

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire

Présenté par

**BERNOU ABLA**  
**BOUCENDALA MERIEM**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES  
Spécialité : SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

**Essai de traitement des effluents d'huileries  
d'olives par l'adsorption et combinaison  
avec le procédé Fenton**

Soutenu le 21 /09 / 2015

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> Aida Zaabar	MCB	UAMO, Bouira	Présidente
M <sup>f</sup> Samir Belkacemi	MAB	UAMO, Bouira	Examineur
M <sup>me</sup> Naima Sifoun	MAB	UAMO, Bouira	Rapporteur
M <sup>me</sup> Lynda Benhaddad	MCB	UAMO, Bouira	Co- Rapporteur

## Remerciement

✚ **On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.**

- ✚ Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de M<sup>me</sup> **N-Sifoun** (MAB), nous la remercions pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.
- ✚ Notre remerciement à M<sup>me</sup> **L-Benhaddad** (MCB) (Co-promotrice), pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements. Merci pour sa gentillesse.
- ✚ Nos sincères remerciements à M<sup>r</sup>, **S-Belkacemi** (MAB) de l'université de Bouira pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.
- ✚ Notre remerciement à M<sup>me</sup> **A-Zaabar** (MCB) de l'université de Bouira qui a accepté de présider le jury c'est un honneur pour nous de la voir siéger parmi les membres de jury de ce mémoire.
- ✚ Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie appliqué et génie des procédés à l'université de Bouira. Nous souhaitons remercier Mme **Hamani** chef de ce laboratoire pour son accueil.
- ✚ Nos sincères remerciements à M<sup>r</sup> **M-Noaal** chef de service exploitation de station d'épurations des eaux usée de Bouira, Melle **K-Slimani** et **K-Allouche** (Ingénieur de laboratoire) merci pour votre aide.
- ✚ Nos remerciements à tous les membres du laboratoire de l'université de Bouira, pour les aides techniques.
- ✚ Merci M<sup>me</sup> **L-Ammar khoudja** et M<sup>me</sup> **L-Ait khelifa** et M<sup>me</sup> **Kahlouche Aziza**, pour leur soutien et leurs encouragements tous long de la réalisation de ce travail.
- ✚ Enfin, nous remercions, tous les amis et les collègues, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de notre travail.

## Dédicace

Que ce travail témoigne de mes respects :

- ✚ **A mes chers parents** : Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi
- ✚ **A ma grande sœur Amina** et son mari **Samir** et leurs filles **Meriem** et **Zineb**.
- ✚ **A mes frères Abdel Malek, Khaled et sa femme Aziza**.
- ✚ **A mon chère Mari «Alla Eddine»**. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.
- ✚ **A ma chère belle-mère et mon beau père et mes beaux-frères**.
- ✚ **A toute la famille Bernou, Meslem et Eulmi**.
- ✚ **A tous mes amis spécialement le groupe de GP**.
- ✚ **A mes chers cousines et cousins**.
- ✚ **Aux personnes** qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures
- ✚ **A ma binôme Meriem** et toute la famille Boucendala. Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

**Bernou Abla**

## Dédicace

Que ce travail témoigne de mes respects :

✚ **A mes très chers parents**

Aucune dédicace aussi parfaite et douce soit-elle, ne saurait exprimer toute ma reconnaissance et tout ce que je vous porte.

Ce travail représente le fruit de votre soutien, vos sacrifices, et vos encouragements et à **ma grande mère Yamina** que Dieu Vous protège et vous accorde une longue vie de santé et de bonheur.

