

*A mes adorables sœurs*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis (es)*

*A tous ceux qui me sont chers....*

*...Hanane*

## *DEDICACE*

*A mon cher époux*

*A mes très chers parents*

*A mes chers frères*

*A mes adorables sœurs*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis (es)*

*A tous ceux qui me sont chers....*

*...Souad*

### Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Représentation schématique du phénomène d'adsorption.....	06
<b>Figure 2</b> : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (1960).....	07
<b>Figure 3</b> : Filtration sous vide des margines .....	11
<b>Figure 4</b> : Mesure de la densité des margines .....	12
<b>Figure 5</b> : Décantation des margines .....	14
<b>Figure 6</b> : Dosage des polyphénols des margines .....	15
<b>Figure 7</b> : Synthèse de la résine.....	15
<b>Figure 8</b> : Courbe de titrage de la margine par l'hydroxyde de potassium .....	20
<b>Figure 9</b> : Spectre infrarouge de la margine mère et margine traitée.....	21
<b>Figure 10</b> : Images MEB de la margine mère .....	23
<b>Figure 11</b> : Spectre UV margine mère diluée 250 fois.....	23
<b>Figure 12</b> : Spectre infrarouge de la résine pure et de la résine chargée.....	24
<b>Figure 13</b> : Image d'une résine pure au microscope électronique à balayage.....	26
<b>Figure 14</b> : Image d'une résine chargée au microscope électronique à balayage .....	26
<b>Figure 15</b> : Influence du temps de contact sur l'adsorption des polyphénols .....	27
<b>Figure 16</b> : Influence de pH sur l'adsorption des composés phénoliques des margines sur la résine .....	28
<b>Figure 17</b> : Influence de la température sur l'adsorption des polyphénols.....	29
<b>Figure 18</b> : Influence du rapport liquide - solide (L/S) sur l'adsorption des composés phénoliques des margines sur la résine .....	30
<b>Figure 19</b> : Effet de la dilution sur l'adsorption des composés phénoliques.....	31
<b>Figure 20</b> : Isotherme d'adsorption des composés phénoliques sur la résine .....	32
<b>Figure 20</b> : Isotherme d'adsorption sur la résine selon le Modèle de Langmuir.....	33
<b>Figure 21</b> : Isotherme d'adsorption sur la résine selon le modèle de Freundlich.....	33

### Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Les caractéristiques physico chimiques des margines .....	04
<b>Tableau2</b> : Caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées.....	19
<b>Tableau3</b> : Attribution des bandes caractéristiques du spectre FTIR de la margine.....	22
<b>Tableau4</b> : Caractéristiques de la résine synthétisée .....	24
<b>Tableau5</b> : Attribution des bandes caractéristiques du spectre FTIR de la résine .....	25
<b>Tableau6</b> : Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur la résine.....	34

## Liste des abréviations

- DO : Densité optique
- MES : Matières en suspension
- DCO : Demande Chimique en Oxygène
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage
- IR : Spectrométrie infrarouge
- UV : Spectroscopie UV
- MS : Matière sèche
- TE : Teneur en eau
- Tc : Taux de cendre
- MV : Matières volatiles
- MG : Matière grasse
- ms/cm : Milli siemens/Centimètre (unité de la conductivité électrique)
- pH : Potentiel hydrogène
- k : Constante expérimentale de Langmuir
- t : Temps (min)
- T : Température en °C
- V : Volume de la solution d'adsorbat en (ml)
- C<sub>0</sub> : Concentration initiale (g/l)
- C<sub>e</sub> : Concentration à l'équilibre (g/L)
- R<sup>2</sup> : Coefficient de détermination
- q<sub>e</sub> : Quantité adsorbée a l'équilibre (mg/g)
- q : Quantité adsorbée en temps t (mg/g)
- q<sub>max</sub> : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
- m : Masse d'adsorbant (g)
- K<sub>f</sub>, n : Constante expérimentale de Freundlich
- d : Densité
- H% : Humidité
- q<sub>m</sub> : Capacité d'adsorption ultime
- R(%) : Rendement

---

# Sommaire

Remerciement

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE..... 01

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **Chapitre I : Partie théorique**

I.1. L'oléiculture en Algérie ..... 03

I.1.1. Les sous-produits de l'oléiculture ..... 03

I.1.2. Les margines ..... 03

I.1.2.a. Les caractéristiques physico-chimiques ..... 04

I.1.2.b. Caractéristiques microbiologiques ..... 04

I.1.2.c. Les composés phénoliques des margines ..... 05

I.1.2.d. Problématique environnementale générée par les margines ..... 05

I.2. L'adsorption ..... 06

I.2.1. Différents types de phénomène d'adsorption ..... 06

I.2.2. Isothermes d'adsorption ..... 07

I.2.2.a. Calcul des quantités adsorbées ..... 08

I.2.2.b. Modélisation de l'adsorption ..... 08

I.3. Résine ..... 10

I.3.1. Résine échangeuse d'ions ..... 10

I.3.1.a. Définition ..... 10

I.3.1.b. L'échangeur d'ions ..... 10

### **Chapitre II: Etude expérimentale**

II.1. Matériels ..... 11

II.2. Méthodes ..... 11

II.2.1. Préparation des margines ..... 11

II.2.1.a. Caractérisation des margines .....	12
II.2.2. Synthèse de la résine.....	15
II.2.2.a. Caractérisation de l'adsorbant.....	16
II.3. Les techniques de spectrophotométrie.....	17
II.3.a. La spectroscopie UV.....	17
II.3.b. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	18
II.3.c. Microscope électronique à balayage.....	18
II.4. Adsorption des composés phénoliques des margines sur la résine.....	18
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
III.1. Caractéristiques des margines .....	19
III.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge de la marge mère et traitée.....	21
III.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB) de la marge mère .....	23
III.1.3. Analyse par spectroscopie UV marge mère .....	23
III.2. Caractérisation de la résine.....	24
III.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) de la résine ....	24
III.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB) de la résine.....	26
III.3. Adsorption des composés phénoliques des margines sur la résine .....	27
III.3.1. Effet du temps de contact sur le taux d'élimination des composés phénoliques .....	27
III.3.2. Effet de pH sur le taux d'élimination des composés phénoliques.....	28
III.3.3. Effet de la température sur le taux d'élimination des composés phénoliques.....	29
III.3.4. Effet du rapport liquide - solide (L/S) sur le taux d'élimination des composés phénoliques .....	30
III.3.5. Effet de la dilution sur l'adsorption des composés phénoliques .....	31
III.4. Modélisation du phénomène d'adsorption .....	32
III.4.1. Isotherme d'adsorption.....	32
III.4.2. Modélisation.....	33
Conclusion.....	35

Références bibliographiques ..... 36

Annexes ..... 38

**Introduction :**

L'olivier symbole de la paix, de la sagesse et de la fécondité, est un arbre qui est connu depuis l'antiquité. L'industrie oléicole engendre deux sortes de résidus, l'un solide : les grignons et l'autre liquide : les margines.

Les grignons ne posent pas de problèmes environnementaux, du fait qu'ils peuvent être valorisés en tant qu'aliment pour le bétail ou pour la combustion, mais les margines sont classées parmi les effluents les plus exigeants dans leur épuration vu leurs quantités élevées et leurs charges polluantes importantes.

Les margines posent donc des sérieux problèmes pour l'environnement. Leurs effets nocifs dérivent en grande partie de leur teneur en composés polyphénoliques dont certains sont très difficilement biodégradables. Lorsque celles-ci sont rejetées dans la nature sans aucun contrôle, il faut alors prévoir une contamination des nappes phréatiques, la pollution des eaux superficielles, colmatage des sols et le dégagement d'odeurs nauséabondes. C'est pourquoi un traitement préalable serait nécessaire.

Ces considérations ont conduit plusieurs chercheurs à développer des procédés de décontamination. Ces techniques aussi bien physiques, chimiques et même biologiques consistent à traiter ces effluents en vue de réduire leur impact sur l'environnement. [1]

L'objectif de cette présente étude est la recherche d'un matériau adsorbant, pouvant donner de bons taux d'élimination des composés phénoliques des margines d'olives. Ce matériau consiste en une résine échangeuse d'ions à base d'aniline, de formol et d'acide chlorhydrique.

Pour cela, nous avons partagé notre étude en trois parties :

Dans la première partie de notre travail, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les margines, la résine et le phénomène d'adsorption.

La seconde partie est constituée de la partie expérimentale au cours de laquelle, nous avons synthétisé une résine échangeuse d'ions qui a été utilisée pour le traitement des margines afin d'éliminer les polluants organiques qui la constituent tels que les polyphénols. La résine pure et la résine chargée sont ensuite caractérisées par des techniques spectroscopiques telles que infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et par microscopie

électronique à balayage (MEB). La margine pure et la margine traitée sont caractérisées par la spectroscopie ultraviolet visible (UV) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et par microscopie électronique à balayage (MEB)...

La troisième partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus, suivie d'une conclusion générale.

# **Etude bibliographique**

# *Chapitre I : Partie théorique*

---

La production d'huile d'olive a un rôle important pour les économies et la biodiversité mondiales, aujourd'hui, c'est en méditerranée que se réalise 94% de la production mondiale de huile d'olive.

## I. 1. L'oléiculture en Algérie

En Algérie, l'oléiculture a une importance particulière occupant 33% des superficies cultivées comparativement aux autres cultures fruitières (agrumes : 8,4 % ; palmier dattier : 20,9% ; figuier : 6,5%). Il existerait plus de 150 variétés d'oliviers plus ou moins cultivées. [2] L'oléiculture est la première richesse forestière de l'Algérie, elle constitue une source de subsistance pour plusieurs familles. Avec les nouvelles mesures de restructuration ; L'Algérie ; veut développer son secteur oléicole, en augmentant les surfaces plantées et en modernisant les industries d'extraction d'huile d'olive, et ainsi se placer parmi les premiers pays producteurs d'huile d'olive. [3]

### I.1.1. Les sous-produits de l'oléiculture

L'industrie oléicole génère en plus de l'huile d'olive de grandes quantités de sous-produits feuilles, margine et grignon.

- **Feuilles collectées** : ce sont les feuilles recueillies après le lavage et le nettoyage des olives à l'entrée de l'huilerie. [3]
- **Le grignon** : c'est un sous-produit solide du processus d'extraction de l'huile d'olive, issu de la première pression ou centrifugation. Il est composé des peaux ; des résidus de la pulpe et des fragments des noyaux. [3]
- **Margine** : ou eaux de végétation ce sont les eaux issues de dernière centrifugation de l'huile d'olive. Ces eaux de végétation possèdent 40 à 50% d'eau provient du fruit d'olive. [3]

### I.1.2. Les margine

La margine : est un liquide d'aspect trouble, de coloration brune –rougeâtre à noire. Cette couleur est fonction de l'état de dégradation des composés phénoliques et des olives dont ils dérivent. [3].

