

N° d'ordre : .....

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

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

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

**MEMOIRE DE MASTER**

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

**THEME**

**ETUDE DE L'ADSORPTION DES COMPOSES  
PHENOLIQUES DES MARGINES D'OLIVE SUR LE  
CHARBON DE BOIS LOCAL**

*Présenté par :* **DJAOU Juba**

*Soutenu devant le Jury composé de :*

Nom et prénom	Grade	Affiliation	Qualité
<b>ELIAS Abdelhamid</b>	Pr.	UMMTO	Président
<b>MOUSSAOUI Ramdane</b>	Pr.	UMMTO	Encadreur
<b>YAHIAOUI Nouara</b>	MAA	UMMTO	Co-encadreur
<b>LATEB Yacine</b>	MAA	UMMTO	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

## **REMERCIEMENTS**

Tout d'abord je voudrais adresser toute ma gratitude à mon encadreur Mr MOUSSAOUI R. de m'avoir encadré, d'avoir mis à ma disposition tous les outils nécessaires pour le bon déroulement de ce mémoire. Je le remercie pour sa sympathie, sa patience, ses éclaircissements, la qualité des connaissances qu'il a su me transmettre et tout le temps qu'il m'a consacré.

Je remercie aussi chaleureusement Mme YAHIAOUI N. pour son co-encadrement, de m'avoir aidé à trouver des solutions pour mieux avancer dans mon travail, pour sa gentillesse, sa disponibilité, tous ses judicieux conseils et tout le temps qu'elle m'a consacré.

Mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie Mr. ELIAS A. pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury, Mr LATEB Y. pour son travail d'examineur. Je les remercie pour avoir répondu à mes questions et pour leurs explications pendant que je réalisais les expériences au laboratoire.

Je remercie tous mes professeurs qui font leur travail du fond de leur cœur et continuent de prouver des efforts pour assurer une formation de qualité aux étudiants.

Un grand merci pour ma précieuse famille pour ses encouragements et pour son soutien émotionnel et économique durant toute la période de ma scolarité.

Je remercie également tous mes proches, amis et collègues qui m'ont encouragé et soutenu moralement dans la réalisation de ce travail.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce mémoire.

## **RESUME**

L'industrie oléicole dont la vocation principale est la production de l'huile d'olive, génère deux déchets : l'un solide (grignons) et l'autre liquide (margines). Ces deux sous-produits sont rejetés dans la nature sans aucun traitement préalable, causant ainsi d'énormes dégâts à l'environnement. L'effet toxique des margines dérive en particulier dans les composés phénoliques difficilement biodégradables.

Dans ce contexte, cette étude a pour objet de réduire la teneur en ces composés phénoliques en procédant à leur adsorption sur un matériau local qui est le charbon de bois.

L'effet des paramètres : masse du charbon, temps de contact et pH des margines sur le processus d'adsorption a été étudié. Le meilleur taux (33.63%) de réduction des composés phénoliques est obtenu à pH = 13, une masse de 1 g de charbon et un temps de contact de 15 minutes.

Le modèle cinétique du pseudo second ordre décrit de manière appréciable l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon de bois.

Comparativement au charbon actif, celui utilisé dans cette étude est moins efficace, mais reste bon marché et très abondant.

**Mots clés : Margines, composés phénoliques, adsorption, charbon de bois.**

**ABSTRACT**

The olive industry, whose main vocation is the production of olive oil, generates two wastes: one solid (marc) and the other liquid (Olive mill wastewater (OMW)). These two by-products are released into the wild without any prior treatment, causing enormous damage to the environment. The toxic effect of vegetable waters comes in particular from phenolic compounds which are difficult to biodegrade.

In this context, the aim of this study is to reduce the content of these phenolic compounds by carrying out their adsorption on a local material which is charcoal.

The effect of the parameters: mass of the carbon, contact time and pH of vegetable waters on the adsorption process was studied. The best rate (33.63%) of reduction of the phenolic compounds is obtained at pH = 13, a mass of 1 g of carbon and a contact time of 15 minutes.

The pseudo second order kinetic model describes appreciably the adsorption of phenolic compounds on charcoal.

Compared to activated carbon, the one used in this study is less effective, but still cheap and very abundant.

**Key words:** Olive mill wastewater (OMW), phenolic compounds, adsorption, charcoal.

**LISTE DES ABREVIATIONS**

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O** : Oxyde d'aluminium, hydraté

**Al(OH)<sub>3</sub>** : Hydroxyde d'aluminium

**CLHP** : Chromatographie liquide à haute pression

**DBO<sub>5</sub>** : Demande biologique en oxygène en cinq jours

**DCO** : Demande chimique en oxygène

**DRDPA** : Direction de la Régulation et du Développement de la Production Agricole

**kDa** : kilo dalton

**KJ/mol** : Kilo Joule / mole

**MES** : Matière en suspension

**MS**: Matière sèche

**MV**: Matière volatile

**mS/cm** : Milli siemens / centimètre

**ONFAA** : Observatoire National des Filières Agricoles et Agroalimentaires

**ONAGRI** : Observatoire National de l'Agriculture

**pH** : potentiel Hydrogène

**pH<sub>PCN</sub>** : potentiel Hydrogène de point de charge nulle

**Si(OH)<sub>4</sub>** : Acide orthosilicique

**tr/min** : Tours / minute

**Uma** : Unité de masse atomique

**UV-V** : Ultraviolet-Visible

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques des margines .....	6
Tableau 2. Techniques de traitement des margines .....	9
Tableau 3. Classes principales des composés phénoliques(Harborne, 1980 ; Macheix et al., 1990, cité dans Macheix et al., 2005) .....	13
Tableau 4: Propriétés physico-chimiques et biologiques des bio-adsorbants(Sancey, 2011) .....	25
Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques des margines .....	36
Tableau 6. Quantité de composés phénoliques adsorbée en fonction du temps .....	40
Tableau 7. Constantes des deux modèles cinétiques étudiés .....	42

**LISTE DES FIGURES**

Figure 1. Schéma du principe de l'extraction des composés phénoliques par point de trouble (El Abbassi, 2013) .....15

Figure 2. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Suffet, 1980, cité par Oubagha, 2011) .....20

Figure 3. Classification des isothermes (Giles et al.,1960, cité par Oubagha, 2011).....22

Figure 4. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique .....32

Figure 5. Effet de la masse du charbon de bois sur le rendement d'élimination des composés phénoliques des margines .....37

Figure 6. Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques des margines .....38

Figure 7. Effet du pH des margines sur le rendement d'adsorption de leurs composés phénoliques sur le charbon de bois .....39

Figure 8. Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon de bois. ....41

Figure 9. Modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon de bois .....41

Figure 10. Spectre infrarouge du charbon de bois avant et après adsorption à pH 13 .....42

Figure 11. Adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon actif aux pH 4.34 et 13.....43

Figure 12. Spectre infrarouge du charbon actif avant et après adsorption à pH 13 .....44

## **TABLE DES MATIERES**

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>II</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>V</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>VII</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>2</b>
<b>1 Chapitre 1 : Situation oléicole en Algérie .....</b>	<b>3</b>
1.1 Données statistiques sur l'oléiculture en Algérie .....	4
1.2 Sous-produits de l'industrie oléicole .....	4
1.2.1 Grignon d'olive .....	4
1.2.2 Margines.....	4
<b>2 Chapitre 2 : Margines d'olive .....</b>	<b>5</b>
2.1 Définition des margines d'olive .....	6
2.2 Caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques .....	6
2.3 Composition organique et minérale.....	7
2.3.1 Composition organique .....	7
2.3.2 Composition minérale .....	7
2.4 Impact des margines sur l'environnement.....	8
2.4.1 Pollution de l'eau .....	8
2.4.2 Pollution des sols et nappes phréatiques .....	8
2.4.3 Pollution de l'air.....	8
2.5 Traitement des margines.....	8
2.6 Valorisation des margines .....	9
2.6.1 Production du biogaz.....	10
2.6.2 Production du compost.....	10
2.6.3 Production de protéines d'organismes unicellulaires (POU) .....	10

2.6.4	Utilisation en alimentation animale .....	10
2.6.5	Production d'antioxydants.....	10
<b>3</b>	<b>Chapitre 3 : Composés phénoliques .....</b>	<b>11</b>
3.1	Généralités sur les composés phénoliques.....	12
3.2	Classification des composés phénoliques.....	12
3.3	Composés phénoliques des margines d'olive .....	13
3.3.1	Monomères aromatiques .....	13
3.3.2	Composés phénoliques à haut poids moléculaire.....	14
3.4	Extraction des composés phénoliques .....	14
3.4.1	Extraction liquide-liquide.....	14
3.4.2	Extraction par point trouble.....	15
3.5	Analyse des composés phénoliques.....	16
3.6	Importance des composés phénoliques à la santé humaine .....	16
<b>4</b>	<b>Chapitre 4 : Adsorption et Adsorbants.....</b>	<b>18</b>
4.1	Adsorption .....	19
4.1.1	Description du phénomène d'adsorption.....	19
4.1.2	Types d'adsorption.....	19
4.1.2.1	Adsorption physique.....	19
4.1.2.2	Adsorption chimique .....	19
4.1.3	Mécanismes d'adsorption.....	20
4.1.4	Isothermes d'adsorption .....	20
4.1.5	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	22
4.1.5.1	Modèle de Langmuir .....	22
4.1.5.2	Modèle de Freundlich.....	22
4.2	Adsorbants .....	23
4.2.1	Types d'adsorbants.....	24
4.2.1.1	Adsorbants carbonés.....	24
4.2.1.2	Zéolithes .....	24

---

4.2.1.3	Gel de silice .....	24
4.2.1.4	Alumine activée.....	25
4.2.1.5	Argiles activées .....	25
4.2.1.6	Biosorbants .....	25
<b>PARTIE 2: ETUDE EXPERIMENTALE .....</b>		<b>27</b>
<b>1</b>	<b>Chapitre 1 : Matériels et méthodes .....</b>	<b>28</b>
1.1	Matériels .....	29
1.1.1	Margines.....	29
1.1.2	Charbon de bois.....	29
1.1.3	Charbon actif.....	29
1.2	Méthodes .....	29
1.2.1	Prétraitement des échantillons.....	29
1.2.1.1	Préparation des margines.....	29
1.2.1.2	Préparation du charbon.....	29
1.2.2	Caractérisation des margines.....	30
1.2.2.1	pH .....	30
1.2.2.2	Conductivité électrique.....	30
1.2.2.3	Densité des margines .....	30
1.2.2.4	Teneur en eau et en matières sèches.....	31
1.2.2.5	Teneur en cendres et en matières volatiles .....	31
1.2.2.6	Teneur en composés phénoliques .....	32
1.2.3	Techniques de spectrophotométrie.....	33
1.2.3.1	Spectroscopie UV visible .....	33
1.2.3.2	Spectroscopie Infrarouge.....	33
1.2.4	Adsorption des composés phénoliques des margines .....	34
<b>2</b>	<b>Chapitre 2 : Résultats et discussion.....</b>	<b>35</b>
2.1	Caractéristiques des margines .....	36
2.2	Adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon de bois.....	37

2.2.1	Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption .....	37
2.2.2	Effet du temps de contact .....	38
2.2.3	Effet du pH des margines .....	38
2.2.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	39
2.2.4.1	Modèle de pseudo premier ordre .....	40
2.2.4.2	Modèle de pseudo second ordre .....	40
2.2.5	Absorption en infrarouge .....	42
2.3	Adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon actif .....	43
2.3.1	Absorption en infrarouge .....	44
<b>CONCLUSION.....</b>		<b>46</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>		<b>48</b>

### INTRODUCTION

L'Algérie est l'un des pays méditerranéens producteurs d'huile d'olive. Selon le conseil oléicole international (COI, 2018), la production d'huile d'olive Algérienne est de 77000 tonnes. Ce pays est classé à la neuvième place derrière le Portugal.

A cette activité, sont associées de nombreuses difficultés qui proviennent essentiellement des déchets solides (grignons) et liquides (margines). A chaque campagne oléicole, des volumes importants de margines sont déversés dans l'environnement sans aucun traitement préalable. A une production de 30000 tonnes d'huile d'olive, correspondent 105000 tonnes de margines (Moussouni, 2009). Ces rejets liquides sont déversés dans les rivières, les cours d'eau ou épandus directement sur le sol, causant ainsi des dégâts importants à la faune et à la flore. Cette pollution est due en grande part aux composés phénoliques qui sont récalcitrants, donc difficilement biodégradables.

La réduction de cette pollution passe par l'élimination en partie des composés phénoliques. Pour ce faire, différents procédés peuvent être utilisés : neutralisation avec la chaux, coagulation-floculation, traitements aérobie et anaérobie...

Dans cette étude nous avons opté pour la réduction de ces composés par adsorption sur charbon de bois local. Notre souci est de tester ce matériau très disponible et bon marché. L'efficacité de ce matériau est comparée à un charbon actif d'importation.

Notre étude est structurée comme suit :

La première partie correspond à une étude bibliographique. Elle présente des données générales sur la situation oléicole en Algérie, les margines les composés phénoliques des margines, l'adsorption et les différents matériaux adsorbants.