✚ **A mes adorables sœurs Hayet, Fatiha, Farida et Safaa et mes beaux-frères Mohamed, Merouane et Mahdi et à mes chers neveux et nièces**

✚ **A mon frère Ali.**

✚ **A mon Mari Abdennour et à ma chère belle-mère et mon beau père et mes belles-sœurs.**

✚ **A toute la famille Boucendala, Lassaci et Ammari.**

✚ **A tous mes amis spécialement le groupe de GP sans exception.**

✚ **A mes chers cousines et cousins.**

✚ **A ma binôme Abla et toute la famille Bernou. Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.**

**Boucendala Meriem**

# Sommaire générale

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste d'abréviation	
Introduction générale	1

## **Partie I : Etude bibliographique**

### **Chapitre I : Généralités sur l'oléiculture et l'industrie Oléicole**

I-Introduction	3
II- Le Secteur oléicole	3
II-1- La Production dans l'Algérie	3
II-2- La Production dans la wilaya de Bouira	4
III- Procédés d'extraction d'huile d'olive	6
III-1- Systèmes discontinus (par pression)	7
III-2- Systèmes continus (systèmes à centrifugation)	8
III-2-1- Systèmes à trois phases	8
III-2-2- Systèmes à deux phases	8
III-3- Comparaison entre les procédés discontinus et continus	10
IV- Les sous-produits oléicoles	12
IV-1- Feuille collectées et brindilles	13
IV-2- Le grignon	13
a) grignon brut	13
b) grignon épuisé	13
c) grignon partiellement dénoyauté	13
d) grignon humide	13
IV-3- Les margines	15
IV-3-1- Origine	15
IV-3-2- La composition générale de la margine	16
a) L'eau	17
b) Composition minérale	17
c) Composition organique	18
• Les polyphénols	18
IV-3-3- Caractérisation des margines	20
a) caractéristiques physico-chimiques	20
b) les caractéristiques biologiques (chimiques)	21
c) Caractéristiques microbiologiques	21
V- Impact des margines sur l'environnement	22
V-1- Pollution des eaux	22
V-2- Pollution des sols	23
VI- Références	24

### **Chapitre II : Procédés d'épuration et de valorisation des margines**

I- Introduction	27
➤ Procédés de traitement	27
II- Procédés physiques et physico-chimiques	27
II-1- La filtration et l'ultrafiltration	27
II-2- La coagulation et l'électrocoagulation	27
II-3- Procédé des membranes	28
II-4- Procédé d'adsorption	29

III-Procédés Biologiques	29
III-1- Traitements anaérobies	29
III-2- Traitements aérobie	30
IV-Procédés thermiques	31
IV-1- Evaporation Naturel	31
IV-2- Evaporation forcée	32
V-Procédés d'oxydation avancés	32
V-1- Oxydation humide	33
V-2- L'ozonation	33
V-3- Procédées électrochimique	34
V-4- Procédés de Fenton	34
➤ Procédés de valorisation	35
VI-Utilisation des margines comme fertilisant	35
VII- Utilisation des margines en compostage	36
VIII-Récupération de quelques composants	36
IX-Références	37

### **Chapitre III : L'adsorption**

I-Introduction	41
II-Définition	41
II-1-L'adsorption	41
II-2- L'adsorbant	42
III-Types d'adsorption	43
III-1- Adsorption chimique ou chimisorption	43
III-2- Adsorption physique ou physisorption	44
IV-Mécanisme d'adsorption	44
IV-1- Les isothermes d'adsorption	45
V-Modélisation des isothermes d'adsorption	47
V-1- Isotherme de Freundlich	47
V-2- Isotherme de Langmuir	48
V-3- Isotherme d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller (BET)	49
V-4- Isotherme d'adsorption de Temkin	49
VI-Cinétique d'adsorption	50
VI-1- Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren	50
VI-2- Modèle du pseudo-second ordre	51
VI-3- Modèle d'Elovich	51
VI-4- Modèle de la diffusion intraparticules	52
VII-Paramètres thermodynamique d'adsorption	52
VIII-Facteurs influençant l'équilibre l'adsorption	53
VIII-1- Le pH initial	53
VIII-2- La surface spécifique de l'adsorbant	53
VIII-3- La température	54
VIII-4- Le temps de contact	54
VIII-5- La polarité	54
VIII-6- La masse de l'adsorbant	54
VIII-7- La concentration initiale de l'adsorbat	55
IX-Références	56