La qualité et la quantité des margines dépendent de plusieurs facteurs :

- Les processus d'extraction : lavage préalable ou non des olives.
- Humidification des pâtes durant le pressage.
- Variété de l'olive.

- Le degré de maturation.
- La période d'extraction.
- Conditions climatiques. [5], [6]

### I.1.2.a. Les caractéristiques physico chimiques des margines

Les caractéristiques physico-chimiques les plus importantes des margines sont regroupées dans le tableau suivant :

**Le tableau 1** : Caractéristiques physico-chimiques des margines [4]

Composants	Teneurs
Eau	83 %-88 %
Matières organiques	10 ,5-15 %
Matières minérales	1 ,5-2 %
Matières grasses	0 ,03-1 %
Polyphénols	1,0 -1,5 %
pH	4,5-5
Conductivité	10 ms/cm
DCO	50-220 g /l

En générale ; les margines présentent une composition chimique très complexe et hétérogène. (Voir tableau 1)

### I.1.2.b. Caractéristiques microbiologiques des margines

Dans les margines d'olive, seuls quelques microorganismes arrivent à se développer, Ce sont des levures et des moisissures dans la plupart des cas, il y a absence de microorganismes pathogènes et ils ne posent aucun problème. [7]

### **I.1.2.c. Les composés phénoliques des margines**

La famille des polyphénols englobe une large gamme de substances organiques renfermant dans leurs structures un ou plusieurs cycles aromatiques contenant un ou plusieurs groupements hydroxyles. Dans le cas général, le terme polyphénols désigne des enchaînements de composés phénoliques simples très hétérogènes. [8]

Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. Leur solubilisation dans l'huile est bien inférieure à celle des eaux de végétation, ce qui explique leurs concentrations élevées dans les margines [1].

### **I.1.2.d. Problématique environnementale générée par les margines**

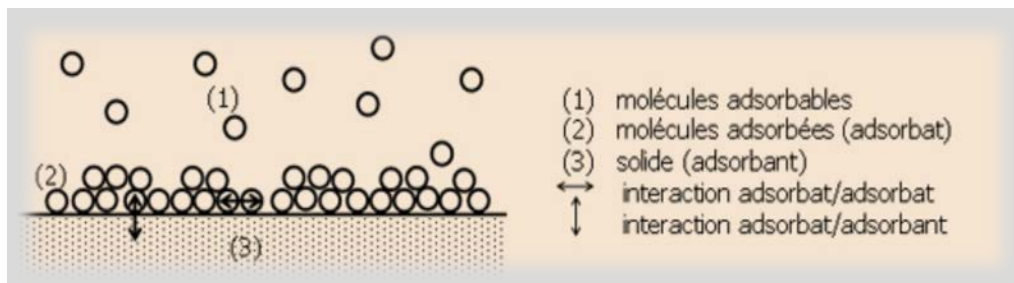
Les pays méditerranéens producteurs d'huile d'olive sont confrontés à la problématique de l'élimination de leurs eaux usées. Les margines sont des eaux très polluantes, fortement chargées en matières organiques et affectent :

- L'eau : La forte charge organique des margines détruit totalement la faune et la flore aquatique par absorption de l'oxygène dissous dans l'eau [4]
- La coloration des eaux naturelles.
- La très forte charge en DCO et surtout en DBO empêche les eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre à des très longues distances.
- Accumulation des phosphores provoque l'eutrophisation des eaux et favorise la multiplication des pathogènes.
- Le sol : L'utilisation des margines comme engrais organique a un effet négatif sur les propriétés des plantes et du sol [9]
- Les phénols contenus dans ces margines peuvent inhiber l'activité microbienne du sol [4]
- L'air : Les mauvaises odeurs posent des problèmes de pollution de l'air (fermentation)

## I.2. L'adsorption

Les atomes formant la surface d'un solide, sont soumis à des forces non symétriques qui se traduisent par un champ de force attractive qui attire les molécules de fluide qui sont proche de cette surface.

Ces forces attractives provoquent la fixation de ces molécules sur la surface, ce phénomène est appelé adsorption.



**Figure 1** : Représentation schématique du phénomène d'adsorption.

**Définition** : l'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée soluté ou adsorbat et le solide est nommé adsorbant. [10]

### I.2.1. Différents types de phénomène d'adsorption

On distingue deux types de processus d'adsorption :

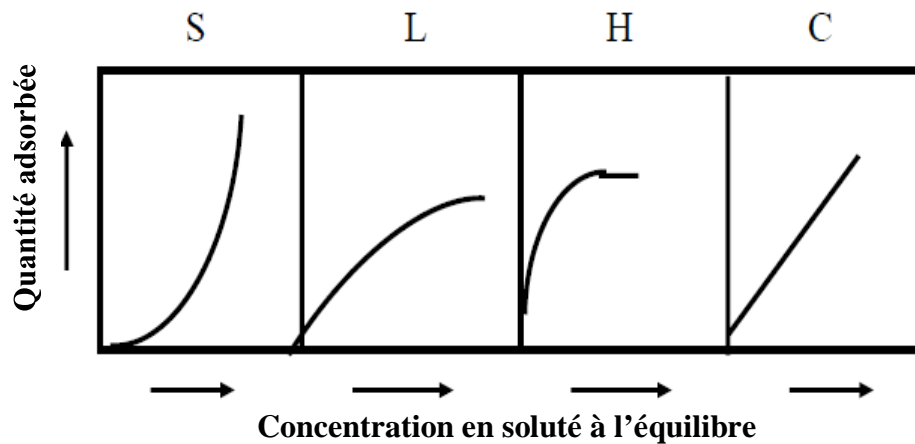
➤ **L'adsorption non spécifique (physisorption)** : Il s'agit de fixation par des phénomènes d'interactions physiques fondés sur un système de forces électrostatiques d'attraction-répulsion dites de Van der Waals, c'est un processus purement physique et réversible qui n'implique aucune énergie d'activation. En générale la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 50kJ/mol. [11]

➤ **L'adsorption spécifique (chimisorption)** : Dans le cas d'une adsorption chimique, les liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant sont de type ionique, covalent, ou intermédiaire. Ces liaisons sont fortement énergétiques supérieures à 50kJ/mol, il s'agit d'un processus sélectif généralement irréversible, elle nécessite parfois une énergie d'activation et en général une seule couche d'atomes est adsorbée. [11]

### I.2.2. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât – adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par **Giles et al. (1960)** en quatre principes classes.



**Figure 2 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (1960)

La classification des isothermes d'adsorption est schématisée dans la figure 2.

➤ **Les isothermes de type S :** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et quand l'adsorption du solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Dans ce cas les molécules sont tassées verticalement.

➤ **Les isothermes de type L :** (dites Langmuir), rencontrées lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

➤ **Les courbes de type H :** s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On la rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. Dans ce cas, l'affinité du solvant pour le solide est beaucoup plus faible que celle du soluté.

➤ **Les isothermes de type C :** sont sous forme de lignes droites. Elles signifient qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage.

### I.2.2.a. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu$ moles,  $\mu$ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad \dots\dots\dots (1)$$

Avec :

$q$  : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$C_0$  : concentration initiale (mg/l).

$C$  : concentrations à l'équilibre (mg/l).

$V$  : volume de l'adsorbat (L).

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de ( $q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ). [12]

### I.2.2.b. Modélisation de l'adsorption

La modélisation simplifiée du phénomène d'adsorption avec une isotherme linéaire. Les modèles d'isothermes d'adsorption sont généralement décrits par le modèle de Langmuir et Freundlich.

#### ➤ Modèle de Freundlich

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

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

Où  $K_f$  et  $n$  sont des constantes. La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \times \log C_e \dots\dots\dots (8)$$

Cette équation est celle d'une droite de pente **1/n**, et d'ordonnée à l'origine **log K**. Elle nous permet de déterminer K et n. [13]

➤ **Modèle de Langmuir**

C'est un modèle simple est largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
  - L'espèce adsorbée est située sur un site bien définie de l'adsorbant (adsorption localiser).
  - L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.
- [13]

L'équation empirique de l'isotherme de Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$q_e = q_m \frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \dots\dots\dots (9)$$

Avec :

- $q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- $K_L$  : constante d'équilibre (L/mg).
- $C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

L'intensité d'adsorption peut être évaluée aussi par un facteur sans dimension ( $R_L$ ) dont l'expression est la suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \dots\dots\dots (10)$$

- $R_L = 0$             adsorption irréversible.
- $0 < R_L < 1$         adsorption favorable.
- $R_L = 1$             adsorption linéaire.

$R_L > 1$  adsorption défavorable.

### I.3. Résine

Une résine désigne un produit polymère (naturel, artificiel ou synthétique) qui est une matière de base pour fabriquer par exemple des matières plastiques, textiles, peintures (liquides ou en poudre), adhésifs, vernis, mousses de polymère. L'expression matière plastique ayant une notion minorative (dévalorisant) pour certains consommateurs, le mot « résine » est souvent employée par les fabricants au lieu de matière plastique.

#### I.3.1. Résine échangeuse d'ions

La technologie d'échange d'ions a été développée principalement dans les années 1950-1970 à l'échelle industrielle après la seconde guerre mondiale. L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés de l'industrie ou de laboratoire.

**1.3.1. a. Définition :** Ce sont des minuscules billes de plastique d'un diamètre d'environ 0.6 mm, ces billes sont poreuses et contiennent de l'eau et leur structure et un polymère. [14] (C'est un polymère tridimensionnel).

**1.3.1. b. L'échangeur d'ions :** est un matériau solide, souvent une résine, capable d'éliminer par adsorption les ions d'une certaine charge (**cation ou anion**) d'une solution. Ceux-ci sont remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge.

Lorsque le matériau est saturé en ions ou que son stock d'ions est épuisé, son action devient nulle. Il faut alors le régénérer. [15]

Les résines échangeuses d'ions sont classées en deux catégories en fonction de la nature d'ions qui vont être échangés, on parle :

- d'une résine cationique si on échange un cation.
- d'une résine anionique si on échange un anion. [15]

# *Chapitre II : Partie expérimentale*

---

L'étude expérimentale de ce travail a été réalisée au laboratoire de chimie de l'environnement de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

## II.1. Matériels

Les Produits utilisés sont composés essentiellement des margines d'olives, et d'un adsorbant qui est une résine échangeuse d'ions.