La deuxième partie correspond à l'étude expérimentale de l'adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon de bois. Les paramètres étudiés sont : l'effet de la masse du charbon, l'effet du temps de contact et l'effet du pH des margines. La modélisation de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques sur le charbon de bois est étudiée en utilisant les modèles pseudo premier et second ordre. A titre de comparaison, un test d'adsorption des composés phénoliques des margines sur charbon actif est réalisé.

## **PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **1 Chapitre 1 : Situation oléicole en Algérie**

## **1.1 Données statistiques sur l'oléiculture en Algérie**

Selon les données de la DRDPA, la superficie du verger oléicole Algérien au cours de la campagne 2015/2016 s'élève à 471655 hectares. Durant cette même année, le nombre d'oliviers rentrés en production est d'environ 2439033 (ONFAA, 2016). La Commission Européenne a estimé à 82 mille tonnes la production d'huile d'olive en Algérie pour la campagne 2019/2020, enregistrant ainsi une baisse de 15% par rapport à l'année 2018/2019 (97 mille tonnes) (Observatoire National de l'Agriculture (ONAGRI), 2020). Cette production se concentre la plupart du temps dans quelques wilayas de Kabylie: Bejaïa, Tizi-Ouzou et Bouira (Lamani & Ilbert, 2016).

## **1.2 Sous-produits de l'industrie oléicole**

L'industrie oléicole, outre la production principale qui est l'huile d'olive, génère deux sous produits : l'un solide, appelé grignons et l'autre liquide, dénommé margines. Ces deux sous-produits sont rejetés dans la nature sans aucun traitement préalable. Ils constituent ainsi des déchets.

### **1.2.1 Grignon d'olive**

Les grignons d'olive, appelés aussi tourteaux sont les résidus solides récupérés à la suite de la première pression ou centrifugation (peau de l'olive, noyaux, etc.). Ce sous-produit peut être transformé en un produit destiné à l'alimentation animale, engrais et la fabrication de savon, ou subir une extraction chimique afin de produire de l'huile de grignons d'olive (Labdaoui, 2017).

### **1.2.2 Margines**

Les margines sont les eaux de végétation. Elles sont constituées des eaux de lavage et de constitution. Le volume de margines issu du système de centrifugation est beaucoup plus supérieur que celui engendré par le processus de la pression. Les margines sont très abondantes dans l'extraction à trois phases du fait de l'injection d'eau à la pâte avant centrifugation. Les margines contiennent encore de l'huile et sont traitées une deuxième fois pour en extraire le maximum de lipides. Leur rejet dans l'environnement pose un sérieux problème de pollution (Labdaoui, 2017).

## **2 Chapitre 2 : Margines d'olive**

## 2.1 Définition des margines d'olive

Les margines d'olive ont un aspect trouble et une couleur brune-rougeâtre à noire, leur odeur ressemble à celle de l'huile d'olive, par contre elles peuvent devenir désagréables au moment de la fermentation ou de rancissement (Iboukhoulef, 2014). Des quantités variables de margines sont produits lors des divers modes d'extraction de l'huile d'olive, celles-ci peuvent aller de 400 à 500 litres par tonne d'olives pour les unités traditionnelles et une tonne de margines par tonne d'olives pour les unités modernes (Achak *et al.* 2009).

## 2.2 Caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques

Les caractéristiques physico-chimiques des margines sont plutôt variables, en fonction des conditions climatiques, des variétés d'oliviers, du degré de maturation des fruits, du temps de stockage et du processus d'extraction. La couleur des margines varie du rouge foncé au noir selon la maturité des olives et la procédure d'extraction (Iboukhoulef *et al.* 2013).

Les margines sont composées de 40 à 50% de l'eau végétale qui provient du fruit de l'olivier, le restant est constitué d'eau ajoutée au moment de trituration des olives (Di-Giovacchino, 1996 ; Nefzaoui, 1987, cité par Aissam, 2003).

Le tableau ci-dessous représente quelques caractéristiques physicochimiques des margines.

**Tableau 1.** Caractéristiques physicochimiques des margines

Paramètres	Valeurs	Unités	Sources
pH	4.5 à 5		(Fiestas, 1981 ; Hamdi, 1993, cité dans Dib & Sahki, 2014)
Densité	1.09		
Conductivité	10 à 16	mS/cm	
Demande chimique en oxygène (DCO)	45 à 220	g/L	(Azbar <i>et al.</i> , 2008)
Demande biologiques en oxygène (DBO <sub>5</sub> )	35 à 100	g/L	
Matières en suspension (MES)	1 à 2	g/L	(Fiestas, 1981 ; Hamdi, 1993, cité dans Dib & Sahki, 2014)
Matières sèches (MS)	120 à 170	g/L	
Matières volatiles (MV)	88 à 105	g/L	

Les analyses microbiologiques effectuées sur divers échantillons de margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Cela, signifie que ces effluents ne posent aucun problème hygiénico-sanitaire (Ranalli, 1991a, cité par Aissam, 2003). Des études

microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de s'y développer mieux que les bactéries (Aissam *et al.*, 2002, cité par Aissam, 2003). Ces micro-organismes supportent les pH acides et la salinité élevée, caractéristiques de ces effluents, et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques (Aissam, 2003).

## **2.3 Composition organique et minérale**

### **2.3.1 Composition organique**

La composition organique des margines est très complexe et variable, principalement constituée de sucres, de lipides, de polyphénols, de polyalcools, de protéines et d'acides organiques (Hamdi, 1993a, Hamdi, 1993b, cité par Belaid *et al.*, 2002). La fraction organique contient 2 à 15% de composés phénoliques qui correspondent à une concentration de 3 à 10 g/L (Andreoni *et al.*, 1986, cité par Azbaret *et al.*, 2008).

Les glucides sont représentés principalement par la pectine et la cellulose (Fernandez Diaz, 1983, cité dans Hamdi, 1991), beaucoup d'autres sucres sont aussi présents dans les margines: mannose, raffinose, glucose, saccharose, xylose et arabinose (Salvemini, 1985, cité dans Hamdi, 1991).

La portion azotée est essentiellement présentée par les protéines. Les acides aminés ont tous été identifiés. Ceux qui sont en abondance sont les acides glutamiques et aspartiques, la glycine et la proline (Salvemini, 1985, cité par Hamdi, 1991).

Les acides organiques principaux qui sont présents dans les margines sont les acides lactiques, fumariques, glycériques, maloniques et maliques (Fiestas Ros De Ursinos, 1981; Salvemini, 1985, cité par Hamdi, 1991).

Selon les méthodes d'extraction employées, les margines ont des concentrations variables en huile résiduaire. Parmi les acides gras des margines, nous avons : l'acide oléique est le plus abondant (65%) (Hamdi, 1991).

### **2.3.2 Composition minérale**

Des quantités significatives de sels minéraux sont contenues dans les margines (Ranalli, 1991a, cité par Aissam, 2003). 80% de ces minéraux sont solubles (sulfates, phosphates et chlorures) et 20% sont insolubles (silicates et carbonates) dans l'eau. Les principaux éléments sont : le potassium (47%), les carbonates (21%), les phosphates (14%) et le sodium (7%) (Fiestas Ros de Ursinos & Borja, 1992, cité par Aissam, 2003).

## 2.4 Impact des margines sur l'environnement

Les margines déversées dans la nature sans aucun traitement préalable, peuvent causer des dégâts considérables à l'environnement. Parmi les différentes sources de nuisance des margines, nous avons :

### 2.4.1 Pollution de l'eau

La concentration des margines en charge organique étant élevée, leur déversement dans les eaux douces provoque la réduction de la disponibilité de l'oxygène. Ceci est à l'origine d'un déséquilibre de l'ensemble de l'écosystème. De plus, la concentration élevée de nutriments dans les eaux de végétation favorise le développement des algues et le phénomène d'eutrophisation (Kapellakis *et al.*, 2008).

### 2.4.2 Pollution des sols et nappes phréatiques

Le rejet des margines non traitées dans la nature engendre le colmatage (Fiestas et Borja, 1992, cité par Aggoun-Arhab, 2016), la dégradation (Achak *et al.*, 2008) et la modification des propriétés des sols. Il provoque aussi la contamination de la nappe phréatique (Moreno *et al.*, 1987 ; Yesiladaet *et al.*, 1999, cité dans Achak *et al.*, 2009).

### 2.4.3 Pollution de l'air

Le rejet des margines sur les terres ou dans les eaux naturelles engendre des phénomènes de fermentation et d'émission de plusieurs gaz, particulièrement le dioxyde de carbone, le méthane et le sulfure d'hydrogène (Niaounakis et Halvadakis, 2004, cité dans Aggoun-Arhab, 2016).

## 2.5 Traitement des margines

Différentes méthodes de traitement ont été proposées. Généralement, ces traitements peuvent être subdivisés en trois groupes qui peuvent être utilisés séparément ou combinés : procédés thermiques, procédés biologiques, procédés physico-chimiques (Achak *et al.*, 2008).

Le tableau 02 représente les différentes techniques de traitement des margines qui ont été citées par Achak *et al.* (2008) ainsi que leurs références correspondantes.

**Tableau 2.** Techniques de traitement des margines

Type de procédé	Techniques de traitement	Références citées par Achaket <i>al.</i> (2008)
Procédés thermiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Evaporation naturelle</li> <li>- Evaporation forcée</li> <li>- Concentration thermique</li> <li>- Séchage</li> <li>- Incinération</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- (Baliceet <i>al.</i>, 1986)</li> <li>- (Fiestas Ros Ursinoset <i>al.</i>, 1983)</li> <li>- (Amirante et Montervino, 1996; Vitoloet <i>al.</i>, 1999)</li> <li>- (Ranalli, 1991b)</li> <li>- (Baccioni, 1981)</li> </ul>
Procédés biologiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Traitement aérobie</li> <li>- Traitement anaérobie</li> <li>- Traitement biologique et physico-chimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- (Baliceet <i>al.</i>, 1988; Hamdi et Garcia 1991a; Sayadi et Ellouz, 1995)</li> <li>- (Fiestas Ros Ursinoset <i>al.</i>, 1982a; Hamdi, 1992, 1993); Hamdi et Garcia, 1991; Sayadiet <i>al.</i>, 2000)</li> <li>- (Ranalli 1991a; Flouriet <i>al.</i>, 1996; Mantzavinos et Kalogerakis, 2005)</li> </ul>
Procédés physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coagulation-floculation</li> <li>- Neutralisation avec la chaux</li> <li>- Electro-coagulation</li> <li>- Adsorption sur charbon actif</li> <li>- Adsorption sur l'argile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- (Kissi, 2002; Jaouaniet <i>al.</i>, 2005; Sarikaet <i>al.</i>, 2005)</li> <li>- (Aktaset <i>al.</i>, 2001; Flouriet <i>al.</i>, 1996; Khoufiet <i>al.</i>, 2000; Rannali, 1991b)</li> <li>- (Inanet <i>al.</i>, 2004)</li> <li>- (Ersoyet <i>al.</i>, 1998; Morino-Castillo <i>et al.</i>, 2001)</li> <li>- (Al-Mallahet <i>al.</i>, 2000 ; Azzouzi, 1997)</li> </ul>

## 2.6 Valorisation des margines

L'abondance d'éléments nutritifs minéraux et organiques présents dans les margines a mené les chercheurs à développer plusieurs procédés de valorisation de cet effluent, soit à l'échelle de laboratoire ou bien à l'échelle pilote (Fiestas Ros de Ursinos, 1981, cité par Aissam, 2003).

### 2.6.1 Production du biogaz

Le processus de la digestion anaérobie, quand il est appliqué aux margines, permet de transformer environ 80% des substances organiques en biogaz dont la teneur en méthane est de l'ordre de 65 à 70%. La biométhanisation permet alors de dépolluer les eaux de végétation ainsi que de produire de l'énergie (Nefzaoui, 1987; Loulan & Thelier, 1987, cité par Aissam, 2003).

### 2.6.2 Production du compost

Le but de la valorisation agricole des margines par compostage est de fixer les éléments fertilisants sur un substrat carboné au cours d'un processus aérobie, pour les déverser au sol selon les besoins de la plante (Cadillon & Lacassin, 2002).

### 2.6.3 Production de protéines d'organismes unicellulaires (POU)

L'étude de la croissance de *Torulopsis utilis* sur les margines à l'échelle industrielle en vue de produire des POU a démontré que cette levure est capable d'assimiler une multitude de composés renfermant de l'azote et du carbone. Ainsi, ce type de traitement permet à la fois de produire des POU et de réduire considérablement les substances organiques initiales (Fiestas Ros de Ursinos, 1961, 1966, 1981, cité par Aissam, 2003).

### 2.6.4 Utilisation en alimentation animale

Selon Ercoli & Ertola (1983, cité par Aissam, 2003), les eaux de végétation ont été utilisées directement comme aliment pour le bétail. Seulement, cette pratique présente un risque, à cause des taux élevés en sodium et en composés phénoliques qui peuvent engendrer un effet antitryptique.

### 2.6.5 Production d'antioxydants

Parmi les composés phénoliques présents dans les margines, on distingue : l'acide caféique, le tyrosol et l'acide 4-hydroxy-benzoïque. Tous ces composés sont caractérisés par une forte activité antioxydante et sont, par conséquent, d'un grand intérêt dans le domaine cosmétique, industries pharmaceutique et agroalimentaire. Après, élimination des solides en suspension par filtration, tous les composés qui ont un intérêt potentiel peuvent être récupérés par des procédés physico-chimiques tels que l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse (Saladino *et al.*, 2001, cité par Amiar & Zouaoui, 2016).