### **Chapitre IV : Procédé de Fenton**

I-Introduction	59
II-Historique de réactif de fenton	59

III-Généralité sur de réactif de fenton	60
IV- Le choix des conditions de mise en œuvre du système Fenton	61
IV-1- Le choix du pH	61
IV-2- Le choix des concentrations des réactifs	61
IV-3-Le temps de réaction	62
V-Références	63

## **Partie II : Etude expérimentale**

### **Chapitre V : Matériel et Méthodes**

I-Introduction	65
II-le matériel	65
II-1- L'effluent d'huilerie d'olive « margine	65
II-2- Adsorbants	67
II-2-1- Déchets de bois naturel	67
II-2-2- Le charbon non activé	66
III-Méthodes	67
III-1- Le prétraitement des margines	67
III-2-La caractérisation des margines	67
III-2-1- Les matières décantables	67
III-2-2- Les matières flottantes	68
III-2-3-Détermination des matières en suspension MES	68
III-2-4- Détermination de pH	69
III-2-5- La conductivité	69
III-2-6-La turbidité	69
III-2-7-Détermination de la matière minérale et matière volatile	69
III-2-8-Détermination de la Demande Chimique en Oxygène DCO	70
III-2-9-Détermination de la Demande biochimique en oxygène DBO <sub>5</sub>	71
III-3- Caractérisation de l'adsorbant naturel	72
III-3-1- Taux d'humidité	72
III-3-2- La teneur en cendres	73
III-3-3- Taux de matières volatiles	73
III-3-4-Spectroscopie infra-rouge IR-TF	74
III-3-5- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	74
III-4- L'étude expérimentale	75
III-4-1- Etude de l'adsorption seule	75
a) Effet du temps de contact de l'adsorption	75
b) Effet de la concentration initiale de la margine	75
c) Effet de masse de fibres de bois	76
d) Effet de la carbonisation à différentes température	76
III-4-2- Couplage Fenton/Adsorption et l'inverse	76
IV- Références	78

### **Chapitre VI : Résultats et interprétations**

I- Caractérisation des margines	79
II- Caractérisation des adsorbants	81
II-1- Caractéristiques de fibres de bois d'olivier	81
II-2- Le spectre infrarouge des fibres des adsorbants	81
II-3- Le spectre infrarouge du bois carbonisés	83
II-4- La microscopie électronique à balayage MEB	85
III- Optimisation des conditions expérimentales	86
III-1- Effet de temps de contact	86

III-2- Effet de la concentration initiale de polluants (effet de dilution)	87
III-3- Effet de la masse	88
III-4- Effet de la température de carbonisation	89
IV-Procédés combinés (Fenton/adsorption)	91
<b>Conclusion</b>	92

# Liste des tableaux



## Chapitre I

- ❖ Tableau I-1 : Surface d'olivier et la production des olives de la wilaya de BOUIRA 4
- ❖ Tableau I-2 : Analyse "input-output" des matières et de l'énergie pour les trois systèmes d'élaboration de l'huile d'olive 12
- ❖ Tableau I-3 : Composition chimique indicative des différents types des grignons 14
- ❖ Tableau I-4 : Production aqueuse des différents systèmes d'extraction d'huile d'olive 16
- ❖ Tableau I-5 : Composition des margines 16
- ❖ Tableau I-6: Compositions chimique des margines 17
- ❖ Tableau I-7: les substances minérales des margines 17
- ❖ **Tableau I-8:** Les substances organiques des Margines 18
- ❖ **Tableau I-9 :** Les composés phénoliques des margines 20
- ❖ **Tableau I-10 :** Caractéristiques physico-chimiques des margine 21
- ❖ **Tableau I-11 :** Caractéristiques biologique des margines 21
- ❖ **Tableau I-12 :** Comparaison du système traditionnel et le système continu 22