### ➤ Margine

Les margines étudiées sont prélevées d'une huilerie à chaîne continue située dans la région de Tadmit willaya de Tizi-Ouzou, récoltées au cours de la saison oléicole **2016-2017**.

### ➤ Adsorbant

L'adsorbant utilisé dans cette étude est une résine échangeuse d'ions. Cette résine a été synthétisée au sien du laboratoire.

## II.2. Méthodes

Les principales méthodes employées durant ce travail sont les suivantes :

### II.2.1. Préparation des margines

Afin d'éliminer les matières en suspension et la matière grasse, les margines ont subi les opérations préliminaires suivantes :

- Filtration sous vide à l'aide d'une pompe à vide.



**Figure 3** : Filtration sous vide des margines

- Les margines préparées sont conservées dans un congélateur à l'abri de la lumière jusqu'à leur utilisation afin d'éviter leurs dégradation.

### II.2.1.a. Caractérisation des margines

La caractérisation de notre margine a été basée sur l'étude des paramètres suivants :

- **Le pH** a été mesuré par un pH -mètre de marque Hanna. L'électrode de mesure est plongée dans un bêcher contenant un volume de 20ml de margine et on note le PH.
- **La conductivité électrique** est mesurée par un conductimètre de type wtw1970i .Elle est exprimée en ms/cm.
- **La densité** est mesurée par la méthode de pycnomètre en utilisant la relation suivante :

Dont :

$$d = \frac{m_p - m_v}{m - m_v}$$

d : la densité de la margine.

$m_p$  : la masse de pycnomètre +masse de la margine.

$m_v$  : la masse de pycnomètre à vide.

m : la masse de pycnomètre + masse d'eau.



**Figure 4** : Mesure de la densité des margines.

- **La teneur en eau et en matière sèche** : sont déterminées selon le protocole suivant :
  - Peser un creuset vide.
  - Introduire 50ml de margine dans ce creuset et peser l'ensemble.
  - Mettre le creuset contenant les 50 ml de margine dans une étuve portée à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante.

Après refroidissement dans un dessiccateur, procéder à la détermination de la masse de la matière sèche.

La teneur en matière sèche : est calculée par la relation suivante :

$$MS = \frac{m - m_0}{50}$$

MS (g/l) : teneur en matière sèche.

$m_0$  (g) : la masse de creuset vide.

m (g) : la masse du creuset + margine après séchage.

50 : volume de la margine utilisé (ml).

➤ **La teneur en eau** ou humidité : est déterminée comme suit :

$$TE (\%) = \frac{M - MS}{M} \times 100$$

M : la masse de la margine

MS : la masse de la matière sèche.

➤ **Taux de cendre** : est déterminé par calcination de la matière sèche à 600°C dans un four à moufle pendant 4h. La teneur en cendre exprimée en g/l est donnée par la formule suivante :

$$Tc = \frac{1000 \times Mc}{V}$$

Tc : taux de cendre.

Mc : la masse de margine calcinée à 600°C.

V : volume de la margine.

➤ **La matière volatile** : est déterminée par la différence entre la matière sèche obtenue par évaporation à 105°C et les résidus de cendres issus de la calcination à 600°C.

La matière volatile exprimée en g/l est donnée par la formule suivante :

$$MV = MS - Tc$$

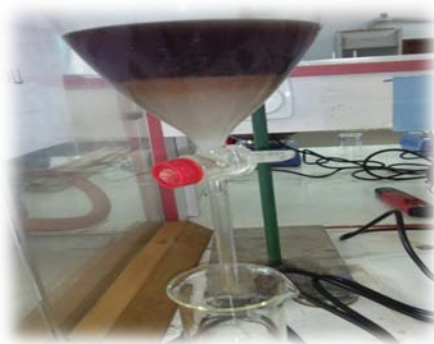
MV : matière volatile.

MS : matière sèche.

Tc : taux de cendre

- **La matière grasse** : est déterminée selon le protocole suivant :

A 100 ml de margines sont ajoutés 75 ml de chloroforme et 100 ml du méthanol. Après agitation suivie d'une décantation, le mélange est divisé en deux phases. La phase supérieure constituée de margines et de méthanol, est éliminée, alors que la phase inférieure contenant le chloroforme et lipides solubles est évaporée par distillation. Le chloroforme s'évapore et les lipides sont récupérés.



**Figure 5** : Décantation des margines.

- **La demande chimique en oxygène (DCO)** : prendre un volume de 2 ml de margine préalablement diluée et l'introduire dans un tube de DCO puis chauffé à 150°C pendant 2h dans un four DCO de marque Hanna instrument HA839800 COD réactor, ensuite effectue la lecture de DCO contre le blanc en utilisant un DCO-mètre Hanna.
- **Dosage des composés phénoliques** : Le dosage des composés phénoliques dans les margines a été effectué par spectroscopie UV-1601PC de marque Shimadzu, selon la méthode colorimétrique de box qui utilise le réactif de Folin-Ciocolteu. En effectuant ces étapes :
  - Prélever 0,5 ml d'échantillon que nous allons mettra dans les tubes à essais, (les échantillons de margine ont subi des dilutions convenables).
  - Ajouter 10 ml d'eau distillée puis agiter pour homogénéiser,
  - Ajouter 0.5 ml de Folin-Ciocolteu,
  - Après 3 minutes, ajouter 1 ml de la solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  saturée à 7,5% (7,5 g dans 100 ml d'eau distillé)
  - Agiter et mettre à l'obscurité durant 30 minutes

Pour le blanc nous procédons de la même manière, à la place de 0,5 ml de margine on met 0,5 ml d'eau distillée.



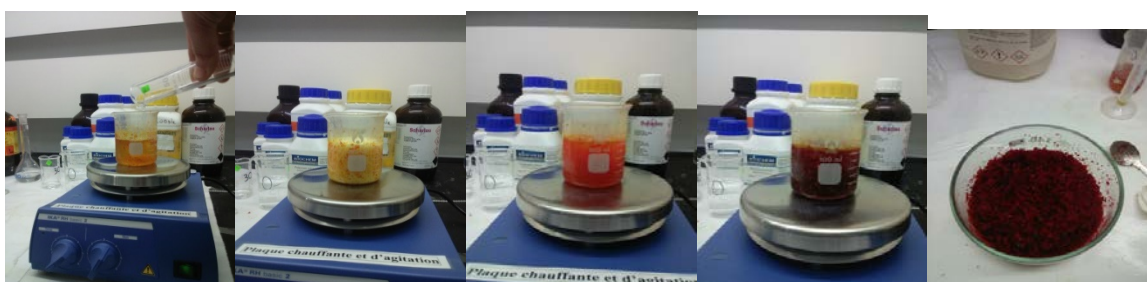
**Figure 6** : Dosage des polyphénols des margines.

La lecture des absorbances se fait avec un spectrophotomètre UV à la longueur d'onde **751 nm**. La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage tracée avec l'acide gallique. (Annexe)

### II.2.2. Synthèse de la résine

Les résines artificielles sont des matières plastiques dont il existe des centaines de marques ayant des applications variées. Le but est de préparer une résine formol- aniline de type amine, selon le protocole suivant :

- Verser dans un bêcher 10 ml d'aniline et 30 ml d'une solution acide chlorhydrique à 10 %.
- Ajouter 12 ml de la solution de formol en agitant doucement.
- Filtrer le gel orange obtenu au bout de quelques minutes, afin de l'expurger de son eau.
- Placer la résine à l'étuve (**80-90°C**) pendant au moins 1h.
- Peser la poudre qui est un gel.
- Placer le gel dans **100 ml KOH Concentré** puis laver plusieurs fois à l'eau distillée.



**Figure 7** : Synthèse de la résine utilisée.

### II.2.2.a. Caractérisation de l'adsorbant

Les adsorbants solides sont caractérisés par plusieurs propriétés physiques et chimiques intrinsèques :

- **Humidité** est déterminée selon le protocole suivant :
  - Prendre la masse d'un petit bécher vide, propre et sec
  - Introduire dans le bécher une quantité bien connue de l'adsorbant (résine)
  - Porter le bécher contenant la résine à l'étuve à 105°C pour un chauffage d'environ 1h.
  - Prendre la nouvelle masse de bécher, après chauffage

L'humidité peut se calculer par la relation suivante :

$$H (\%) = \left[ \frac{m_1 - m_2}{m_2} \right] \times 100$$

H : humidité

$m_1$  : masse de l'adsorbant avant séchage

$m_2$  : masse de l'adsorbant après séchage

- **Masse volumique absolue** : est déterminée par la méthode du ballon. Elle est exprimée en g/ ml
  - Déterminer avec précision la masse  $m_1$  d'un pycnomètre rempli d'eau distillée puis faire le vider.
  - Déterminer avec précision la masse  $m_2=0,5$  g de la résine.
  - Introduire la masse pesée  $m_2$  de la résine dans le pycnomètre vide puis ajouter l'eau distillée jusqu'au remplissage total du pycnomètre puis peser ce dernier, soit la masse  $m_3$ .
- **La masse volumique absolue** est alors calculée par la relation suivante :

$$M_v = \frac{m_2}{(m_1 + m_2) - m_3}$$

$M_v$  : masse volumique absolue (g /ml)

$m_2$  : masse de la résine introduite (0,5)

$m_1$  : masse d'un pycnomètre rempli d'eau

$m_3$  : masse d'un pycnomètre rempli d'eau+ la masse de la résine (0,5)

➤ **La matière sèche :** La teneur en matière sèche est exprimée en pourcentage par rapport au poids de l'échantillon. La méthode de mesure consiste à mettre un échantillon de résine à l'étuve à 105°C, jusqu'à obtention d'une masse constante.

$$MS = \frac{M_2}{M_1} \times 100$$

$M_1$  : la masse de l'échantillon humide

$M_2$  : la masse après séchage

➤ **Le taux de cendre :** La détermination de taux de cendre consiste à suivre le protocole suivant :

- Peser environ 1g de la résine
- Introduire cette masse dans un creuset à calcination
- Calciner la résine à 550°C
- Après refroidissement, peser les cendres

Le taux de cendre est exprimé en pourcentage par la relation suivante :

$$TC = \frac{P_2}{P_1} \times 100$$

$P_1$  : la masse de la résine avant calcination

$P_2$  : la masse après calcination

### II.3. Les techniques de spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative et qualitative a pour but de mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance donnée généralement en solution, en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux.

#### II.3.a. La spectroscopie UV

La spectroscopie UV permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectrale. Cette spectroscopie est largement ré pondue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie. Le principe de cette technique est donné dans (Annexe).

### **II.3.b. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)**

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. Cette technique est basée sur l'interaction de la lumière infrarouge avec les vibrations des liaisons chimiques. Le principe de cette technique est donné dans (Annexe).