### **3 Chapitre 3 : Composés phénoliques**

### 3.1 Généralités sur les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont considérés comme des métabolites secondaires, présents chez tous les végétaux supérieurs. Ils participent à des structures essentielles comme la lignine, à la coloration bleue, jaune ou rouge de quelques tissus végétaux ainsi qu'à la protection de la plante à l'égard de l'ensemble des conditions naturelles (physiques ou biologiques) (Macheix, 1996).

L'homme s'intéresse beaucoup aux composés phénoliques, ils sont utilisés pour le tannage des peaux qui est l'une des activités humaines traditionnelles, ainsi que pour la recherche de molécules à activité pharmacologique. Outre cela, ils sont considérés comme des paramètres essentiels pour définir la qualité des produits végétaux de consommation humaine. Ils participent à la modification des caractéristiques organoleptiques et nutritionnelles des aliments lors des processus technologiques (Macheix *et al.*, 1990, cité par Macheix, 1996).

L'expression « *polyphénols* » est souvent utilisée pour désigner l'ensemble des composés phénoliques des végétaux. Réellement, elle devrait être destinée aux seules molécules présentant plusieurs fonctions phénols, ceci, écartera les mono-phénols, qui sont abondants et importants chez les végétaux. Afin de s'éloigner de toute ambiguïté, il est préférable d'utiliser le terme « *composés phénoliques* » qui concerne simultanément les mono-, di- et polyphénols dont les molécules contiennent respectivement une, deux ou plusieurs fonctions phénoliques (Macheix *et al.*, 2005).

### 3.2 Classification des composés phénoliques

Des milliers de composés phénoliques ont été décrits et caractérisés chez les végétaux au moyen de différentes techniques d'analyse (Macheix, 1996). Ils forment un vaste ensemble de substances qui n'est pas simple à définir. L'élément structural de base qui les caractérise est la présence d'au moins un cycle benzénique auquel est lié au moins un groupe hydroxyle, libre ou engagé dans une autre fonction : ester, éther, hétéroside (Jean, 2009).

Les composés phénoliques peuvent être rassemblés en diverses classes qui se distinguent par la complexité de la structure de base du squelette carboné (allant des formes simples à des formes polymérisées), par le degré de modification de ce squelette (méthylation, hydroxylation, degré d'oxydation...) et par les liaisons qui peuvent être formées entre ces molécules de bases avec d'autres molécules comme les lipides, les glucides et les protéines (Macheix *et al.*, 2005). Le tableau 03 montre quelques classes regroupant les composés phénoliques.

**Tableau 3.** Classes principales des composés phénoliques(Harborne, 1980 ; Macheix et al., 1990, cité dans Macheix et al., 2005)

Squelette carboné	Classe	Exemple	Origine (exemple)
C <sub>6</sub>	Phénols simples	Catéchol	
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Acides hydroxybenzoïques	<i>p</i> -Hydroxybenzoïque	Epices, fraise
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Acides hydroxycinnamiques	Acides caféique, férulique	Pomme de terre, pomme
	Coumarines	Scopolétine, esculétine	Citrus
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphtoquinones	Juglone	Noix
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Stilbènes	Resvératrol	Vigne
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoïdes <ul style="list-style-type: none"> <li>• Flavonols</li> <li>• Anthocyanes</li> <li>• Flavanols</li> <li>• Flavanones</li> </ul>	Kaempférol, quercétine Cyanidine, pélargonidine Catéchine, épicatechine Naringénine	Fruits, légumes, fleurs Fleurs, fruits rouges Pomme, raisin Citrus
	Isoflavonoïdes	Daidzéline	Soja, pois
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Lignanes	Pinorésinol	Pin
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Lignines		Bois, noyau des fruits
(C <sub>15</sub> ) <sub>n</sub>	Tannins		Raisin rouge, kaki

### 3.3 Composés phénoliques des margines d'olive

Les composés phénoliques trouvés dans les margines sont divers et leur structure est très variable (Hamdi, 1991).

#### 3.3.1 Monomères aromatiques

Beaucoup d'acides phénoliques ont été identifiés, parmi ceux-ci, nous avons :

- Acide caféique (trans et cis), acide *p*-coumarique, acide protocatéchine, acide vanillique (Vazequez *et al.*, 1974, cité par Hamdi, 1991) ;

- Acide 4-hydroxyphénylacétique, acide syringique et acide *p*-hydroxybenzoïque (Cichelli & Solinas, 1984, cité dans Hamdi, 1991) ;

- Acide *p*-hydroxyphénylacétique, acide vétrique, acide 3, 4, 5-triméthoxybenzoïque (Salice & Cera, 1984, cité dans Hamdi, 1991).

Les alcools phénoliques qui ont été cités sont : Le 4-hydroxyphényl alcool, 3,4-dihydroxyphényl éthanol (Cichelli & Solinas, 1984 ; Vazequez *et al.*, 1974, cité par Hamdi, 1991).

D'autres composés phénoliques identifiés et cités dans la littérature sont: oleuropéine, tyrosol, hydroxytyrosol, apigénine, lutéoline. L'oleuropéine dont la concentration peut

atteindre jusqu'à 2 % du poids d'olives, est très abondante dans les margines (Wagner *et al.*, 1984, cité dans Hamdi, 1991).

### 3.3.2 Composés phénoliques à haut poids moléculaire

Les composés phénoliques à haut poids moléculaires sont constitués de tanins. La concentration de ces composés présents dans les margines peut atteindre 12 g/L (Balice *et al.*, 1982, cité par Hamdi, 1991). Ils sont conventionnellement classés en tanins hydrolysables et tanins condensés (Monties, 1980, cité dans Hamdi, 1991).

- Tanins hydrolysables qui comptent 3 groupes :
  - Esters d'acides phénoliques ;
  - Esters d'acides phénoliques et sucres ;
  - Glucosides. Les glucides constituent le groupe le plus abondant. Les tanins de ce type sont hydrolysés en glucose et en acide gallique par l'action des tannases d'*Aspergillus niger*. Les gallotanins sont les plus représentatifs de ce groupe (Hamdi, 1991).

- Les tanins condensés, sont appelés aussi flavotanins. Ils sont formés par la polymérisation de la catéchine à différents degrés. Leur poids moléculaire peut aller de 500 à 3000 uma (unités de masse atomique) et ils sont souvent associés aux anthocyanes. Lorsqu'ils sont traités par HCl (5N) en milieu alcoolique, ils se dégradent en formant des pigments anthocyaniques de coloration rouge (cyanidine) (Hamdi, 1991). Concernant la lignine, aucun auteur n'a cité l'existence de ce polymère dans les margines, bien que les pulpes d'olives soient très riches en composés lignocellulosiques (Fernandez Diaz, 1983, cité dans Hamdi, 1991).

## 3.4 Extraction des composés phénoliques

### 3.4.1 Extraction liquide-liquide

Cette méthode de récupération des composés phénoliques a été utilisée pour obtenir des fractions riches en acides phénoliques et en phénols à partir des huiles essentielles. Les conditions opératoires d'extraction telles que le pH et la nature du solvant organique sont fixées en fonction des phénols souhaités (Goran *et al.*, 2003; Nina *et al.*, 2000, cité dans Elboughdiri *et al.*, 2007).

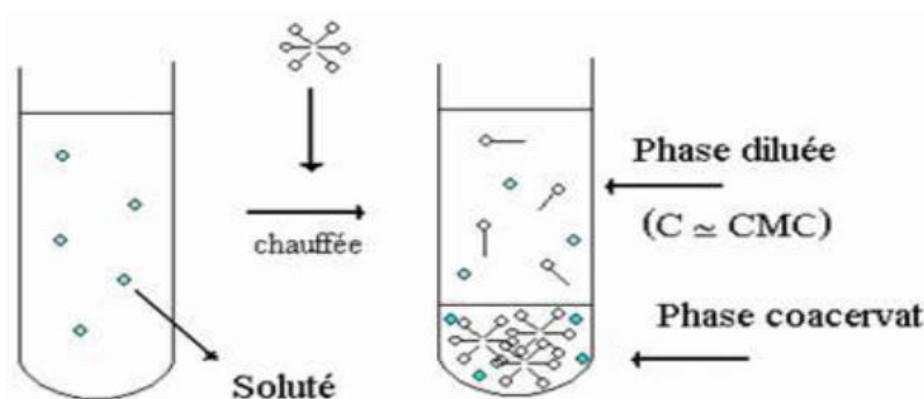
Une extraction liquide-liquide a été effectuée, par l'ajout de 300 ml d'acétate d'éthyle à des margines préalablement délipidées. Ensuite, elles ont été agitées pendant 15 min, puis décantées. La phase organique surnageante riche en acétate de méthyl et polyphénols a été récupérée. Par la suite, cette phase a été concentrée par évaporation pour récupérer des composés phénoliques purs (Elkacmi *et al.*, 2017).

Cette technique a permis de récupérer une phase finale contenant 1.52 g/L de polyphénols totaux à partir de 2.61 g/L présente dans la phase initiale, soit un rendement de 58% (Elkacmi *et al.*, 2017).

### 3.4.2 Extraction par point trouble

Le point de trouble est défini comme étant la température au-dessus de laquelle les solutions aqueuses de tensioactifs non ioniques deviennent hétérogènes par formation de deux phases aqueuses. Au-dessus de la température de trouble apparaissent deux phases une phase concentrée appelée « coacervat » renfermant un maximum de tensioactif et de solutés et une phase diluée (voir la figure 04) (El Abbassi, 2013).

Le schéma de principe de l'extraction des composés phénoliques par point trouble est donné par la figure 01.



**Figure 1.** Schéma du principe de l'extraction des composés phénoliques par point de trouble (El Abbassi, 2013)

L'extraction par point de trouble est appelée aussi extraction par coacervat ou extraction à deux phases aqueuses. Elle offre l'avantage d'exclure totalement l'intervention de solvants organiques souvent volatils, inflammables et toxiques (El Abbassi, 2013).

Grâce aux propriétés d'adsorption et de solubilisation micellaire, les composés organiques moins hydrophiles se solubiliseront dans les micelles des tensioactifs non-ioniques et peuvent après séparation des phases à une température au-dessus du point de trouble être extraits des margines et concentrés dans le coacervat. Ce coacervat servira par la suite à l'isolement des composés phénoliques après la dissociation des micelles de tensioactif (El Abbassi, 2013).

Les résultats obtenus montrent la possibilité d'extraire jusqu'à 66,5 % du contenu phénolique des margines en un seul cycle d'extraction. Le rendement le plus élevé

d'extraction des polyphénols a été obtenu lors de l'emploi de 10 % du Triton X-100 (tensioactif non-ionique) à 90°C (El Abbassi, 2013).

### 3.5 Analyse des composés phénoliques

Il n'existe aucune méthode qui permet de doser de manière satisfaisante et simultanée les composés phénoliques d'un extrait végétal non purifié. Toutefois, une estimation rapide et souvent surévaluée de la teneur en phénols totaux peut être obtenue par différentes méthodes, en particulier par utilisation du réactif de Folin-Ciocalteu. Cette méthode est très sensible mais malheureusement peu spécifique. Il est donc recommandé de ne l'utiliser que sur des extraits suffisamment purifiés (Macheix *et al.*, 2005).

Au cours des trente dernières années, les techniques de dosage et d'identification des composés phénoliques ont fait des progrès impressionnants, grâce en particulier à l'utilisation de la chromatographie liquide à haute pression (CLHP) et des détecteurs à barrette de diodes permettant l'analyse des spectres d'absorption en ultraviolet et le couplage de la CLHP avec les techniques physico-chimiques modernes (spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire...) (Macheix *et al.*, 2005).

Le dosage des composés phénoliques utilise fréquemment leur spectre d'absorption, soit dans le visible pour les anthocyanes, soit dans l'UV pour la plupart des autres composés, en choisissant pour chacun d'eux la longueur d'onde d'absorption maximale (Macheix *et al.*, 2005).

La chromatographie liquide à haute pression (CLHP) est la technique la plus performante et la plus utilisée pour la séparation et le dosage des composés phénoliques. Elle nécessite qu'une faible quantité d'échantillon végétal et permet de combiner en une seule opération rapide et reproductible les analyses qualitative et quantitative d'un extrait phénolique complexe (Macheix *et al.*, 2005).

### 3.6 Importance des composés phénoliques à la santé humaine

Les composés phénoliques des végétaux ont fait l'objet d'intérêt de l'homme pour leurs diverses propriétés. Ils ont été recherchés d'abord d'une manière empirique puis selon une démarche plus raisonnée qui a bénéficié et bénéficie toujours des progrès de la science, notamment dans les domaines analytiques et biotechnologiques (Macheix *et al.*, 2005).

Les composés phénoliques d'origine végétale sont exploités par l'homme dans les industries agroalimentaires en les utilisant comme additifs alimentaires naturels, essentiellement les colorants et antioxydants phénoliques qui remplacent de plus en plus les additifs chimiques (Macheix *et al.*, 2005).