## Chapitre III

- ❖ **Tableau III-1 :** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 44



## Chapitre VI

- ❖ **Tableau VI-1 :** Les caractéristiques physicochimiques des margines étudiées 79
- ❖ **Tableau VI-2:** Comparaison de la composition moyenne des margines laisser ça pour la partie expérimentale à titre comparatif 80
- ❖ **Tableau VI-3:** Les caractéristiques de fibre de bois d'olivier 81
- ❖ **Tableau VI-4 :** Les principales bandes du spectre infrarouge de fibres de bois naturel 82

- ❖ **Tableau VI-5** : Résultats de traitement combiné Fenton-Adsorption (bois carbonisé) 91
- ❖ **Tableau VI-6** : Résultats de traitement combiné Fenton-Adsorption (bois naturel) 91

## Liste des figures

### Chapitre I

- ❖ **Figure I-1** : Procédés d'obtention d'huile d'olive 6
- ❖ **Figure I-2** : Extraction de l'huile d'olive par le système de presse 7
- ❖ **Figure I-3** : Extraction de l'huile d'olive par centrifugation à 3 phases 9
- ❖ **Figure I-4**: Procédé d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 2 phases 10
- ❖ **Figure I-5** : Les composés phénoliques des margines 19

### Chapitre II

- ❖ **Figure II-1** : Principe de l'électrocoagulation et bio-méthanisation pour le traitement des margines 28

### Chapitre III

- ❖ **Figure III-1** : Représentation schématique des différents types de pores 43
- ❖ **Figure III-2** : Domaine d'existence d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux 45
- ❖ **Figure III-3** : Les cinq types d'isotherme d'adsorption 46

### Chapitre V

- ❖ **Figure V-1** : Les fibres de bois naturel 66
- ❖ **Figure V-2** : Bois carbonisé 400°C 67
- ❖ **Figure V-3** : Un DCO-mètre 71
- ❖ **Figure V-4** : Un DBO-mètre 72
- ❖ **Figure IV-5**: Spectrophotomètre infrarouge IR-TF 74

### Chapitre VI

- ❖ **Figure VI-1** : Le spectre infrarouge des fibres de bois naturel 82
- ❖ **Figure VI-2** : Le spectre infrarouge des margines brute 83
- ❖ **Figure VI-3** : Le spectre infrarouge de Carbonisé 300 C° 84
- ❖ **Figure VI-4**: Le spectre infrarouge de Carbonisé 400 C° 84
- ❖ **Figure VI-5** : MEB de fibres de bois d'olivier à son état nature 85

- ❖ **Figure VI-6** : Effet du temps de contact sur la réduction de la DCO par les fibres de bois 86
- ❖ **Figure VI-7**: Effet de la concentration initiale sur le pourcentage d'élimination de la DCO de la margine 87
- ❖ **Figure VI-8** : Effet de la masse des fibres de bois sur le pourcentage d'élimination de la DCO 88
- ❖ **Figure VI-9**: Effet de la masse de charbon-300°C sur le pourcentage d'élimination de la DCO 89
- ❖ **Figure VI-10**: Effet de la masse de charbon-400°C sur le pourcentage d'élimination de la DCO 90
- ❖ **Figure VI-11**: Effet de la température de carbonisation et la masse du charbon sur le pourcentage d'élimination de la DCO 90

## Liste des abréviations

- ✚ **MES** : Matières en suspension.
- ✚ **DCO** : Demande Chimique en Oxygène.
- ✚ **DBO<sub>5</sub>** : Demande biochimique en oxygène.
- ✚ **OVH** : oxydation par voie humide.
- ✚ **MM** : matières minérales.
- ✚ **MV** : matières volatiles.
- ✚ **Hb** : le taux d'humidité sur brut.
- ✚ **MEB** : Microscopie Electronique à Balayage.
- ✚ **BHA** : Butyl Hydroxy Anisol.