### **II.3.c. Microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage est un instrument scientifique permettant de réaliser des images de la surface d'objet en 3 dimensions avec une haute résolution de l'ordre du nanomètre. Le principe de la microscopie électronique à balayage est donné dans (Annexe).

### **II.4. Adsorption des composés phénoliques des margines sur la résine**

Les paramètres étudiés sont : temps de contact (min), la température, rapport solide-liquide (g / ml), pH et la dilution. La masse de la résine est égale à 1g.

L'étude de l'effet de chaque paramètre sur l'adsorption des composés phénoliques sur la résine est réalisée dans des béchers de capacité 50ml. A un volume de margine une masse 1g de résine est ajoutée, le tout est soumis à une agitation permanente. Le mélange obtenu est filtré à travers un filtre en papier à pression atmosphérique. La teneur en composés phénoliques du filtrat est déterminée par méthode colorimétrique de box qui utilise le réactif de Folin-Ciocoteu (Figure 6).

***Chapitre III :***  
***Résultats et discussion***

### III.1. Caractéristiques des margines

Les margines sont des rejets fortement pollués, sous forme liquide dont la composition est très variable. Cette variabilité dépend de la nature des olives, leur degré de maturation et du procédé utilisé pour l'extraction...

Les différentes propriétés physico-chimiques de ces effluents sont présentées dans le tableau 2

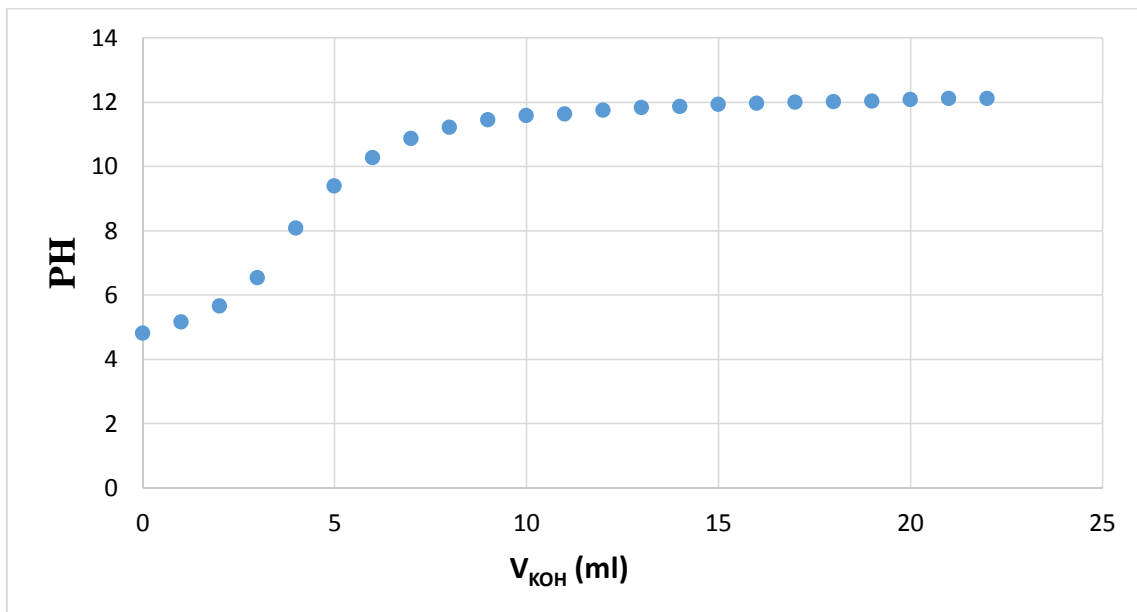
**Tableau2** : Caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées

Paramètre	valeur
PH	4,81
Polyphénols	1,31 g/l
Matière sèche	15,19 g/l
Matière volatile	12,80 g/l
Taux de cendre	2,39 g/l
Humidité	98%
DCO	6,35 g d'O <sub>2</sub> /l
Matière grasse	0,2 g/l
Conductivité	4,83 ms.cm <sup>-1</sup>
Densité	1,009
Indice de réfraction	1,32

L'analyse des résultats obtenus montre que :

- Les margines sont des effluents acides (pH=4,81) en raison de la présence des acides organiques (acides phénoliques, acides gras...), cette acidité peut augmenter avec l'augmentation de la durée de stockage. Ce qui provoque des effets nocifs sur le milieu où elles sont déversées.

## ➤ Volumétrie



**Figure 8 :** Courbe de titrage de la margine par l'hydroxyde de potassium.

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

$$N_e = N_{[\text{KOH}]} \cdot V_{\text{KOH}} / V_{\text{margine}}$$

**Avec :**

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

$N_{[\text{KOH}]}$  : normalité de l'hydroxyde de potassium (0,1 N).

$V_{\text{KOH}}$  : volume de l'hydroxyde de potassium versé en ml (4,8).

$V_{\text{margine}}$  : volume de la margine utilisée (20 ml).

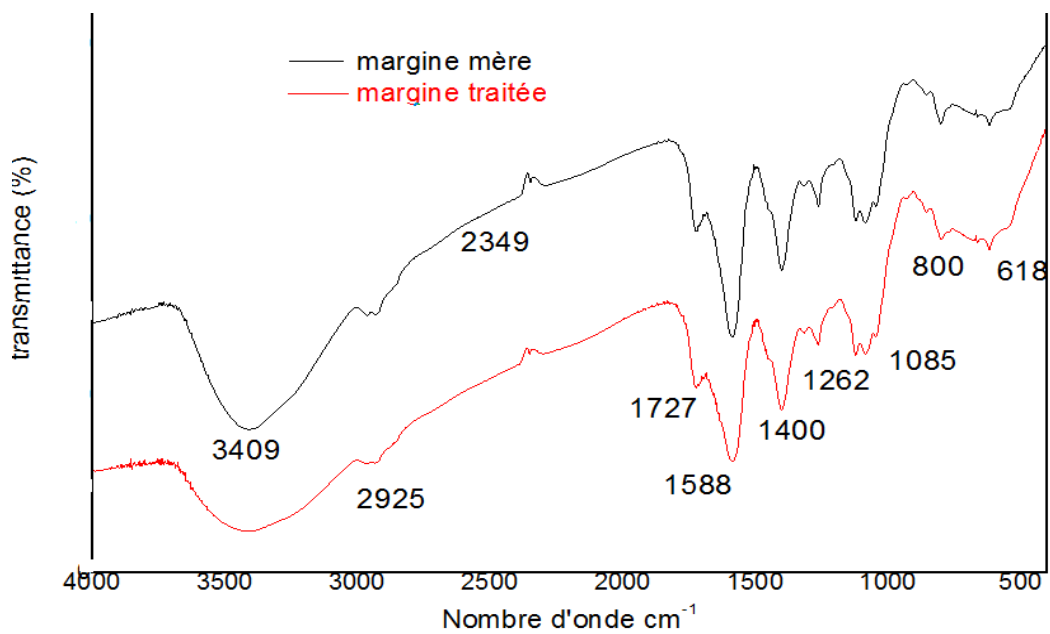
$$N_e = 0,024 \text{ eq g/l}$$

- Les margines étudiées ont une conductivité électrique élevée de l'ordre de 4,83 ms/cm. Cette valeur reflète la teneur élevée en composés ioniques (sels minéraux).
- Ces rejets sont aussi caractérisés par la présence des substances toxiques notamment les composés phénoliques (1,31g/l).

- La teneur en matières organiques exprimée en DCO est de l'ordre de 6,35 g d'O<sub>2</sub>/ l, cette dernière reste moins importante par rapport à celle enregistrée dans le cas d'autres types de rejets.

### III.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouge de la margine avant et après traitement sont représentés dans les figures suivantes :



**Figure 9:** Spectre infrarouge de la margine mère et la margine traitée.

La figure 8 indique une grande ressemblance dans toutes les bandes d'adsorption, mais on remarque que les bandes d'adsorption de la margine brute présentent des intensités plus fortes que celles de la margine traitée, et cela est dû à l'élimination des composés phénoliques dans la margine traitée [16], [17].

**Tableau 3** : Attribution des bandes caractéristiques du spectre FTIR de la margine

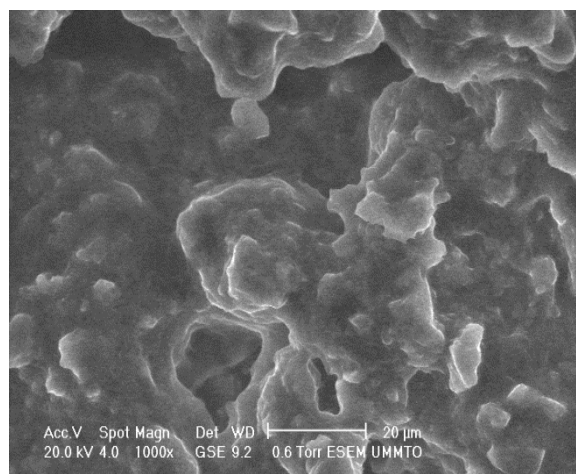
Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution
Bande large et intense à 3409	Elongation de la liaison O-H (phénol)
Bande à 2925	Elongation des C-H saturés et aromatique
Pic à 2349	Elongation de la liaison C=O
Bande intense à 1727	Elongation de la liaison C=O des cétones
Bande à 1588	Elongation de la liaison C=C des alcènes (aromatiques)
Pic à 1400	Déformation - CH <sub>3</sub> dans le plan
Pic à 1085	Elongation de la liaison C-O des alcools (secondaire)
Pic à 800	Déformation hors du plan C-H (2H adjacents).

### III.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) pourrait nous donner un aperçu sur la morphologie de la margine mère, elle nous renseigne sur la dispersion homogène ou pas de notre solide (formation d'agrégats).