Les polyphénols ont plus d'importance dans le domaine de la santé humaine. En effet, divers sont les composés phénoliques extraits d'une manière industrielle à partir des plantes pour être utilisés comme compléments alimentaires ou pour être intégrés dans des formulations cosmétiques et pharmaceutiques. L'action pharmacologique des composés phénoliques est associée à deux propriétés : d'une part, leur aptitude à se lier aux protéines (propriété spécifiquement marquée pour la classe des tannins), ce qui peut aboutir à l'inhibition d'activités enzymatiques (lipoxygénase, peroxydases, glucosidases, xanthine oxydase, galactosidases...) et d'autre part, leur caractère antioxydant qui permet de neutraliser les formes activés de l'oxygène ou les radicaux libres à caractère toxique issus de la peroxydation lipidique (Macheix *et al.*, 2005).

L'intérêt cosmétique des polyphénols est varié et directement lié aux propriétés antioxydantes, à la capacité à chélater les métaux, au pouvoir anti-inflammatoire, à l'effet antimicrobien et à l'intervention sur l'activité de nombreuses enzymes. Ils participent à la lutte contre le vieillissement relatif à la peau en tant que molécules antiradicalaires ou en tant que protecteurs de la dégradation des protéines de structure de la peau comme l'élastine et le collagène. Cependant les polyphénols ont une forte réactivité à l'oxydation et sont instables dans les formulations cosmétiques, c'est ce qui mène au changement possible de la couleur et de l'odeur du produit. De ce fait, des moyens sont développés pour restreindre cette instabilité (ajout d'antioxydants, encapsulation, modifications chimiques des molécules phénoliques natives) (Macheix *et al.*, 2005).

## **4 Chapitre 4 : Adsorption et Adsorbants**

## **4.1 Adsorption**

### **4.1.1 Description du phénomène d'adsorption**

L'adsorption résulte des forces moléculaires non saturées et déséquilibrées présentes sur chaque surface solide. Ainsi, lorsqu'une surface solide est mise en contact avec un liquide ou un gaz, il y a une interaction entre les champs de forces de la surface et ceux du liquide ou du gaz. La surface solide a tendance à satisfaire ces forces résiduelles en attirant et en retenant sur sa surface les molécules, atomes ou ions du gaz ou du liquide, ce processus est appelé adsorption. L'adsorption implique deux types de forces: les forces physiques qui peuvent être des moments dipolaires, les forces de polarisation, les forces de dispersion ou les interactions répulsives à courte portée et les forces chimiques qui sont des forces de valence résultant de la redistribution des électrons entre la surface solide et les atomes adsorbés (Bansal & Goyal, 2005).

### **4.1.2 Types d'adsorption**

Selon la nature des forces mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent se présenter : l'adsorption physique, appelée physisorption et l'adsorption chimique, appelée chimisorption (Bansal & Goyal, 2005).

#### **4.1.2.1 Adsorption physique**

Dans le cas de l'adsorption physique, l'adsorbat est lié à la surface de l'adsorbant par des forces de van der Waals (relativement faibles), similaires aux forces moléculaires de cohésion. Elles sont impliquées dans la condensation des vapeurs en liquides (Bansal & Goyal, 2005).

#### **4.1.2.2 Adsorption chimique**

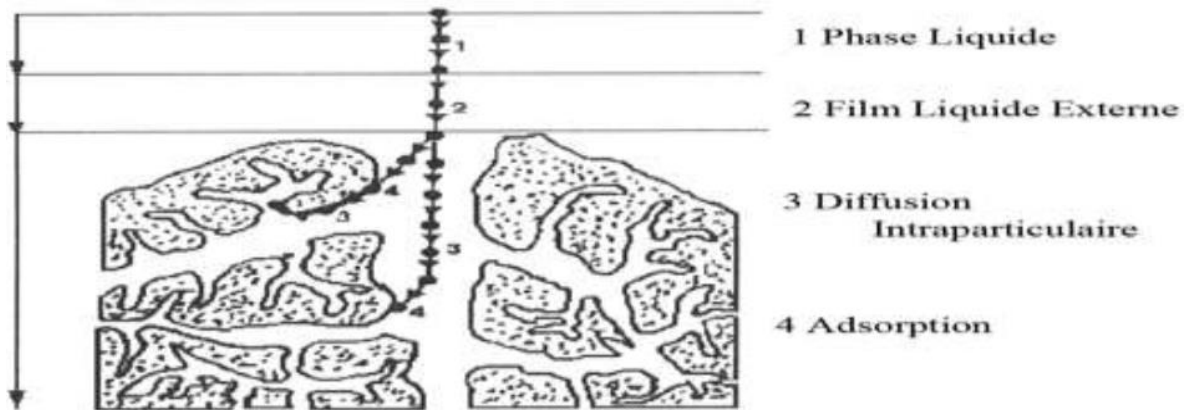
La chimisorption implique l'échange ou le partage d'électrons entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, ceci est à l'origine d'une réaction chimique. La liaison formée entre l'adsorbat et l'adsorbant est une liaison chimique qui beaucoup plus forte que celle intervenant dans le cas de la physisorption (Bansal & Goyal, 2005). L'enthalpie manifestée dans le cas de la chimisorption est de l'ordre de 40 à 400 KJ/mol, alors que celle correspondante à la physisorption ne dépasse pas généralement 10 à 20 KJ/mol. Contrairement à la chimisorption, la physisorption n'est pas spécifique. Une autre différence importante entre ces deux types d'adsorption est l'épaisseur de la phase adsorbée. Bien qu'elle soit multimoléculaire en physisorption, l'épaisseur est unimoléculaire en chimisorption (Bansal & Goyal, 2005).

### 4.1.3 Mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit en quatre étapes :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, la molécule est considérée immobile lorsqu'elle est adsorbée.

La figure 02 représente un matériau adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules (organiques ou inorganiques) qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide (Suffet, 1980, cité par Oubagha, 2011).



**Figure 2.** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Suffet, 1980, cité par Oubagha, 2011)

### 4.1.4 Isothermes d'adsorption

On distingue expérimentalement quatre classes principales d'isotherme d'adsorption: L, S, H et C.

- **Classe L**

Les isothermes de cette classe représentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas (dirigée vers l'axe des abscisses) qui exprime une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Ceci est souvent observé quand les molécules sont adsorbées d'une manière horizontale, ce qui minimise leur attraction latérale. Ce cas, peut aussi apparaître quand les molécules sont adsorbées d'une

manière verticale et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (Giles *et al.*, 1960, cité par Oubagha, 2011).

- **Classe S**

Les isothermes de la classe S présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut (dirigée vers l'axe des ordonnées). Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres (Giles *et al.*, 1960, cité dans Oubagha, 2011).

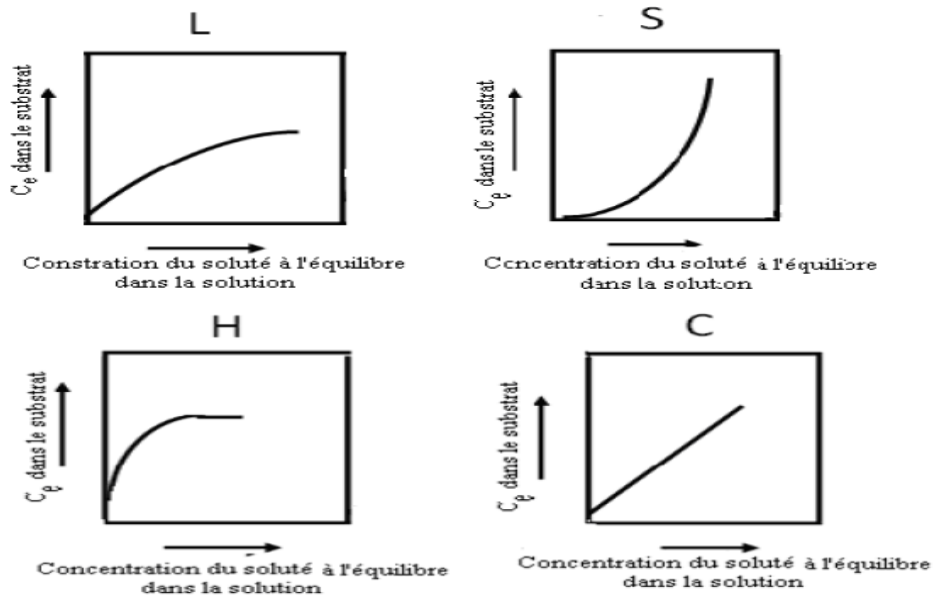
- **Classe H**

Initialement, l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à une concentration presque nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit quand les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. Cette isotherme est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (Giles *et al.*, 1960, cité dans Oubagha, 2011).

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant pendant l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés durant l'adsorption et que les molécules du soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Giles *et al.*, 1960, cité par Oubagha, 2011).

La figure 03. représente la classification des isothermes (Giles *et al.*, 1960, cité dans Oubagha, 2011).



**Figure 3.** Classification des isothermes (Giles et al.,1960, cité par Oubagha, 2011)

**4.1.5 Modélisation des isothermes d’adsorption**

Deux modèles d’adsorption sont décrits ci-dessous :

**4.1.5.1 Modèle de Langmuir**

Ce modèle est défini par une capacité maximale d’adsorption liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L’importance de l’isotherme de Langmuir est qu’elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu’il n’y a pas d’interactions entre les molécules adsorbées. Il ya peu de systèmes qui sont décrits par l’isotherme de Langmuir dans la pratique, du fait de l’hétérogénéité de la surface et de l’interaction des molécules adsorbées. L’équation de l’isotherme de Langmuir est (Langmuir, 1916, 1918, cité par Aziri, 2012) :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \tag{éq. 1}$$

Avec :

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

$q_{max}$  : capacité maximale d’adsorption (mg/g) ;

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

$b$  : constante d’équilibre (L/mg).

**4.1.5.2 Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est utilisé dans le cas de formation de plus d’une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. En général,

l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante (Freundlich, 1906, 1926, cité par Aziri, 2012) :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{éq. 2})$$

$q_e$  : 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) ;

$K_f$  : capacité d'adsorption (L/g) ;

$n$  : intensité d'adsorption.

## 4.2 Adsorbants

Il existe de nombreux matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. En général, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention). Toutefois, il a été montré que d'autres critères doivent être pris en compte (Gadd, 2009 ; Crini, 2006, 2005 ; Volesky, 2001 ; McKay, 1996, cité par Sancey, 2011). En effet, pour qu'un matériau solide soit utilisé comme adsorbant, il devrait posséder le maximum de caractéristiques, qui sont les suivantes:

- Etre bon marché et facilement disponible ;
- Posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- Etre modulable en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- Présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- Présenter des sélectivités importantes ;
- Etre efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...) ;
- Etre facilement régénérable si besoin.

Cependant, il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ces caractéristiques (Crini, 2005, cité par Sancey, 2011).

### 4.2.1 Types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. (Bouaziz, 2014).

#### 4.2.1.1 Adsorbants carbonés

Cette appellation regroupe les charbons actifs et les matériaux à base de fibres de carbone. Les premiers se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés tandis que les seconds sont disponibles sous forme de tissus, feutres ou mats (Marsteau, 2005).

Les matériaux carbonés sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Elle peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Leur chaleur d'adsorption est en général plus faible que celle des autres adsorbants et donc leur régénération plus facile. Leur température d'utilisation est limitée du fait des risques d'oxydation dans l'air. Une surchauffe localisée peut par ailleurs, dans certains cas, initier un incendie (Marsteau, 2005).

#### 4.2.1.2 Zéolithes

Composés d'un squelette cristallin alumino-silicaté, ces adsorbants se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés (Marsteau, 2005). Ils appartiennent à la famille des tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules. Leur surface spécifique ne dépasse guère 900  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ce qui limite la capacité d'adsorption, mais ils présentent une bonne sélectivité (Marsteau, 2005).

Les zéolithes sont hydrophiles ou hydrophobes lorsqu'elles présentent un ratio Si/Al élevé. Elles sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs (Marsteau, 2005).

#### 4.2.1.3 Gel de silice

Les gels de silice sont des adsorbants synthétiques très hydrophiles, dont on peut contrôler la structure des pores. Ils ont une surface spécifique qui varie de 300 à 800  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Marsteau, 2005). Ils sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à se polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de

silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique (Moreau, 2003).

#### 4.2.1.4 Alumine activée

Elle est utilisée notamment comme déshydratant en phase gazeuse. Sa surface spécifique est de l'ordre de  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Marsteau, 2005). Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements  $\text{Al-OH}$ , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles (Moreau, 2003).

#### 4.2.1.5 Argiles activées

Les argiles sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage (Moreau, 2003).

#### 4.2.1.6 Biosorbants

L'utilisation des bio-adsorbants ou biosorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux (Bouaziz, 2014).

Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes, elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives (Sancey, 2011). Le tableau suivant présente les principales propriétés physico-chimiques et biologiques des bio-adsorbants.

**Tableau 4:** Propriétés physico-chimiques et biologiques des bio-adsorbants (Sancey, 2011)

Propriétés physico-chimiques et biologiques des bio-adsorbants
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non toxique</li> <li>• Biocompatibilité</li> <li>• Biodégradabilité</li> <li>• Polyfonctionnalité</li> <li>• Grande réactivité chimique (présence de nombreux sites chimiques)</li> <li>• Versatilité</li> <li>• Propriétés de chélation et d'adsorption</li> <li>• Propriétés d'adhésion</li> </ul>

Parmi les nombreux bio-adsorbants existants, on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écailles de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques (Sancey, 2011).