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile d'olive vierge, laisse deux sous-produits : solides appelées les grignons, et liquides appelées les eaux de végétation ou les margines. Ces effluents ont jusqu'à présent peu de valeur économique en Algérie.

Les rejets liquides (les margines), posent de sérieux problèmes environnementaux. Ils sont trop chargés en matières organiques, minérales et en polyphénols. Ils sont souvent déversés dans les égouts d'assainissement, stockés dans des bassins d'évaporation ou épandus directement sur le sol sans aucun traitement préalable. Il en résulte un impact négatif sur l'environnement qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement d'odeurs nauséabondes. En plus, la présence des polyphénols, responsables d'effets phytotoxiques et antimicrobiens, rend le traitement biologique inefficace.

Divers procédés de traitement des margines ont été développés : procédés physiques, chimique, et même biologiques, et les tendances actuelles doivent viser l'intégration de diverses technologies pour traiter les margines à faible cout. Les différents types de traitement des margines étudiés jusqu'à présent ne résolvent qu'une partie du problème. En effet, la plupart des procédés proposés restent insuffisants et incomplets voire même limités.

L'adsorption par le charbon actif est parmi les procédés utilisés pour le traitement des margines avec succès, mais son coût reste très élevé surtout pour les pays sous-développement. De même l'oxydation avancée par le procédé Fenton a fait l'objet de plusieurs études pour éliminer les polluants organiques des margines.

L'objectif de notre travail est de valoriser un déchet agricole : le bois d'olivier, pour la réduction de la charge organique des margines par adsorption. Ce déchet boisé naturel est utilisé sans aucune activation et carbonisé à des faibles températures (300 et 400°C). En plus voir la possibilité de combiner l'oxydation par Fenton et l'adsorption avec ce déchet à son naturel et carbonisé.

Pour cela, notre plan de travail se divise en deux grandes parties : une partie théorique et une partie expérimentale :

- ❖ Partie théorique : qui est composée de quatre chapitres :
  - **Chapitre I** : Généralités sur l'oléiculture et l'industrie oléicole
  - **Chapitre II** : Procédés d'épuration et de valorisation des margines
  - **Chapitre III** : L'adsorption
  - **Chapitre IV** : Procédé de Fenton
  
- ❖ Partie expérimentale : qui est divisée en trois chapitres :
  - **Chapitre V** : Matériel et méthodes
  - **Chapitre VI** : Résultats et interprétation

A la fin, notre mémoire se termine avec une conclusion générale.

**Partie I**  
**Etude Bibliographique**



**Chapitre I**  
**Généralités sur l'oléiculture et  
l'industrie oléicole**



## **I- Introduction**

La culture des olives fait partie de la tradition des pays méditerranéens, parmi lesquels notre pays l'Algérie. C'est un symbole de civilisation et en même temps un délice nécessaire sur leur table. En plus, le fruit d'olivier est utilisé pour extraire une des principales huiles alimentaires, l'huile d'olive.

L'huile d'olive est très appréciée pour sa saveur caractéristique qui est fortement influencée par plusieurs paramètres tels que : la maturité des olives, la variété de ces dernières, les techniques culturales et le mode d'extraction.

## **II- Le Secteur oléicole**

### **II-1- La Production dans l'Algérie**

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. L'oléiculture est la première richesse forestière de l'Algérie, elle constitue une source de subsistance pour plusieurs familles. Avec les nouvelles mesures de restructuration du développement agricole, l'Algérie, veut développer son secteur oléicole, en augmentant les surfaces plantées et en modernisant les industries d'extraction d'huile d'olive, et ainsi se placer parmi les premiers pays producteurs d'huile d'olive (M.Sadoudi., 1996).