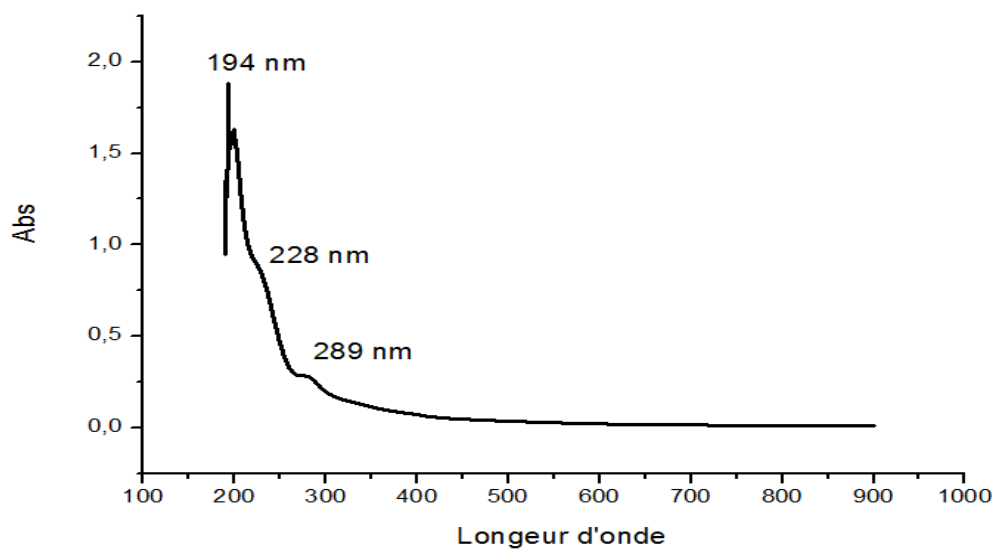
La figure 10 montre la matière sèche de la margine mère obtenue après un grossissement 1000 fois.

D'après cette figure la matière sèche de la margine mère se présente sous une forme granulaire irrégulière et hétérogène sur toute la surface analysée. Deux parties distinctes apparaissent : une sombre avec un aspect fondu, correspondant probablement à la fraction organique de la matière sèche, l'autre plus brillante et granuleuse car elle est plus riche en éléments plus lourds, constituant la partie minérale [18].



**Figure 10** : Images MEB de la margine mère.

### III.1.3. Analyse par spectroscopie UV margine mère



**Figure 11** : Spectre UV de la margine mère diluée 250 fois

Ce spectre révèle des bandes d'adsorption aux environs 194 nm, valeur attribuée aux transitions  $n \longrightarrow \delta^*$  dans les molécules saturées contenant des hétéroatomes et une bande d'adsorption à 289 nm, valeur attribuée aux transitions  $\pi \longrightarrow \pi^*$  qui correspond à la double liaison des molécules insaturées, la présence des doubles

liaisons conjuguées est relative aux composés phénoliques contenant dans les margines.

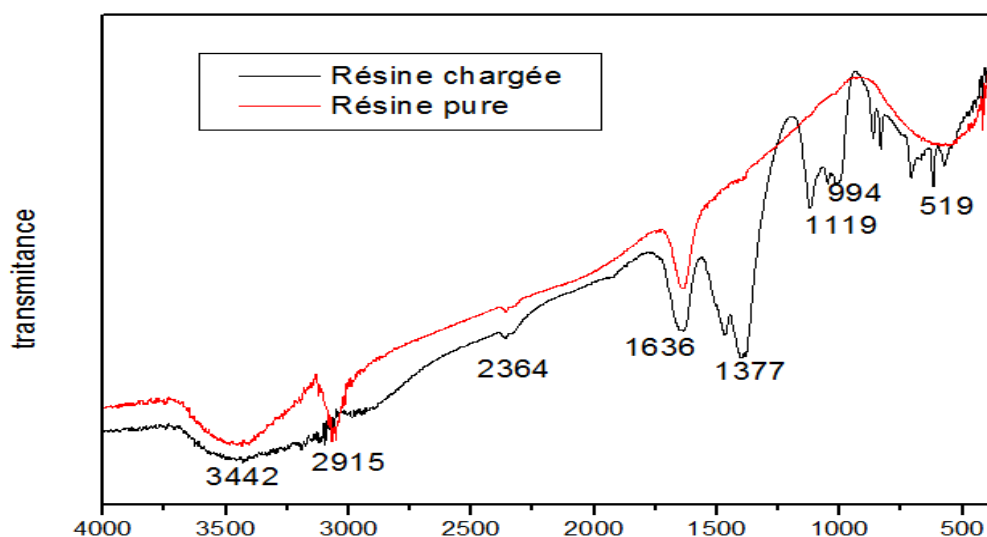
### III.2. La caractérisation de la résine

Notre adsorbant est caractérisé en déterminant le taux de l'humidité et la masse volumique absolue et l'étude de la surface.

**Tableau4** : Caractéristiques de la résine synthétisée

paramètres	valeurs
Humidité	9,8%
La masse volumique absolue	1,56 g.cm <sup>-3</sup>
La matière sèche	98%
Le taux de cendre	2%
Masse obtenu	9 g

#### III.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) de la résine



**Figure 12** : Spectre infrarouge de la résine pure et de la résine chargée.

La figure 12 représente les spectres infrarouges de la résine pure et de la résine chargée, d'après les deux spectres, nous constatons que la bande à  $3442\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique la liaison O-H ( d'eau présent dans les deux types de résine, des phénols pour la résine chargée) et la liaison N-H, correspondante à la résine chargée est plus large par rapport à celle des résines pures ; l'apparition des nouveaux pics à  $1377\text{ cm}^{-1}$  et  $1119\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre FTIR de la résine chargée . Cela veut dire que la résine a adsorbé les polyphénols et d'autres composés contenant dans la margine.

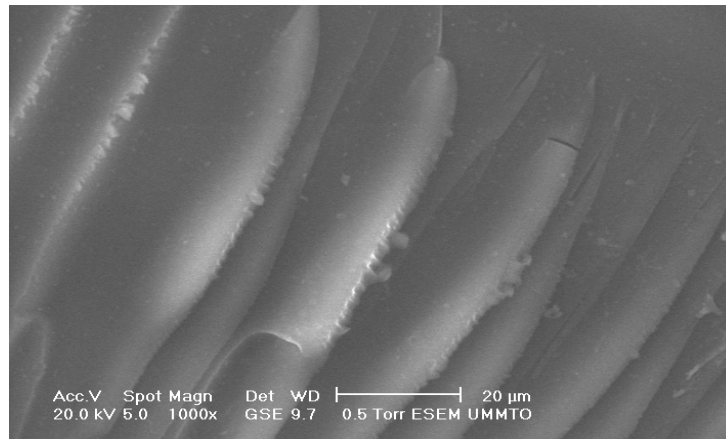
Le tableau (5) suivant regroupe les différentes bandes qui caractérisent la résine pure et la résine après traitement (Chargée).

**Tableau 5** : Attribution des bandes caractéristiques du FTIR de la résine. [19].

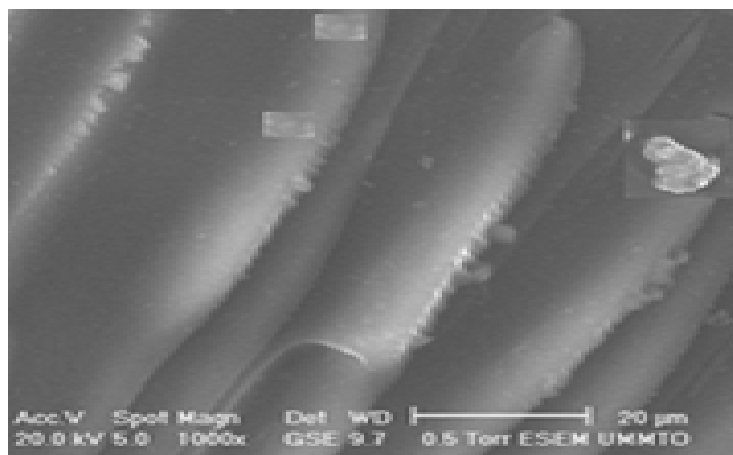
Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution
Pic large et intense à 3442	Elongation de la liaison O-H, N-H (amine primaire)
Pic à 2961-3057	Elongation des C-H saturés
2364	Elongation de la liaison $-\text{NH}^+$
1636	Elongation de la liaison N-H
Bande à 1377	Déformation. C-H dans le plan ( $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).
Pic à 1119	Elongation de la liaison C-O des alcools (secondaire)
994	Déformation. Hors plan C-H (benzène. (4Hadjacents)).

### III.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) de la résine

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface de tous les matériaux solides (un aperçu sur la morphologie de la résine).



**Figure 13 :** Image d'une résine pure au microscope électronique à balayage



**Figure 14 :** Image d'une résine chargée au microscope électronique à balayage

Les figures (13 et 14) montrent respectivement les micrographes de microscopie électronique à balayage MEB de la résine pure et résine chargée obtenues après un grossissement 1000 fois.

D'après ces micrographes la résine pure se présente sous une forme fibre sur toute la surface analysée. Idem pour la résine chargée sauf qu'il y a apparition des petites surfaces brillantes.

### III.3. Adsorption des composés phénoliques de margine sur la résine

Afin de suivre l'adsorption des polyphénols des margines sur une résine échangeuse d'ions, nous avons mis en contact la margine mère avec 1g de la résine.

Les paramètres étudiés sont :

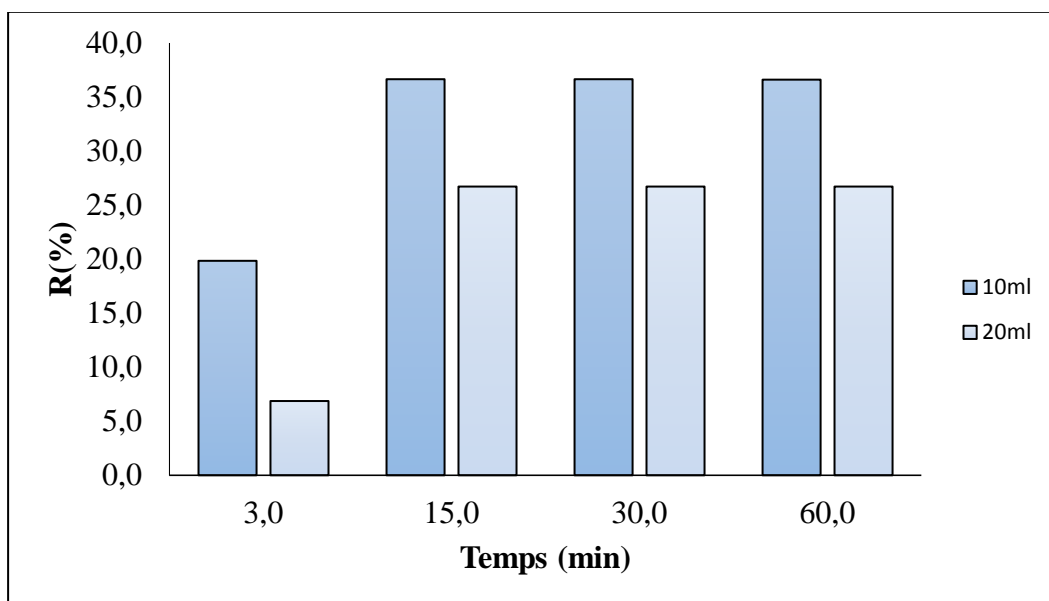
- ✓ Le temps de contact
- ✓ Le pH
- ✓ La température
- ✓ Le rapport L/S
- ✓ Dilution.