## **PARTIE 2: ETUDE EXPERIMENTALE**

# **1 Chapitre 1 : Matériels et méthodes**

Notre étude expérimentale a été réalisée au laboratoire de valorisation des sous-produits oléicoles, partie intégrante du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

## **1.1 Matériels**

Notre travail a consisté en l'étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur le charbon de bois issu du commerce.

### **1.1.1 Margines**

Les margines ayant fait l'objet de ce travail ont été prélevées en mars 2020, à partir d'une huilerie à chaîne continue à trois phases sise à Ath Douala (17 Km au sud-est de Tizi-Ouzou). Elles ont été stockées dans un récipient en plastique, ensuite introduites dans un congélateur.

### **1.1.2 Charbon de bois**

L'adsorbant utilisé est un charbon de bois local, obtenu d'un marché situé à Draa Ben Khedda.

### **1.1.3 Charbon actif**

Le charbon actif utilisé comme support d'adsorption au cours du travail réalisé est un charbon actif en poudre provenant du commerce.

## **1.2 Méthodes**

### **1.2.1 Prétraitement des échantillons**

#### **1.2.1.1 Préparation des margines**

Les margines ont subi un prétraitement dans le but d'éliminer les matières en suspension et les particules grossières telles que les peaux et les pulpes des olives. D'abord, elles ont été filtrées sur un linge propre et une passoire. Ensuite, elles ont été centrifugées à 4000 tours/min pendant 5 min. Les margines prétraitées ont été homogénéisées puis stockées dans des bouteilles en plastique dans un congélateur jusqu'à leur utilisation.

#### **1.2.1.2 Préparation du charbon**

Les morceaux de charbons de bois ont subi deux types de broyages : l'un broyage grossier dans un mortier et un l'autre fin dans un moulin à café, ceci pour obtenir des grains de fine granulométrie. La poudre obtenue a été tamisée de façon à uniformiser la taille des grains de charbon. Le reste du tamisage a subi à nouveau un broyage à l'aide d'un pilon suivi d'un autre dans un moulin à café, jusqu'à l'obtention d'une poudre uniforme. Cette dernière a été séchée à l'étuve à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Enfin, un échantillonnage a été réalisé sur la poudre séchée qui est stockée dans des sachets en plastiques bien fermés.

## 1.2.2 Caractérisation des margines

Afin de caractériser les margines préalablement filtrées et centrifugées, plusieurs paramètres ont été étudiés: pH, conductivité électrique, densité, teneur en eau, teneur en matière sèche, teneur en cendres, teneur en matières volatiles et teneur en composés phénoliques.

### 1.2.2.1 pH

Le potentiel d'hydrogène (pH) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna. L'électrode de mesure de cet appareil a été plongée dans un bêcher contenant un volume donné de margines. La valeur numérique affichée correspond au pH des margines.

### 1.2.2.2 Conductivité électrique

La sonde du conductimètre rincée au préalable avec de l'eau distillée a été plongée dans un bêcher contenant un volume de margines à analyser. L'agitation des margines est nécessaire pour avoir une concentration ionique identique dans tous les points de la solution. La valeur numérique affichée correspond à la conductivité des margines à la température ambiante donnée sur l'appareil.

### 1.2.2.3 Densité des margines

La densité des margines étudiées a été déterminée par la méthode du pycnomètre.

Un volume de 25 ml de margines prétraitées a été introduit dans un pycnomètre préalablement taré. L'ensemble (margines + pycnomètre) a été pesé.

La densité des margines a été déterminée par la relation suivante :

$$d_m = \frac{\rho_m}{\rho_e} = \frac{(m - m_{py}) / V_m}{\rho_e} = \frac{[(m_{py} + m_m) - m_{py}] / V_m}{\rho_e} = \frac{m_m}{V_m} \quad (\text{éq. 3})$$

Avec :

$d_m$  : Densité des margines

$\rho_m$  : Masse volumique des margines (g/ml)

$\rho_e$  : Masse volumique de l'eau (1 g/ml)

$m$  : Masse de l'ensemble pycnomètre et margines (g)

$m_{py}$  : Masse du pycnomètre vide (g)

$m_m$  : Masse des margines (g)

$V_m$  : Volume des margines (ml)

#### 1.2.2.4 Teneur en eau et en matières sèches

Un volume de 20 ml de margines prétraitées a été introduit dans un creuset en porcelaine préalablement pesé à vide. Le creuset en porcelaine contenant les margines a été pesé, ensuite introduit dans une étuve portée à  $105 \pm 2$  °C, jusqu'à obtention d'une masse constante. Après refroidissement dans un dessiccateur, la teneur en matières sèches a été calculée par la relation suivante :

$$MS (g/L) = \frac{(m - m_0)}{V} * 1000 \quad (\text{éq. 4})$$

MS: Teneur en matières sèches (g/L)

$m_0$ : Masse du creuset en porcelaine vide (g)

$m$ : Masse de l'ensemble creuset en porcelaine et margines après séchage (g)

$V$ : Volume des margines (ml)

La teneur en eau (humidité) a été déterminée par la relation suivante :

$$TE (\%) = \frac{(m_1 - m)}{(m_1 - m_0)} * 100 \quad (\text{éq.5})$$

TE : Teneur en eau (%)

$m_1$  : Masse de l'ensemble creuset en porcelaine et margines avant séchage (g)

Les valeurs de la teneur en matières sèches et de la teneur en eau sont le résultat de la moyenne de deux essais.

#### 1.2.2.5 Teneur en cendres et en matières volatiles

Le creuset en porcelaine, dont la masse à vide est préalablement déterminée contenant la matière sèches préparées a été porté dans un four à moufle à 600 °C pendant 4h. Après refroidissement dans un dessiccateur, la teneur en cendres a été calculée par la relation suivante :

$$TC (g/L) = \frac{m_c}{V} * 1000 \quad (\text{éq.6})$$

TC : Teneur en cendres (g/L)

$m_c$  : Masse des cendres (g)

La teneur en matières volatiles a été déterminée par la relation suivante :

$$MV (g/L) = MS - TC \quad (\text{éq.7})$$

MV : Matières volatiles (g/L)

### 1.2.2.6 Teneur en composés phénoliques

La teneur en composés phénoliques totaux des margines a été estimée par le réactif de Folin-Ciocalteu. En milieu basique, les composés phénoliques réduisent l'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) et l'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) du réactif de Folin-Ciocalteu en un mélange de couleur bleue d'oxyde de tungstène ( $W_8O_{23}$ ) et de molybdène ( $Mo_8O_{23}$ ). L'intensité de la coloration bleue est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans les margines.

La teneur en composés phénoliques a été déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement établie en utilisant des solutions d'acide gallique à différentes concentrations puis analysées par un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu 1601PC à double faisceaux à une longueur d'onde de 750 nm.

#### 1.2.2.6.1 Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

L'acide gallique a servi d'étalon pour le tracé de la courbe d'étalonnage. Une solution mère d'acide gallique de concentration de 0,4 g/L a été préparée en dissolvant une masse de 0,04 g de ce composé dans 100 ml d'eau distillée. Des solutions filles de concentrations: 0,025 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 g/L ont été préparées par dilution de la solution mère. La procédure de dosage consiste en une dilution de 0,5 ml de chacune des solutions préparées avec 10 ml d'eau distillée dans des tubes à essai, et ajout de 0,5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu. Après un temps de 03 minutes, 01 ml de solution saturée de  $Na_2CO_3$  a été ajouté à chacune des solutions ainsi préparées. Les tubes contenant les mélanges, ont été bouchés, agités puis laissés à l'obscurité. Après 30 minutes de temps de réaction, l'absorbance des échantillons a été mesurée à 750 nm contre l'essai à blanc par spectrophotométrie UV-Visible.

La courbe d'étalonnage de l'acide gallique est représentée dans la figure 4.

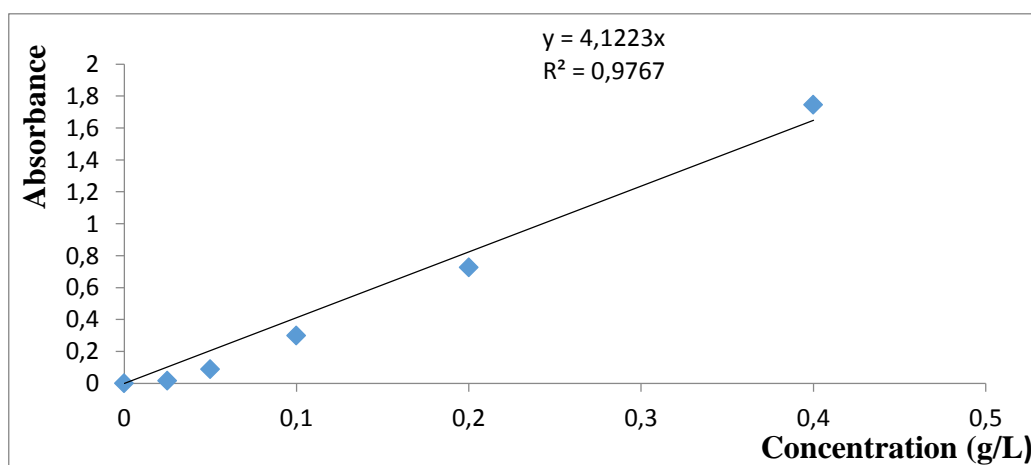


Figure 4. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

### 1.2.2.6.2 Détermination de la teneur en composés phénoliques

La teneur en composés phénoliques des margines a été déterminée en suivant la même procédure de dosage de l'acide gallique utilisé pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

## 1.2.3 Techniques de spectrophotométrie

### 1.2.3.1 Spectroscopie UV visible

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet utilise des longueurs d'ondes allant de 185 à 380 nm environ, et visible allant de 380 à 800 nm environ. C'est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques. Elle s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-Visible (Lago, 2018). Dans cette étude, la spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour déterminer la densité optique des composés phénoliques des margines avant et après adsorption sur charbon de bois et charbon actif. En se référant à la courbe d'étalonnage de l'acide gallique, la teneur en composés phénoliques peut être déterminée. Les échantillons ont été analysés par un spectromètre UV-V de marque Shimadzu 1601 PC à double faisceaux à une longueur d'onde de 750 nm.

### 1.2.3.2 Spectroscopie Infrarouge

La technique de la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière (Gueye, 2016).

L'analyse infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque Shimadzu dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse par IR de la poudre de charbon nécessite la préparation de pastilles au travers desquelles le rayonnement peut passer.

#### 1.2.3.2.1 Préparation des pastilles

Le charbon en poudre est incorporé à la poudre de KBr qui n'absorbe pas dans le moyen IR. Le mélange est préparé dans un mortier. La concentration du mélange en charbon est approximativement de 1%. Ce mélange est finement broyé avec un pilon, déposé dans un moule à pastille, ensuite soumis à une très forte pression dans une presse et extrait du moule sous forme d'une pastille qu'on pourra analyser.

#### 1.2.4 Adsorption des composés phénoliques des margines

L'adsorption des composés phénoliques des margines a été réalisée sur le charbon de bois en poudre. Une étude paramétrique a été effectuée dans le but de déterminer les meilleures conditions de travail. Les paramètres qui ont été étudiés sont : Masse du charbon (rapport solide / liquide (S/L)), temps de contact, pH des margines. Les expériences ont été réalisées à température ambiante et à une vitesse d'agitation permanente de 300 tr/min dans des béchers de capacité de 100 ml contenant chacun un volume de 50 ml de margines.

La modélisation de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques sur le charbon de bois a été étudiée en utilisant le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre.

A titre de comparaison, nous avons étudié l'adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon actif, en fixant les paramètres optimaux obtenus au cours de l'étude sur le charbon de bois.

Pour chaque essai réalisé, les margines traitées ont été filtrées à travers un papier filtre sous pression atmosphérique, diluées dix fois, puis dosées par la méthode de Folin-Ciocalteu, ceci afin de déterminer leur teneur en composés phénoliques.

Le rendement d'élimination des composés phénoliques des margines a été calculé par la relation suivante:

$$R (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (\text{éq. 8})$$

$R (\%)$  : Rendement d'élimination des composés phénoliques

$C_i (g/L)$  : Concentration initiale des margines en composés phénoliques (avant adsorption)

$C_f (g/L)$  : Concentration finale des margines en composés phénoliques (après adsorption)

## **2 Chapitre 2 : Résultats et discussion**

## 2.1 Caractéristiques des margines

Le tableau 5 indique le résultat de l'étude des caractéristiques physico-chimiques des margines utilisées.

**Tableau 5.** Caractéristiques physico-chimiques des margines

Paramètres	Valeurs
pH	4,34 (à 20 °C)
Conductivité électrique	7,22 mS/cm (à 20 °C)
Densité	1,0096
Teneur en eau	98,26 %
Teneur en matière sèche	17 g/L
Teneur en cendre	6 g/L
Teneur en matière volatile	11 g/L
Teneur en composés phénoliques	1,58 g/L en éq. d'acide gallique

La mesure du pH a révélé que les margines étudiées sont acides (pH = 4.34), cette valeur se situe dans la fourchette de pH 3.5 et 5.5 des eaux de végétation issues des moulins à huile triphasés (Pulido, 2016). Ce phénomène peut être expliqué par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques (Iboukhoulef, 2014).

Les margines ont une conductivité électrique de 7,22 mS/cm. Cette valeur se situe dans le domaine 2.0 - 7.9 mS/cm des eaux de végétation des moulins à huile triphasés (Pulido, 2016). Cette valeur élevée est probablement due au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à trituration (Achak *et al.* 2008).