En 2010, les prévisions de superficies oléicoles portent sur 309500 ha, la restructuration du secteur agricole en 1997 a permis d'augmenter les surfaces oléicoles (M.Kerboua., 2010). Le ministère de l'agriculture et du développement rural a mis en place un programme spécial pour le développement de l'oléiculture en intensif dans les zones steppiques présahariennes et sahariennes pour 2006/2007 en vue d'augmenter les productions de l'huile d'olive (Benyahia E-Z., 2003).



## II-2- La Production dans la wilaya de Bouira

L'olivier constitue la principale espèce des oliveraies plantées dans la wilaya de Bouira. Elle occupe une surface de 35098 hectares de l'olivier qui présente une moyenne production des olives de 115357 tonnes (DSA, 2015).

Le tableau I-1 présente la surface d'olivier des différentes communes de la wilaya de Bouira pour l'année 2014-2015 (DSA Bouira).

**Tableau I-1 : Surface d'olivier et la production des olives de la wilaya de BOUIRA**

COMMUNES	OLIVIERS (HA)	PRODUCTION (en tonne d'olive)
BOUIRA	370	218
Ait LAAZIZ	385	2503
AIN TURK	260	168
HAIZER	790	1144
TAGHZOUT	520	858
BECHLOUL	940	20267
EL ADJIBA	680	849
AHL-EI KSAR	1305	29420
OULED RACHED	1030	16345
EL ESNAM	1068	19613
M'CHEDALL	1950	1915
SAHARIDJ	200	140
CHORFA	750	751
AGHBALOU	900	804
AHNIF	3530	4773
ATHMANSOUR	1190	1600
KADIRIA	910	299
AOMAR	1180	431
DJEBAHIA	810	292
BORDJ OKHRIS	180	37
MESDOUR	335	57
TAGUEDIT	160	37
GELTA ZERGA	178	12
LAKHDARIA	1100	757
BOUKRAME	582	463



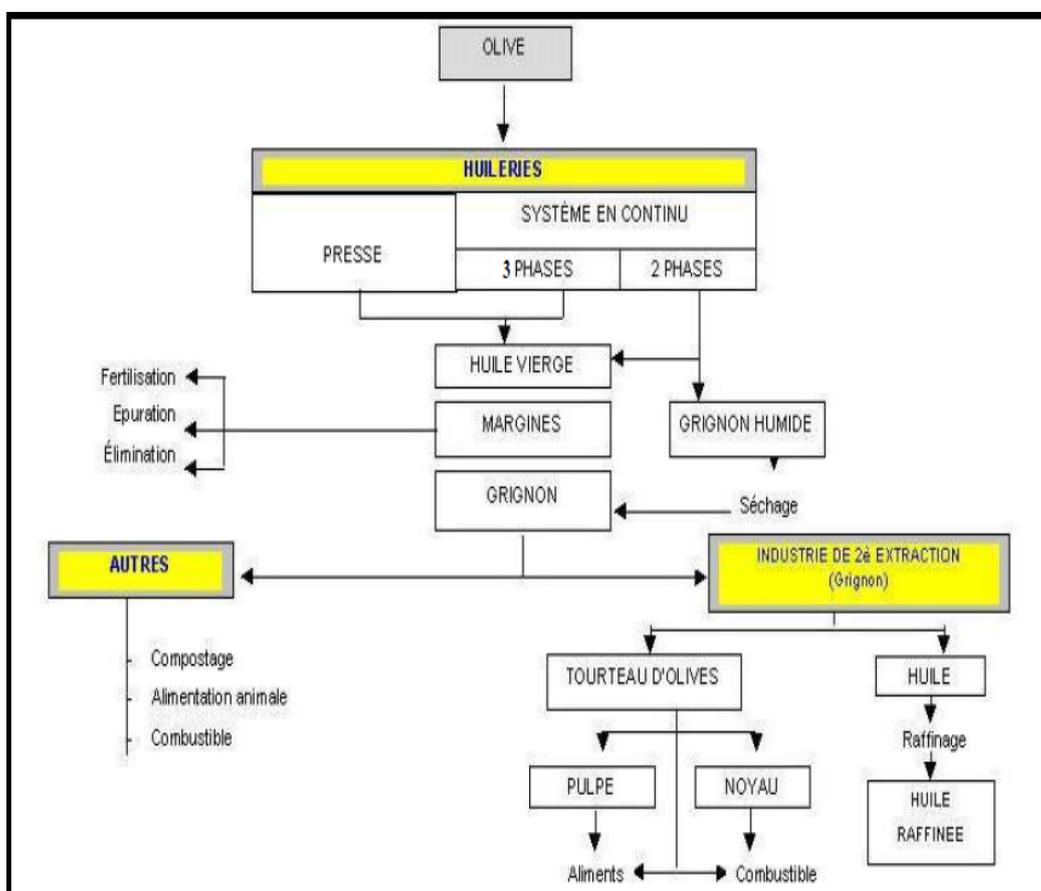
BOUDERBALA	1165	900
GUERROUMA	2315	1446
ZBARBAR	1960	1085
MAALA	1900	1035
BIR GHBALOU	830	18
RAOURAOUA	130	13
KHABOUZIA	130	46
AIN BESSEM	1049	332
AIN LALOUI	240	148
AIN HDJAR	254	184
SOUK EL KHEMIS	594	156
EL MOKRANI	360	93
EL HACHEMIA	490	127
OUED EL BERDI	430	5884
SOUR EL GHOZLAN,	455	46
DECHMIA	416	29
RIDANE	90	8
MAAMORA	146	8
DIRAH	665	36
EL HAKIMIA	176	10
<b>TOTAL WILAYA</b>	<b>35098</b>	<b>115 357</b>