#### III.3.1. Effet du temps de contact sur le taux d'élimination

Pour étudier l'influence de temps de contact, les paramètres suivants ont été fixés :

- ✓ Volume de la margine = 10 ml et 20ml
- ✓ Masse de la résine = 1g
- ✓ Température = 20°C
- ✓ Vitesse d'agitation = 300 tours / min.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :



**Figure 15:** Influence du temps de contact sur l'adsorption des polyphénols.

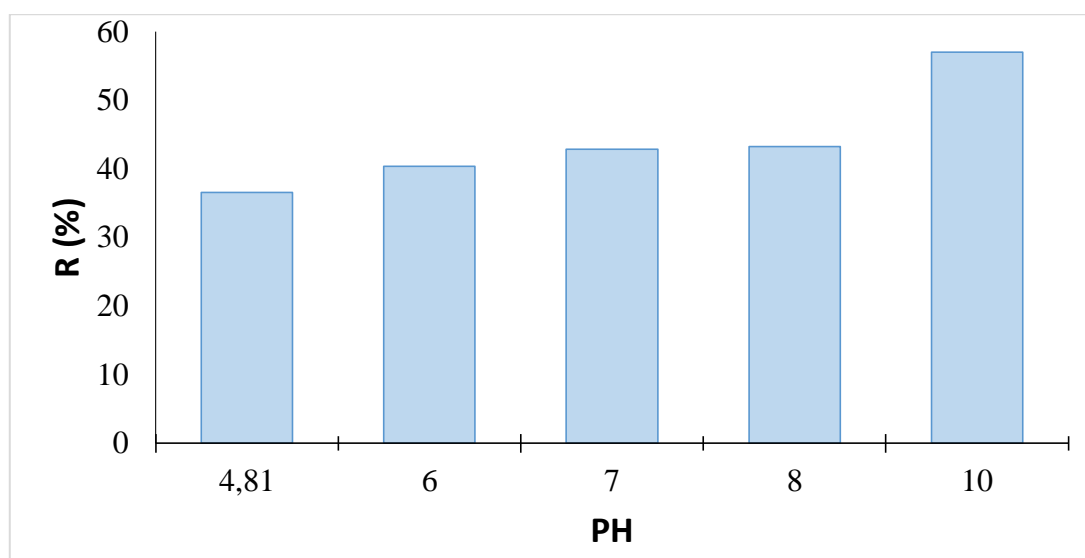
D'après la figure 15, il en ressort que le pourcentage d'élimination des composés phénoliques des margines sur la résine augmente en fonction de temps de contact mais à partir d'une durée de 15 min on observe l'apparition d'un pallier ; ceci veut dire que le phénomène de saturation est atteint pour les deux volumes.

### III.3.2. Effet de pH sur le taux d'élimination

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

- ✓ Volume de la margine mère = 10 ml
- ✓ Masse de la résine = 1 g
- ✓ Vitesse d'agitation = 300 tours/min
- ✓ Température = 20 °C
- ✓ Temps de contact = 15 min
- ✓ [KOH] = 0,1N

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :



**Figure 16 :** Influence de pH sur l'adsorption des composés phénoliques des margines sur la résine.

Selon la figure ci-dessus, nous pouvons dire que le taux d'élimination des composés phénoliques par la résine augmente lorsque le pH augmente, en effet la capacité d'adsorption de la résine est meilleure à des PH basiques et cela peut-être dû à la nature de la résine

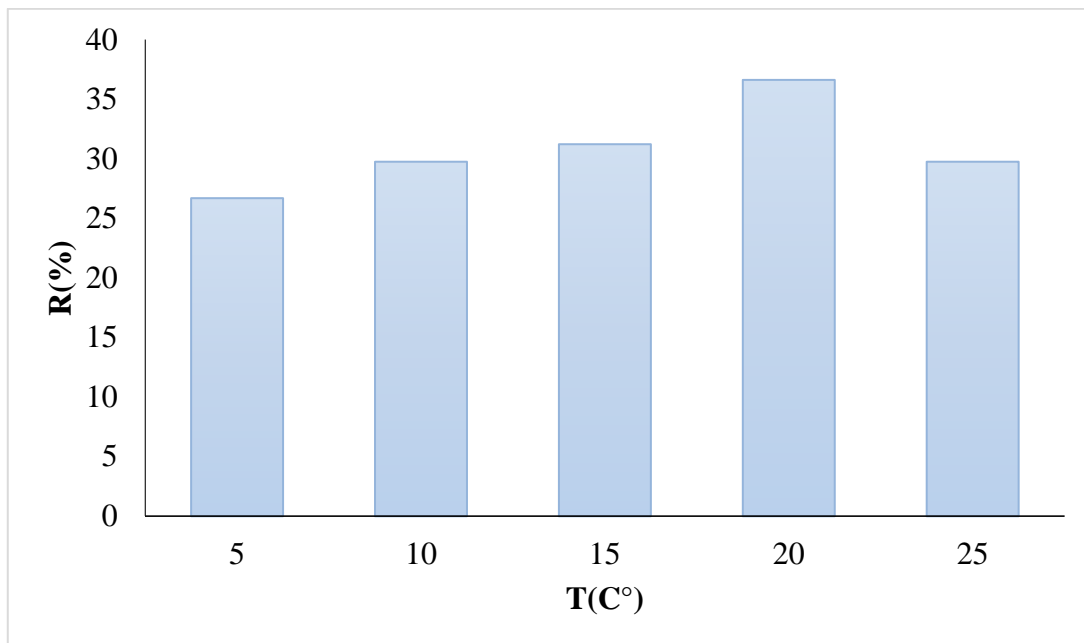
synthétisée. Le même phénomène est observé par Achak *et al.* (2008) dans l'étude de l'effet de traitement des margines par la chaux [20].

### III.3.3. Effet de la température sur l'adsorption des composés phénoliques

La température est l'un des paramètres qui influe sur l'adsorption, pour cela l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption des composés phénoliques est importante et afin de suivre cette étude quelques conditions opératoires ont été fixées :

- ✓ Temps de contact = 15 min.
- ✓ Vitesse d'agitation = 300 tours/ min.
- ✓ Masse de l'adsorbant = 1 g.
- ✓ Volume de la margine = 10 ml dilués 10 fois.
- ✓ pH = 4,81.

La figure suivante représente les résultats obtenus de cette étude :



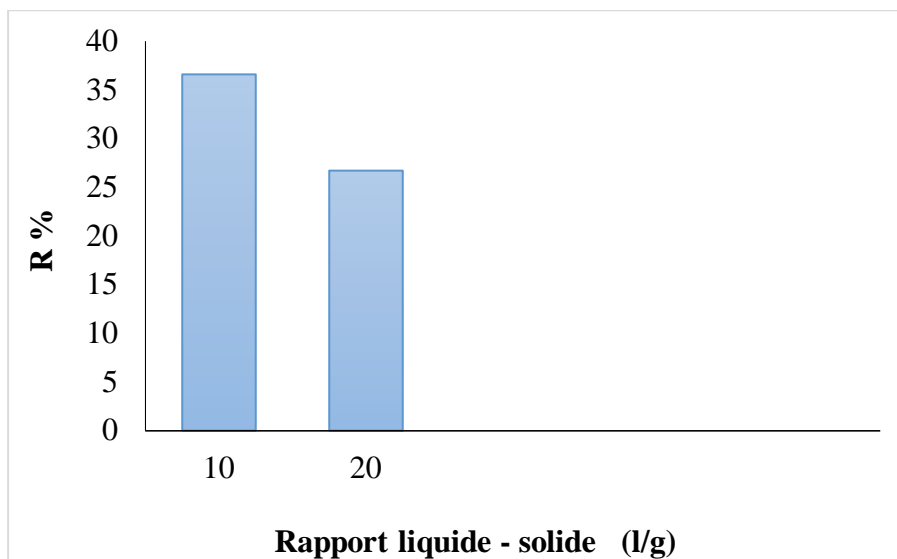
**Figure 17** : Influence de la température sur l'adsorption des polyphénols.

Selon les résultats illustrés dans cette figure, nous constatons que la meilleure adsorption se fait à la température ambiante 20°C avec un rendement de 36,6%.

### III.3.4. Effet du rapport liquide - solide (L/S) sur l'adsorption des polyphénols

Pour étudier l'influence du rapport liquide - solide (L/S) sur le taux d'élimination, nous avons utilisé des volumes : 10 ml et 20 ml de margine mère les autres paramètres ont été fixés :

- ✓ Masse de la résine = 1g
- ✓ Température = 20°C
- ✓ Vitesse de l'agitation = 300 tours /min
- ✓ pH = 4,81
- ✓ t = 15 min.



**Figure 18** : Influence du rapport liquide - solide (L/S) sur l'adsorption des composés phénoliques des margines sur la résine.

La figure 18 représente l'effet du rapport liquide –solide de margine sur l'adsorption des composés phénoliques. Ces résultats montrent que le meilleur rendement est obtenu avec un rapport du 10 et comme la masse de la résine utilisée au cours de chaque expérience est constante donc, il correspond au volume de 10 ml, ce rendement diminue avec l'augmentation du volume.

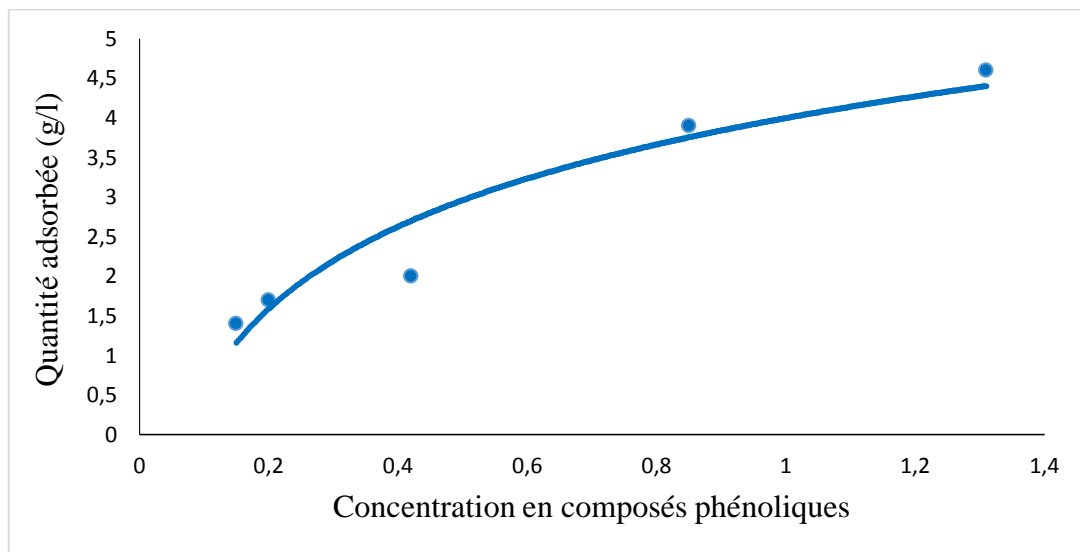
### III.3.5. Effet de la dilution sur l'adsorption des composés phénoliques

L'étude de l'effet de la dilution sur l'adsorption des composés phénoliques a été réalisée en faisant varier la concentration de ces effluents.