La teneur en eau des margines utilisées est de 98,26%. Cette valeur pourrait être attribuée au fait que les huileries à trois phases utilisent beaucoup d'eau. Ce résultat paraît logique, au vu de la densité de ce rejet liquide qui est de 1,01. Les teneurs moyennes en matière sèche, en cendres et en matières volatiles de ces margines sont respectivement : 17 g/L, 6 g/L et 11 g/L. Les matières sèches sont composées de 64.71 % de matières volatiles, ce qui explique la composition organique des eaux de végétation étudiées.

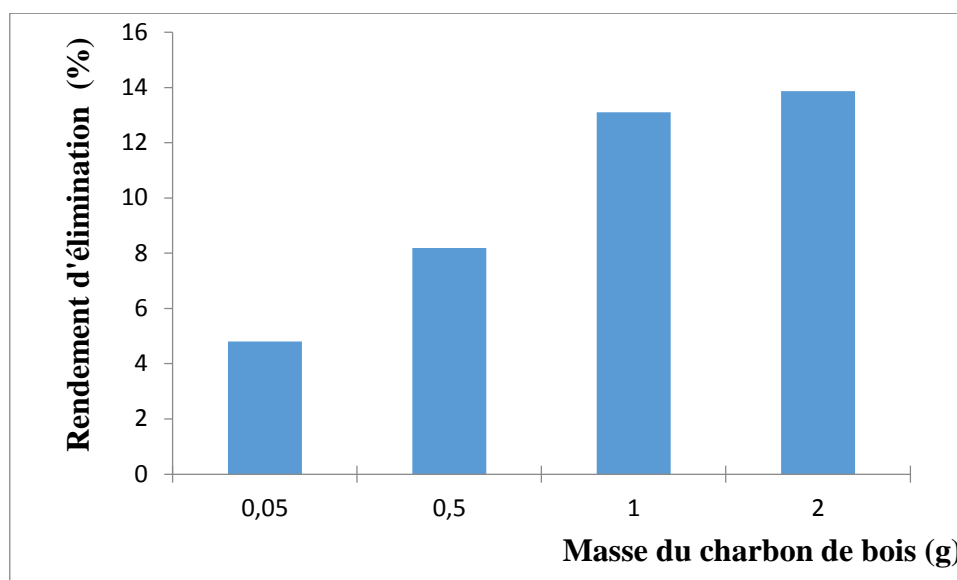
La teneur en composés phénoliques est de 1.58 g/L en équivalent d'acide gallique, cette valeur est dans la fourchette 0.3 - 7.5 rapportée par Pulido (2016) pour des margines des systèmes de centrifugation à trois phases (huiles, grignons et margines). Cette faible valeur peut être expliquée par le fait que ces unités nécessitent l'ajout de l'eau pour séparer les trois

phases précitées, les polyphénols étant relativement hydrosolubles passent dans les margines (Chimi, 2006).

## 2.2 Adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon de bois

### 2.2.1 Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption

Pour montrer l'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption des composés phénoliques des margines, des essais d'adsorption ont été réalisés pour des masses variant de 0.05 g à 2 g de charbon de bois dans 50 ml de margines. Les paramètres maintenus fixes sont : Vitesse de l'agitation = 300 trs/min; pH = pH des margines (4,34); Temps de contact = 5 min; Température = température ambiante (22 °C). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 5.



**Figure 5.** Effet de la masse du charbon de bois sur le rendement d'élimination des composés phénoliques des margines

Les résultats illustrés sur la figure 5 montrent une évolution positive du rendement d'élimination des composés phénoliques avec la masse du matériau adsorbant. Cela peut être expliqué par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption avec la masse du charbon de bois.

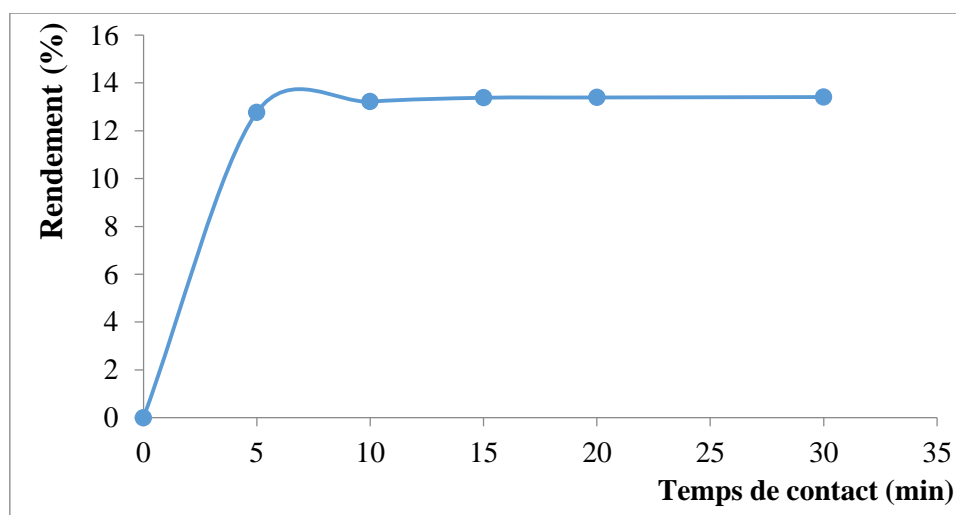
En passant d'une masse de 0.05 à 2 g de charbon de bois, nous observons une augmentation de 188.36 % du rendement d'élimination.

En passant d'une masse de 1 à 2 g de support, une faible variation de rendement (5.88 %) est observée. Pour cela, il serait plus intéressant de travailler avec une masse de 1 gramme pour des raisons économiques. Le rendement obtenu dans ce cas est 13,10 %.

### 2.2.2 Effet du temps de contact

Afin de mettre en évidence l'effet du temps d'agitation sur l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon de bois, des expériences ont été réalisées pour des temps d'agitations croissants de 0 à 30 minutes. Les paramètres maintenus constants sont : Vitesse d'agitation = 300 trs/min; pH = pH des margines (4,34); Masse du charbon = 1 g ; Température = Température ambiante (20 °C).

Le rendement d'adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon de bois est présenté dans la figure 6.



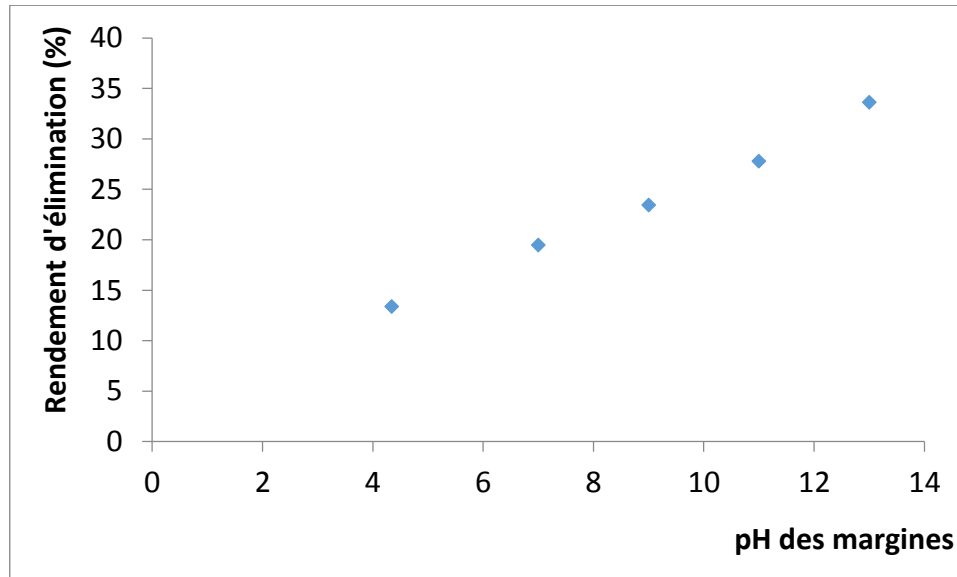
**Figure 6.** Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques des margines

Les résultats représentés dans la figure 6 montrent que l'adsorption des composés phénolique est rapide pendant les premières quinze minutes et est devenue lente au-delà du premier quart d'heure. L'étape rapide s'explique par le fait que les sites d'adsorption à la surface du charbon sont disponibles et que les molécules des composés phénoliques s'adsorbent facilement. L'étape lente s'explique par le fait que la surface de l'adsorbant est saturée et a atteint sa capacité d'adsorption maximale, par conséquent, les molécules des composés phénoliques mettent beaucoup de temps pour trouver des sites vacants, un palier est alors observé à ce stade. Le rendement d'élimination augmente de 4,75 % en passant d'un temps de contact de 5 à 15 minutes.

### 2.2.3 Effet du pH des margines

Le pH de la solution est un paramètre important à prendre en considération lors d'un processus d'adsorption, il affecte la charge de surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation et

la spéciation des espèces d'adsorbant (Maleki *et al.*, 2010). Les paramètres qui ont été fixés pour l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon de bois sont : Vitesse de l'agitation = 300 trs/min; Temps de contact = 15 min; Masse du charbon = 1 g; Température = Température ambiante (20 °C). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 7.



**Figure 7.** Effet du pH des margines sur le rendement d'adsorption de leurs composés phénoliques sur le charbon de bois

Les résultats de la figure 7 montrent que l'adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon de bois augmente au fur et à mesure que le pH augmente. Un maximum d'adsorption est observé à pH = 13 avec un rendement d'élimination de 33.63 %, soit une augmentation de 151.35 % en passant de pH 4.34 à 13. Le pH des margines a été modifié par l'ajout d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 4 N. La réaction de cette base avec les composés phénoliques initialement présents dans les margines forme des phénolates de potassium et le fait que l'adsorption augmente aux pH basiques, ceci peut être expliqué par l'éventuelle présence de sites de charge positive à la surface du matériau adsorbant qui attirent les charges négatives des phénolates.

#### 2.2.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption a été effectuée en appliquant à nos résultats expérimentaux les modèles de pseudo-premier ordre et celui de pseudo-second ordre. Les constantes de vitesses et les quantités adsorbées à l'équilibre ont été déterminées.

Dans le tableau 6 sont données les quantités de composés phénoliques retenues par gramme de charbon du bois en fonction du temps. Celles-ci sont calculées par la relation suivante:

$$q \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{C_i - C_t}{m} * V \quad (\text{éq. 9})$$

Avec :

q : quantité de composés phénoliques adsorbée (mg/g)

C<sub>i</sub> : Concentration initiale des margines en composés phénoliques (1.58 mg/mL)

C<sub>r</sub> : Concentration résiduelle des composés phénoliques des margines à l’instant t (mg/mL)

m : masse du charbon de bois (1 g)

V : volume de margines utilisé (50 ml)

**Tableau 6.** Quantité de composés phénoliques adsorbée en fonction du temps

Temps (min)	0,000	5,000	10,000	15,000	20,000	30,000
Quantité adsorbée (mg/g)	0,000	10,091	10,444	10,570	10,579	10,594

**2.2.4.1 Modèle de pseudo premier ordre**

Le modèle du pseudo-premier ordre est exprimé par l’équation de Lagergren :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{éq. 10})$$

Avec :

q<sub>t</sub> et q<sub>e</sub> : les quantités adsorbées respectivement aux temps t et à l’équilibre

k<sub>1</sub> : constante de vitesse

L’intégration en appliquant les conditions limites (à t = 0, q<sub>t</sub> = 0 et à t = t, q<sub>e</sub> = q<sub>t</sub>) de l’équation 10 donne l’équation suivante:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{éq. 11})$$

Le tracé de log (q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) = f ( t ) donne une droite d’une pente égale à  $-\frac{k_1}{2.303}$  et d’ordonnée à l’origine égale à log (q<sub>e</sub>).

**2.2.4.2 Modèle de pseudo second ordre**

Le modèle du pseudo-second ordre est exprimé par l’équation HO et MCKAY :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{éq. 12})$$

Avec :

$q_t$  et  $q_e$  : les quantités adsorbées respectivement aux temps  $t$  et à l'équilibre.