**III- Procédés d'extraction d'huile d'olive**

L'huile d'olive a été élaborée pendant des siècles au moyen d'un système de pression utilisant différents mécanismes, des presses à vis ou à piston (utilisant les scourtins), aux presses hydrauliques, en passant par la presse à poutre, très diffusée dans divers cultures méditerranéennes. C'est à partir de la fin des années 60 et du début des années 70, même si les premières expériences datent de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, qu'ont été introduits des systèmes d'élaboration basés sur la force centrifuge, appelés systèmes continus. Cette transformation, lente au début, s'est généralisée dans les pays producteurs jusqu'à représenter plus de 80% (FAO., 1983).

A l'heure actuelle les systèmes de séparation appliqués dans pratiquement tous les pays sont : système discontinu par pression, et système continu à trois et à deux phases.

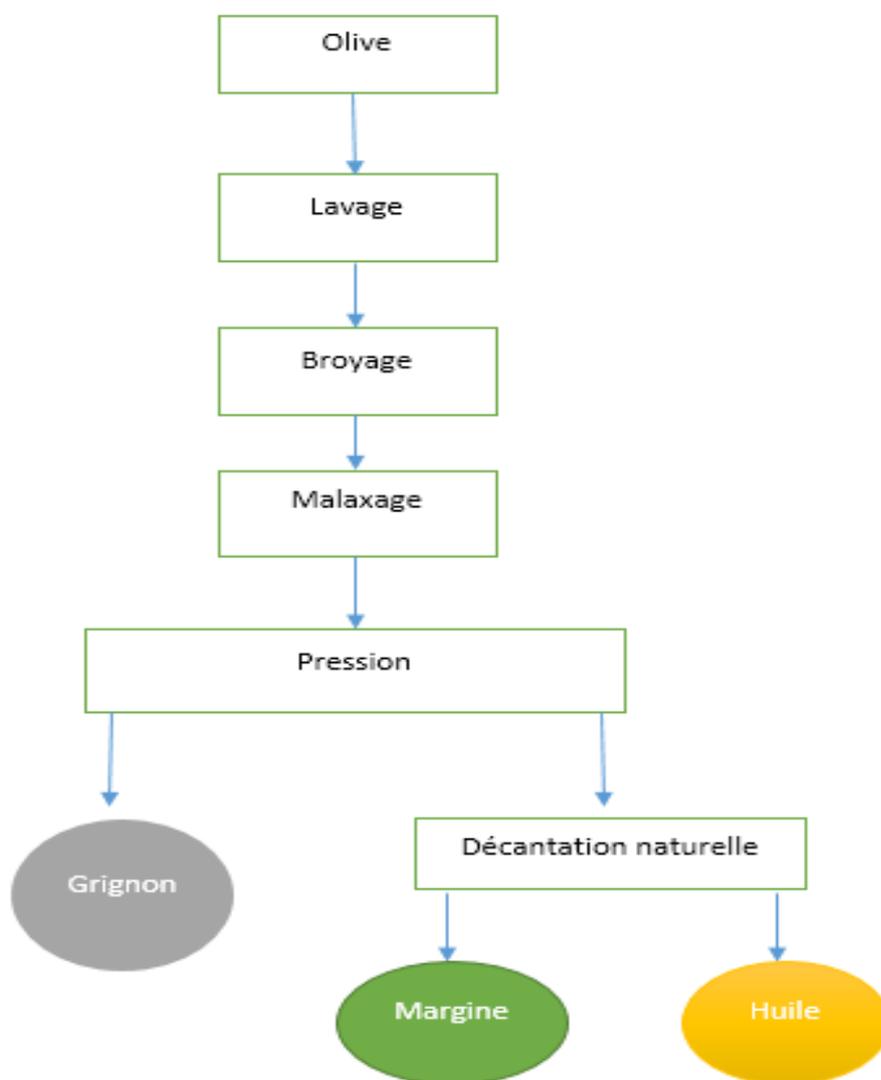


**Figure I-1 : Procédés d'obtention d'huile d'olive**  
(Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre., 2000)



### III-1- Systèmes discontinus (par pression)

Ce sont des systèmes classiques par pression à l'aide de broyeurs. Le broyage des olives suivi du malaxage se font sous des meules. Une pâte est obtenue au bout d'une demi-heure environ. Elle est composée de grignon et d'un moût contenant l'huile et les margines. La séparation des deux phases solide-liquide se fait par simple pression, alors que l'huile est séparée des margines par décantation naturelle (IOM, 2003/2004). La figure I-2 représente toutes ces étapes de trituration.