Les paramètres suivants ont été fixés :

- ✓ Masse de la résine = 1g
- ✓ Température = 20°C
- ✓ Vitesse de l'agitation = 300 tours /min
- ✓ pH = 4,81
- ✓ t = 15 min

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure suivante :



**Figure19** : Effet de dilution sur l'adsorption des composés phénoliques.

D'après les résultats présentés dans la figure 19, nous constatons que la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale des margines en composés phénoliques.

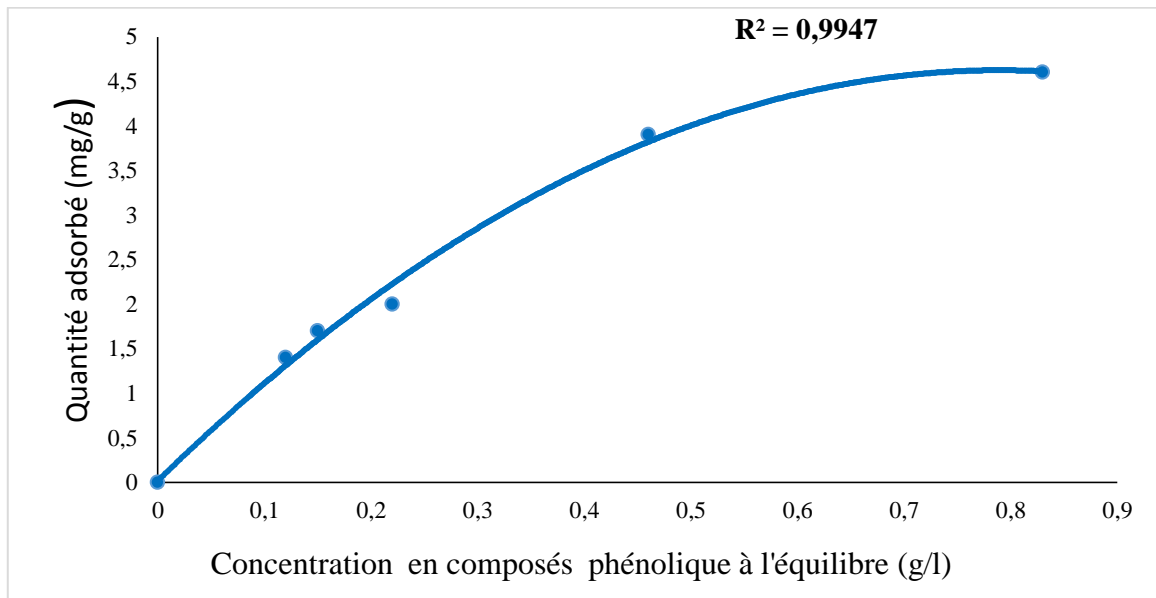
### III.4. Modélisation du phénomène d'adsorption

#### III.4.1. Isotherme d'adsorption

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle, auquel obéit cette adsorption, nous avons appliqué aux données expérimentales les équations des deux modèles, Freundlich et Langmuir que nous avons illustré précédemment.

L'évolution de la quantité des composés phénoliques adsorbée sur la résine en fonction de la concentration en composés phénoliques à l'équilibre dans les conditions suivantes :

- ✓ Volume des margines = 10 ml.
- ✓ Vitesse d'agitation = 300tr/mn.
- ✓ Temps de contact = 15 mn.
- ✓ Température ambiante = 20°C.



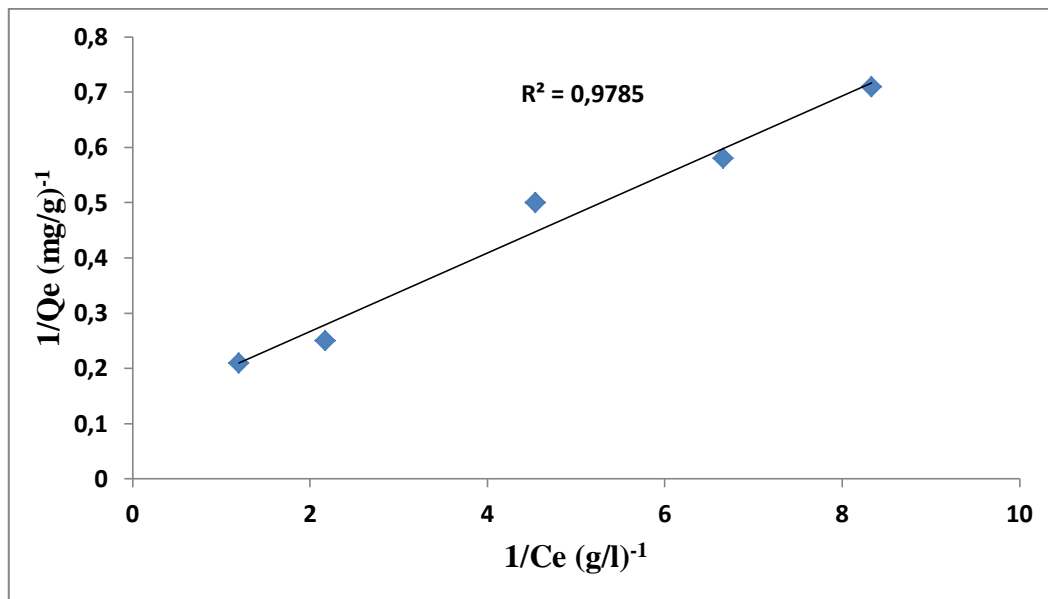
**Figure 20:** Isotherme d'adsorption des composés phénoliques sur la résine.

La figure 20 présente une augmentation de la quantité des composés phénoliques avec la concentration à l'équilibre des margines. Selon la classification de Giles et *al* (1960), Cette isotherme est de type L ce qui veut dire que l'adsorption du solvant est faible et les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

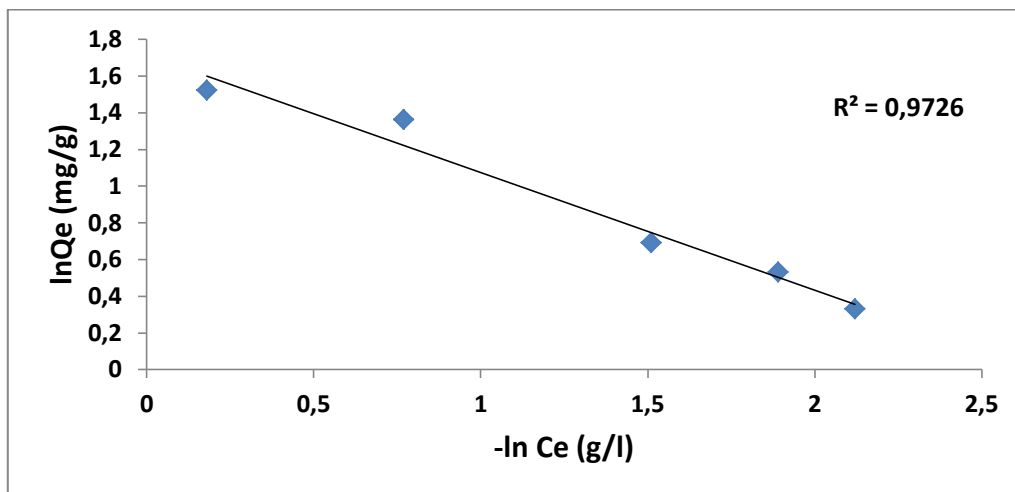
#### III.4.2. Modélisation

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

Les formes linéaires sont indiquées sur les figures ci-après :



**Figure 21:** Isotherme d'adsorption sur la résine selon le Modèle de Langmuir.



**Figure 22 :** Isotherme d'adsorption sur la résine selon le modèle de Freundlich.

Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 6** : Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption.

Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich		
$R^2$	$K_L$	$R_L$	qm (mg/g)	$R^2$	n	$K_f$
0,9785	1,74	0,30	8,071	0,9725	1,55	0,54

Nous remarquons que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus pour les deux modèles sont proches de l'unité ce qui explique la concordance des résultats expérimentaux avec ces modèles.

Les isothermes obtenus dans notre étude est de type L par conséquent le modèle de Langmuir représente mieux l'adsorption de la margine sur la résine en plus nous avons la valeur du coefficient de détermination est égale à 0,9785 (proche de l'unité). L'intensité de l'adsorption, évaluée par le paramètre  $R_L$ , indique aussi que l'adsorption est favorable car  $0 < R_L < 1$ . Ce modèle suppose l'équivalence de tous les sites d'adsorption, la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface et la réversibilité de l'adsorption qui est donc essentiellement physique et l'uniformité de la surface de solide.

# Conclusion

---

Ce travail a porté d'une part sur la caractérisation de la margine et de la résine échangeuse d'ions et d'autre part sur l'étude du pouvoir adsorbant de la résine pour les composés phénoliques qui constituent la margine.

Cette étude a révélée essentiellement que :

- La margine est de nature acide et contient divers constituants de différentes natures (composés organiques et minéraux).
- La margine étudiée contient des composés phénoliques vu sa concentration.
- Les analyses de la spectroscopie infrarouge des margines pures et margines traitées révèlent la composition complexe de la margine en divers constituants organiques.
- L'analyse de la spectroscopie infrarouge et celle de la microscopie MEB, ont révélé la fixation des particules de margine sur la résine.
- le plus important rendement d'adsorption des composés phénoliques sur la résine est observé à des pH basiques.
- L'allure de l'isotherme d'adsorption des composés phénoliques des margines sur la résine sont de type L dans le classement établi par Gil et collaborateurs. Les courbes du type L sont rencontrées lorsque l'adsorption du solvant est faible et les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.
- Le modèle de Langmuir représente mieux l'adsorption des composés phénoliques sur la résine car la valeur du coefficient  $R^2$  est le plus proche de l'unité. L'intensité de l'adsorption, évaluée par le paramètre  $R_L$ , indique que l'adsorption est favorable.