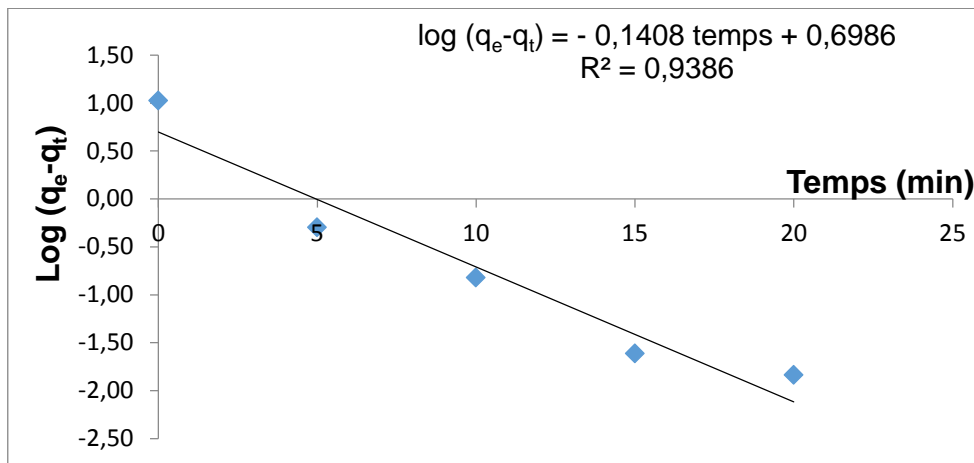
$k_2$  : constantes de vitesse

L'intégration en appliquant les conditions limites (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  et à  $t = t$ ,  $q_e = q_t$ ) de l'équation 12 donne l'équation suivante :

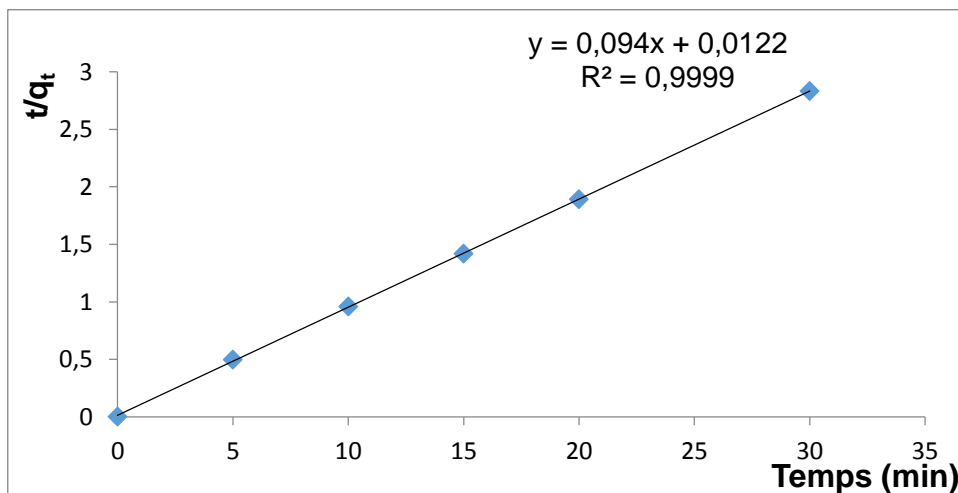
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{éq. 13})$$

Les constantes du modèle peuvent être déterminées en traçant la droite  $\frac{t}{q_t} = f(t)$

Les résultats obtenus en appliquant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et celui de pseudo-second ordre sont représentés respectivement sur les figures 8 et 9.



**Figure 8.** Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon de bois.



**Figure 9.** Modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon de bois

Les constantes des deux modèles étudiés et les coefficients de détermination sont donnés dans le tableau 7.

**Tableau 7.** Constantes des deux modèles cinétiques étudiés

Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre			
q <sub>e</sub> exp. (mg/g)	q <sub>e</sub> cal. (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> exp. (mg/g)	q <sub>e</sub> cal. (mg/g)	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10,5940	4.9957	0.3243	0,9386	10,5940	10.6383	0.7240	0,9999

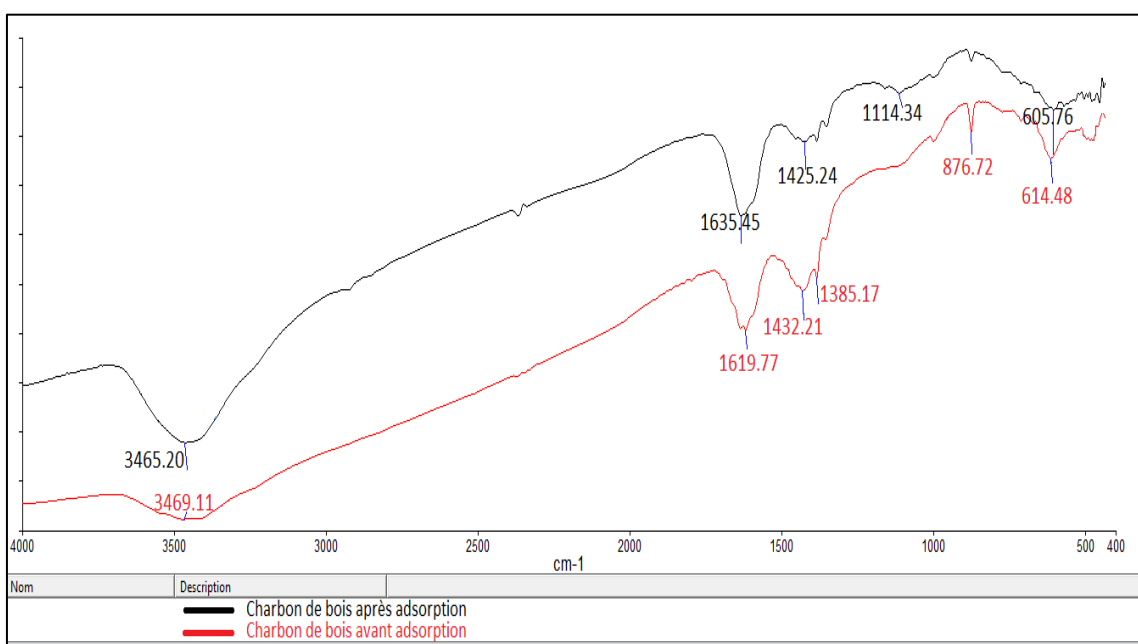
q<sub>e</sub> exp : Quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement

q<sub>e</sub> cal. : Quantité adsorbée à l'équilibre déterminée par calcul en utilisant les modèles

L'analyse des résultats du tableau ci-dessus montre que le modèle cinétique de pseudo second ordre est le mieux adapté pour décrire la cinétique d'adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon de bois car il donne un meilleur ajustement de nos résultats expérimentaux, ceci au vu de la valeur du coefficient de détermination qui est proche de l'unité et celle de la quantité des composés phénoliques adsorbée à l'équilibre (10.6383 mg/g) qui est proche de celle déterminée expérimentalement (10,5940 mg/g).

### 2.2.5 Absorption en infrarouge

Les spectres infrarouges du charbon de bois avant et après adsorption des composés phénoliques sont représentés dans la figure 10.



**Figure 10.** Spectre infrarouge du charbon de bois avant et après adsorption à pH 13

Sur le spectre du charbon de bois avant adsorption est observée une bande de faible intensité à  $3469.11\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de valence O-H dans les hydroxyles, acides et phénols (Sekirifa, 2013), par contre, elle est devenue large et plus intense à  $3469.20\text{ cm}^{-1}$  après adsorption, ce qui signifie la présence des composés phénoliques.

Des bandes à  $1619.77$  et  $1635.45\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de valence C=C dans les cycles aromatiques (Sekirifa, 2013) observées sur les deux spectres.

Des bandes à  $1432.21$ ,  $1385.17$  et  $1425.24\text{ cm}^{-1}$  correspondantes aux vibrations de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles (Sekirifa, 2013) apparues dans les deux spectres.

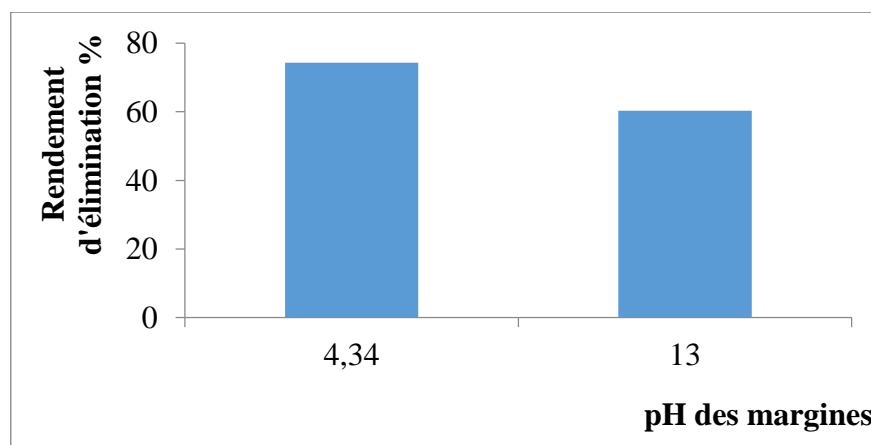
Une bande à  $1114.34\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongations C-OH des alcools secondaires et C-O-C des cycles (Gauthier, 1993), observée sur le spectre du charbon après adsorption.

Une bande à  $876.72\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de déformation C-H hors plan des aromatiques (Danishet *al.*, 2013), observée sur le spectre du charbon avant adsorption.

Des bandes à  $614.48$  et  $605.76\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de déformation  $\equiv\text{C-H}$  dans le plan (Babakhouya, 2010), observées sur les deux spectres.

### 2.3 Adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon actif

A titre de comparaison de nos résultats obtenus en utilisant le charbon de bois, nous avons effectué des expériences d'adsorption avec le charbon actif commercial en adoptant les meilleures conditions opératoires trouvées précédemment (Vitesse de l'agitation = 300 trs/min; Temps de contact = 15 min; Masse du charbon actif = 1 g ; pH = 4.34 et 13 ; Température = Température ambiante ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 11.



**Figure 11.** Adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon actif aux pH 4.34 et 13

Les résultats de la figure 11 montrent que l'adsorption des composés phénoliques est favorable à un pH acide avec un rendement de 74.27 %, alors qu'à un pH basique, le rendement a baissé de 18.78 %. Cela peut être expliqué par l'étude qui a été menée par Moreno-Castilla, (2004) sur l'influence du pH de la solution qui est un des facteurs clés du processus d'adsorption des molécules organiques sur les matériaux carbonés car il contrôle les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.

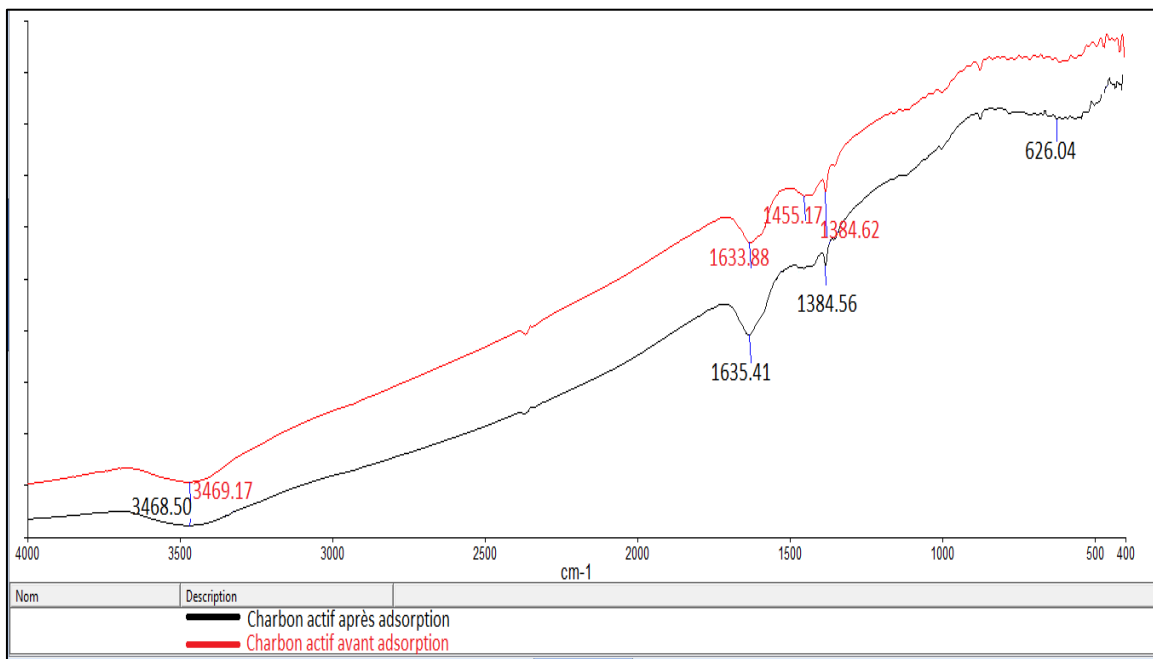
À un pH acide, l'adsorption est importante, ceci peut être expliqué par l'éventuelle présence de sites de charge positive à la surface de charbon actif qui attirent les charges négatives des phénolates formées par l'ajout d'une solution d'hydroxyde de potassium.

Cependant, à pH basique, l'adsorption a diminuée en raison des répulsions électrostatiques entre les charges négatives de la surface du charbon actif et les anions phénoliques et entre les anions phénoliques en solution.

Au vu des résultats obtenus, on constate que la capacité d'adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon de bois est inférieure de 44.25 % par rapport à celle obtenue sur du charbon actif dans les mêmes conditions de travail.

### 2.3.1 Absorption en infrarouge

Les spectres infrarouges du charbon actif avant et après adsorption des composés phénoliques sont représentés dans la figure 12.



**Figure 12.** Spectre infrarouge du charbon actif avant et après adsorption à pH 13

Il n'y a pas de différence significative entre les deux spectres infrarouges du charbon actif avant et après adsorption.

On observe des bandes à 3469.17 et 3468.50  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de valence O-H dans les hydroxyles, acides et phénols (Sekirifa, 2013), apparues dans les deux spectres.

Des bandes à 1633.88 et 1635.41  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de valence C=C dans les cycles aromatiques (Sekirifa, 2013), apparues dans les deux spectres.

Une bande à 1455.17  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de déformation asymétrique  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  (Castex, 1979), apparue dans le spectre du charbon actif avant adsorption.

Des bandes à 1384.62 et 1384.56  $\text{cm}^{-1}$  correspondantes aux vibrations de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles (Sekirifa, 2013) apparues dans les deux spectres.