# Références

---

### Références bibliographiques :

- [1] : Ranalli A., 1991. L'effluent des huiles d'olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. *Olivae*. 39, 18-34.
- [2] : Benderradji L., Djebri F .Z., Rebbas k .F.,Ghedbane M.,Boumar R ., Benniou R.2016.Oléiculture dans la région d'El Hodna (M'Sila , Algérie) : état de régénération in vitro de l'olivier. *Revue agriculture*, 1, 1, 250-264.
- [3] : Bernou Abla, Boucendala Meriem. 2015. Essai de traitement des effluents d'huilerie d'olives par l'adsorption et combinaison avec le procédé Fenton. Mémoire de master. Université A.M.Oulhadj –Bouira.
- [4] : Benyahia N., Zein K.2003. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solution récemment développées. 2ème conférence Internationale Environmental solution. Lausanne, Suisse.
- [5] : L. Lasage-Meesen et al.2001. Simple phenolic content in olive oil residues as function systems, *Food Chem* 75, 501-7.
- [6] : Ouabou E., Anouar A., Hilali S. 2014. Elimination des polluants organiques présents dans les margine de huile par filtration sur colonne d'argile et Sciure de bois d'eucalyptus. *Journal of applied bioscience*, 75 ,1 , 6232—6238.
- [7]: Aissam H., Szndide k., Benlemlih M.2001. Etude et traitement biologique preliminaries de la pollution azotée et phosphorée contenues dans les effluents d'industries agro-alimentaire. *Ann. chim. Sci. Mat* .26 , 391-396.
- [8] : Hamza karry Manel. 2013. Bioconversion enzymatiques des composes phénoliques des effluents issus de l'extraction d'huile d'olive : une voie prometteuse de valorisation par la production de l'hydroxytyrosol naturel. Thèse de doctorat. Université de Sfax Tunisie.
- [9]: Sierra J., Marti E., Montserrat G., Cruanas R.,Garan M.A.2001.Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal . *Sci total Environ*, 279,207-214.
- [10]: Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO. 2016. Adsorption- Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*, (Réf : J2730 v2).
- [11]: Sakhman Fatima. 2012. Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium: condition, quantifications et mécanismes, thèse de doctorat d'état, Université Mohamed V-Agdal Rabat.

- [12] : Djab M, 2012. Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium- Applications à l'adsorption d'un colorant textile (orange Téton), Mémoire de maser, Université de Tlemcen.
- [13] : Benali Ahmad, 2013. Préparation des composites argile-chitosane, application à la rétention des colorants, Mémoire de master, Université Boubaker belkaid Tlemcen
- [14] : Francois de D. 2015. Echange d'ions : principe de base, Technique de l'ingénieur, (réf : J2783 V2).
- [15] : Francois de D. 2016. Les bases d'échange d'ions, the dow chemical company.
- [16] : PRETCH E, SEIBLE J, SIMON W ET CLERC T. 1983. Tables of spectral data for structure-determination of organic compounds, Ed. Springer- verlaz, Berlin.
- [17] : Socrates G.1990. infrared characteristic group frequencies, Ed JOHN WILEY et sons, New york.
- [18] : Bekda H. 2014. Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu). Thèse de doctorat : chimie des matériaux : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [19] : Yan Zhang and al, Effect of molecular structure of aniline–formaldehyde copolymers on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution, Journal of Hazardous Materials 289 (2015) 130–139
- [20] : Achak M, Ouazzani N, Yaacoubi A et Mandi L. (2008). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement parcoagulation-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.

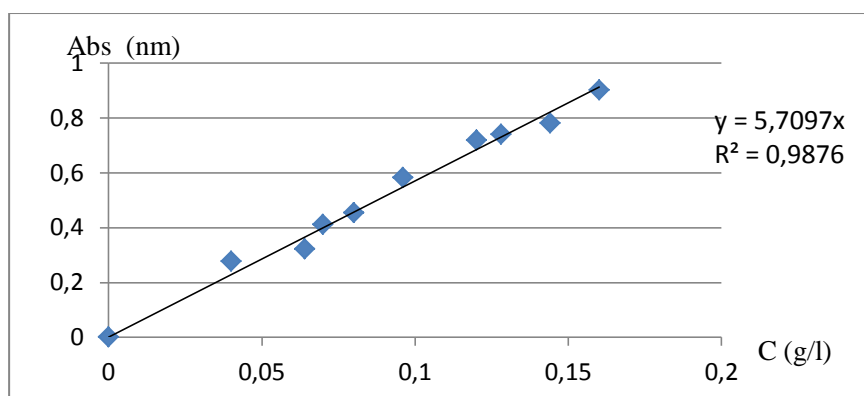
# Annexe

---

### La courbe d'étalonnage :

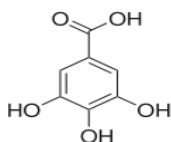
Préparation des solutions de l'acide gallique à différentes concentration bien connues, le dosage des polyphénols s'effectue selon le protocole cité précédemment (voire le protocole page 14)

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



**Figure** : la courbe d'étalonnage de l'acide gallique (dosage des polyphénols).

-La structure de l'acide gallique.<sup>21</sup>



### Spectroscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électrique capable de produire les images de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

#### Principe de fonctionnement de MEB :

Un faisceau d'électrons est projeté et se déplace sur l'échantillon à analyser, l'interaction entre la sonde et l'échantillon génère des électrons, appelés secondaire. Ces derniers sont alors accélérés vers un détecteur qui a comme rôle d'amplifier le signal électrique reçu, les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

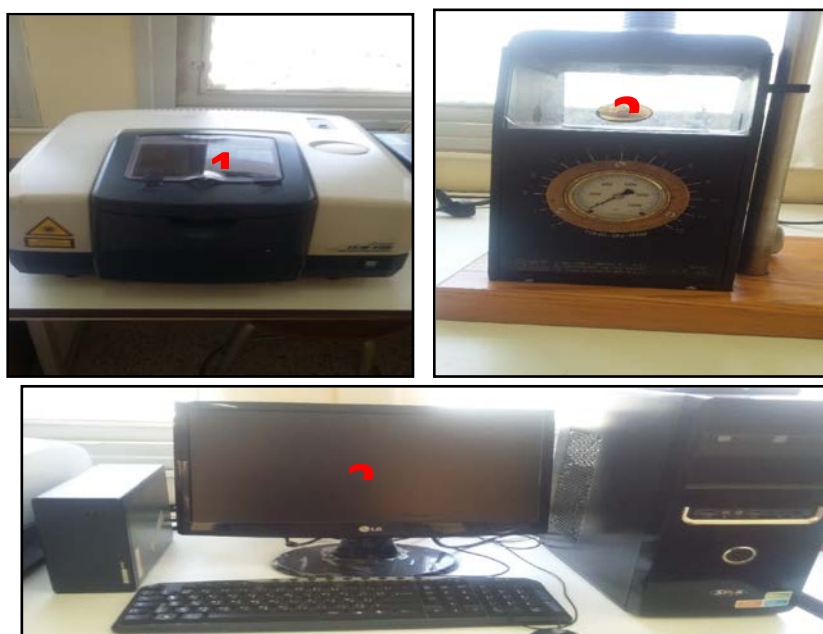
**Spectroscopie infrarouge :** La spectroscopie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des composés organiques.

**Domaine spectrale de l'infrarouge :**

Proche infrarouge :  $12500\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$

Infrarouge moyen :  $4000\text{ cm}^{-1}$  –  $400\text{ cm}^{-1}$

Infrarouge lointain :  $10\text{ cm}^{-1}$  –  $400\text{ cm}^{-1}$



**Figure :** image d'un spectrophotomètre infrarouge.

**1 :** Spectrophotomètre infrarouge de marque FT/IR-4100.

**2 :** pompe mécanique.

**3 :** microordinateur.

**Spectroscopie UV- Visible :**

La spectroscopie fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile dans des appareils est :

- Ultraviolet : 200 nm – 400 nm
- Visible : 400 nm – 800 nm

**Principe :**

Le spectrophotomètre UV – Visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée. Selon la loi de Beer, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en

solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux.



### La loi de Beer – Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

A : l'absorbance

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

l : la distance traversée par la lumière (cm)

**Validité de la loi de Beer-Lambert :** La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...).

### I. Classification des polyphénols :

La classification des polyphénols est basée essentiellement sur la structure, le nombre de noyaux aromatiques et les éléments structuraux qui lient ces noyaux. On peut distinguer deux formes :

- Les composés phénoliques de forme simples
  1. Les acides phénoliques: L'acide gallique, Acide benzoïque et Acide vanillique.
  2. Ensemble des flavonoïdes : Anthocyanidines, flavonols, flavones, flavanones et flavanonols.
- Les composés phénoliques de forme condensée : Exemple des formes condensées : Tannins et Lignines.

### Calcul de rendement :

$$R(\%) = \frac{C_{P0} - C_P}{C_{P0}} \times 100$$

$C_{P0}$  : Concentration initiale des composés phénoliques.

$C_P$  : Concentration des composés phénoliques après adsorption.

R(%) : Rendement.

### Résumé :

Le principal objectif de cette étude est l'élimination des polyphénols des margines par adsorption en utilisant une résine échangeuse d'ions.

Dans un premier temps, nous avons été intéressés à la synthèse de la résine, à sa caractérisation et à une série d'expériences en mettant en contact la résine avec les margines. Cette série a été réalisée pour étudier l'influence de certains paramètres tels que le temps de contact, le PH, la Température, le Rapport L/S sur la capacité de l'adsorption.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des isothermes d'adsorption des composés phénoliques.

Les résultats obtenus, montrent que l'élimination des composés phénoliques par la résine est meilleure à des pH basiques avec une durée de 15 min, un Rapport L/S de 10 dans une température ambiante. La représentation des isothermes d'adsorption, selon les modèles étudiés, indique que le modèle de Langmuir représente mieux l'adsorption.

**Mots clés :** Résine, margine, adsorption, traitement.

Abstract;

The main objective of this study is the removal of polyphenols from margin by adsorption using an ion exchange resin.

At first, we have been interested in the synthesis of the resin, its characterization and a series of experiments by contacting the resin with the margin. This series was carried out to study the influence of some parameters such as contact time, PH, temperature, L / S ratio on adsorption capacity.

In a second step, we studied the adsorption isotherms of phenolic compounds.

The results obtained show that the removal of the phenolic compounds by the resin is better at basic PH with a duration of 15 min, an L / S ratio of 10 in an ambient temperature. The representation of the adsorption isotherms, according to the models studied indicates that the Langmuir model better represents the adsorption.

**Keywords:** Resin, margin, adsorption, treatment.