Une bande à 626.04  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de déformation  $\equiv\text{C-H}$  dans le plan (Babakhouya, 2010), apparue dans le spectre du charbon actif après adsorption.

**CONCLUSION**

Avant leur utilisation, les margines ayant fait l'objet de notre étude ont subi une filtration, suivie d'une centrifugation pour enlever toutes les particules solides et celles se trouvant en suspension.

Les résultats de la caractérisation de ces eaux de végétation ont montré que celles-ci sont acides et riches en composés phénoliques.

L'étude de l'effet des paramètres : pH du milieu, temps de contact et masse du charbon de bois sur le rendement de l'adsorption a montré que ces facteurs ont tous un effet positif sur le processus de rétention des composés phénoliques. Le volume des margines utilisé dans chacune des expériences est fixé à 50 ml. Le meilleur rendement ou taux d'élimination (33.63%) des composés phénoliques sur le charbon de bois est obtenu en utilisant un pH = 13, une masse de charbon de bois = 1 g et un temps de contact = 15 mn.

Le modèle cinétique du pseudo second ordre décrit de manière appréciable l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon de bois.

Comparativement au charbon actif issu de l'importation, celui utilisé dans cette étude est moins efficace, mais reste bon marché et très abondant. L'efficacité de ce charbon de bois peut être améliorée en procédant à son activation.

## **BIBLIOGRAPHIE**

## BIBLIOGRAPHIE

- Achak, M., Ouazzani, N., Yaacoubi, A., & Mandi, L. (2008). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 21(1), 53-67. <https://doi.org/10.7202/017930ar>
- Achak, M., Ouazzani, N., & Mandi, L. (2009). Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(3), 421-433. <https://doi.org/10.7202/037780ar>
- Aggoun-Arhab, M. (2016). *Caractérisation de la composition en microconstituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière* [Thèse de doctorat, Institut National de l'Alimentation et des Technologies AgroAlimentaire].  
<https://bu.umc.edu.dz/theses/agronomie/AGG6913.pdf>
- Aissam, H. (2003). *Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase* [Thèse de doctorat, Université Sidi Mohamed ben Abdellah]. <http://thesesenafrique.imist.ma/handle/123456789/111>
- Amiar, F., & Zouaoui, N. (2016). *Caractéristiques physico-chimiques des margines issues de deux systèmes d'extraction* [Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira].  
<http://www.univ-bejaia.dz/dspace/handle/123456789/1243>
- Asses, N., Ayed, L., Bouallagui, H., Sayadi, S., & Hamdi, M. (2009). Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum* [Biodégradation de différents polyphénols de masse moléculaire dérivés des eaux usées des moulins à huile par *Geotrichum candidum*]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(4), 407-413. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.11.005>

- Azbar, N., Keskin, T., & Catalkaya, E. C. (2008). Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems. [Amélioration de la dégradation anaérobie des effluents des moulins à huile (OME) par prétraitement chimique à l'aide de systèmes discontinus]. *Biochemical Engineering Journal*, 38(3), 379-383. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.08.005>
- Aziri, S. (2012). *Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants* [Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri]. <https://dl.ummtto.dz/handle/ummtto/1401>
- Babakhouya, N. (2010). *Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels* [Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara]. <http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/bitstream/123456789/1109/1/Babakhouya%20Naouel.pdf>
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption* [Adsorption sur charbon actif]. CRC press.  
[https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=VUluBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Bansal,+R.+C.,+%26+Goyal,+M.+\(2005\).+Activated+carbon+adsorption+CRC+press.&ots=gsQ9p5qWdw&sig=30todCEOFJe-q2lzb1-tblNeNnc](https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=VUluBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Bansal,+R.+C.,+%26+Goyal,+M.+(2005).+Activated+carbon+adsorption+CRC+press.&ots=gsQ9p5qWdw&sig=30todCEOFJe-q2lzb1-tblNeNnc)
- Belaid, C., Kallel, M., & Elleuch, B. (2002). Identification de nouveaux composés phénoliques présents dans les rejets liquides d'huileries d'olive (margines). *Déchets sciences et techniques*, 27, 30-34.  
<https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2389>
- Bouaziz Karime, I. (2014). *Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique* [Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier].  
<http://thesesups.ups-tlse.fr/2617/1/2014TOU30211.pdf>

- Cadillon, M., & Lacassin, J. C. (2002). La valorisation agronomique des margines, société de canal de Provence et d'aménagement de la région Provençale. *Ed. Ingénierie Développement*. 10p. [http://pmb.sicac.org/opac\\_css/doc\\_num.php?explnum\\_id=105](http://pmb.sicac.org/opac_css/doc_num.php?explnum_id=105)
- Castex, H. (1979). Spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire de quelques kérogènes Campagne Joides-Ipod. *Oceanologica Acta*, 2(1), 33-40.  
<https://archimer.ifremer.fr/doc/00122/23371/>
- Chimi, H. (2006). Technologies d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité. *Bulletin de transfert de technologie, MADRPM/DERD*, (141).  
[https://www.agrimaroc.net/bulletins/btta\\_141.pdf](https://www.agrimaroc.net/bulletins/btta_141.pdf)
- COI, (2018). World production of olives and olives oil [production mondiale d'olives et d'huile d'olive]. <https://www.internationaloliveoil.org/>
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M. N. M., & Sulaiman, O. (2013). Characterization of physically activated acacia mangium wood-based carbon for the removal of methyl orange dye [Caractérisation du charbon de bois d'acacia mangium activé physiquement pour l'élimination du colorant méthylorange]. *BioResources*, 8(3), 4323-4339.  
[https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_08\\_3\\_4323\\_Danish\\_Acacia\\_mangium\\_Removal\\_Methyl\\_Orange/2227](https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_08_3_4323_Danish_Acacia_mangium_Removal_Methyl_Orange/2227)
- Dib, F., & Sahki, A. (2014). *Traitement des margines par adsorption sur DEAE-cellulose* [Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri].  
<https://dl.ummtto.dz/handle/ummtto/2251>
- El Abbassi, A. (2013). *Valorisation des margines par isolement des polyphénols avec des procédés membranaires de séparation* [Thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad].  
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.17292.46726>

- Elboughdiri, N., Jamoussi, B., Hannachi, A., Romdhane, M., & Abderraba, A. (2007). Séparation des composés phénoliques de la margine. *Déchets sciences & techniques*, (47), 17-23. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.1637>
- Elkacmi, R., Kamil, N., & Bennajah, M. (2017). Nouvelle méthode de récupération des polyphénols et d'autres composants à partir des margines marocaines. *Revue de l'entrepreneuriat et de l'innovation*, 1(3).  
<https://revues.imist.ma/index.php/REINNOVA/article/view/8693>
- Gauthier, A. (1993). *Étude des différents types d'eau de la cellulose par échange des hydrogènes labiles avec le D2O* [Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières]. <https://core.ac.uk/reader/51241786>
- Gueye, M. (2016). *Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés: cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)* [Thèse de doctorat, Université de Lorraine].  
<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754637>
- Hamdi, M. (1991). *Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive* [Thèse de doctorat, Université de Provence].  
<https://www.econologie.com/fichiers/partager3/1381355838I2De5A.pdf>
- Iboukhoulf, H. (2014). *Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système Fenton-like (H2O2/Cu)* [Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri]. <https://dl.ummtto.dz/handle/ummtto/1428>
- Iboukhoulf, H., Amrane, A., & Kadi, H. (2013). Microwave-enhanced Fenton-like system, Cu (II)/H2O2, for olive mill wastewater treatment [Système de type Fenton amélioré aux micro-ondes, Cu (II) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pour le traitement des eaux usées des moulins à huile]. *Environmental technology*, 34(7), 853-860.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2012.720716>

Jean, B. (2009). *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (4e éd.)*. Lavoisier.

[https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=2UXvAQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR2&dq=Pharmacognosie,+phytochimie,+plantes+m%C3%A9dicinales+\(4e+ed.\)&ots=Itzshlt0T4&sig=0O\\_gy\\_rzSc1UgjfaaLA1XneoyzA](https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=2UXvAQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR2&dq=Pharmacognosie,+phytochimie,+plantes+m%C3%A9dicinales+(4e+ed.)&ots=Itzshlt0T4&sig=0O_gy_rzSc1UgjfaaLA1XneoyzA)

Kapellakis, I. E., Tsagarakis, K. P., & Crowther, J. C. (2008). Olive oil history, production and by-product management [Histoire, production et gestion des sous-produits de l'huile d'olive]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(1), 1-26.

<https://doi.org/10.1007/s11157-007-9120-9>

Labdaoui, D. (2017). *Impact socio-économique et environnemental du modèle d'extraction des huiles d'olives à deux phases et possibilités de sa diffusion dans la région de Bouira (Algérie)* [Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis].

<http://193.194.86.113/bitstream/handle/123456789/451/1%29%20Th%C3%A8se%20Doctorat%20LABDAOUI%20Djamel.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Lago, W. R. S. (2018). *Etude du vieillissement des copolymères d'éthylène et de norbornène* [Thèse de doctorat, Université Paris Saclay (COMUE); Université de Cocody (Abidjan, Côte d'Ivoire)]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02135322>

Lamani, O., & Ilbert, H. (2016). Spécificités de l'oléiculture en montagne (région kabyle en Algérie): pratiques culturelles et enjeux de la politique oléicole publique. *L'oléiculture au Maroc de la préhistoire à nos jours: pratiques, diversité, adaptation, usages, commerce et politiques*. Montpellier: CIHEAM, 149-159.

<http://om.ciheam.org/om/pdf/a118/00007174.pdf>

Macheix, J. J. (1996). Les composés phénoliques des végétaux: quelles perspectives à la fin du XXème siècle?. *Acta botanica gallica*, 143(6), 473-479.

<https://doi.org/10.1080/12538078.1996.10515344>

- Macheix, J. J., Fleuriet, A., & Jay-Allemand, C. (2005). Les composés phénoliques des végétaux: un exemple de métabolites secondaires d'importance économique. Lausanne : PPUR presses polytechniques.  
<https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=i9vvtEn8EcUC&oi=fnd&pg=PR7&dq=Macheix+et+al&ots=47pky-nNhg&sig=xRtALV-e697FiWUYzxx6d5aDD6Y>
- Maleki, A., Mahvi, A. H., Ebrahimi, R., & Jamil, K. (2010). Evaluation of barley straw and its ash in removal of phenol from aqueous system [Évaluation de la paille d'orge et de ses cendres lors l'élimination du phénol du système aqueux]. *World Applied Sciences Journal*, 8(3), 369-373. [http://www.idosi.org/wasj/wasj8\(3\)10/17.pdf](http://www.idosi.org/wasj/wasj8(3)10/17.pdf)
- Marsteau, S. (2005). Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail (institut national de recherche et de sécurité inrs). *Département Ingénierie des procédés*.  
<http://www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-4260/ed4260.pdf>
- Moreau, S. (2003, 01 décembre). *L'adsorption et l'environnement*. CultureSciences-Chimie. Consulté 16 septembre 2020, à l'adresse  
<http://culturesciences.chimie.ens.fr/ladsorption-et-lenvironnement>
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials [Adsorption de molécules organiques à partir de solutions aqueuses sur des matériaux carbonés]. *Carbon*, 42(1), 83-94.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>
- Moussouni, A. (2009). *Olive Growing: Technology and Development*, *Filaha Innove*, 4 8–11.  
<https://pdf4pro.com/cdn/pour-la-modernisation-de-l-ol-233-iculture-en-alg-233-rie-1136d6.pdf>

Observatoire National de l'Agriculture (ONAGRI). (2020). Le marché de l'huile d'olive au niveau national et mondial et mécanismes de régulation.

<http://www.onagri.nat.tn/uploads/veille/marche-de-lhuile-olive.pdf>

Observatoire National des Filières Agricoles et Agroalimentaires (ONFAA). (2016). *Bilan de la campagne oléicole 2015/2016*.

Oubagha, N. (2011). *Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique* [Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri]. <https://www.pnst.cerist.dz/detail.php?id=50829>

Pulido, J. M. O. (2016). A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment [Une étude sur l'utilisation de la technologie des membranes et le contrôle de l'encrassement pour le traitement des eaux usées des moulins à huile]. *Science o the total environment*, 563, 664-675.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.151>

Sancey, B. (2011). *Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental* [Thèse de doctorat, Université de Fanche-Comté]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01062560>

Sekirifa, M. L. (2013). *Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux* [Thèse de doctorat, Université de Annaba-Badji Mokhtar].

<http://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2014/09/these-Doctorat-Sekirifa.pdf>

Shubham, K., &Srivastav, S. (2016). Theory and basic concepts of adsorption [Théorie et concepts de base de l'adsorption]. *International Journal of Medicinal Chemistry & Analysis*, 6(1), 27-31.

[http://www.ijmca.com/File\\_Folder/27-31\(ijmca\).pdf](http://www.ijmca.com/File_Folder/27-31(ijmca).pdf)

Tsioulpas, A., Dimou, D., Iconomou, D., & Aggelis, G. (2002). Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotus* spp. in respect to their phenoloxidase (laccase) activity [Élimination phénolique dans les eaux usées d'un moulin à huile d'olive par des souches de *Pleurotus* spp. en ce qui concerne leur activité phénol oxydase (laccase)]. *Bioresource Technology*, 84(3), 251-257.

[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00043-3)