**Figure I-2 : Extraction de l'huile d'olive par le système de presse**  
(I-Alaoui et Heddoun., 2006)



### **III-2- Systèmes continus (systèmes à centrifugation)**

L'extraction d'huile d'olive se fait à travers des phases successives contrairement au procédé discontinu (figure I-3). Les olives sont lavées, broyées, mélangées avec l'eau chaude et malaxées. Les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation. Le moût subit à son tour une centrifugation pour séparer l'huile des margines (B.Samia, 2012).

#### **III-2-1- Systèmes à trois phases**

C'est une séparation huile/masse par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse horizontale appelée "décanteur", qui effectue un travail en continu (figure I-3). Comme dans le cas précédent, le résultat de l'opération est l'huile, la margine, et le grignon ou résidu solide. En revanche, pour la séparation de la phase solide et liquide dans les centrifugeuses à trois phases, il est nécessaire de fluidifier la pâte d'olives on y ajoutant de l'eau, ce qui augmente non seulement la consommation de l'eau, mais aussi le volume de margines (A.Nefzaoui., 1987).

#### **III-2-2- Systèmes à deux phases**

Le système à deux phases modifie les conditions d'opération car on n'a plus besoin d'ajouter d'eau chaude pendant celle-ci (figure I-4). Il faut de plus modifier le "décanteur". Au cours de l'opération, deux courants sont générés : l'un renferme l'huile, et l'autre contient la majeure partie des solides ainsi que la presque totalité de l'eau de constitution, appelée grignon humide. Par analogie avec le système à trois phases, cette eau pourra également être appelée grignon très humide (IOM, 2003/2004).



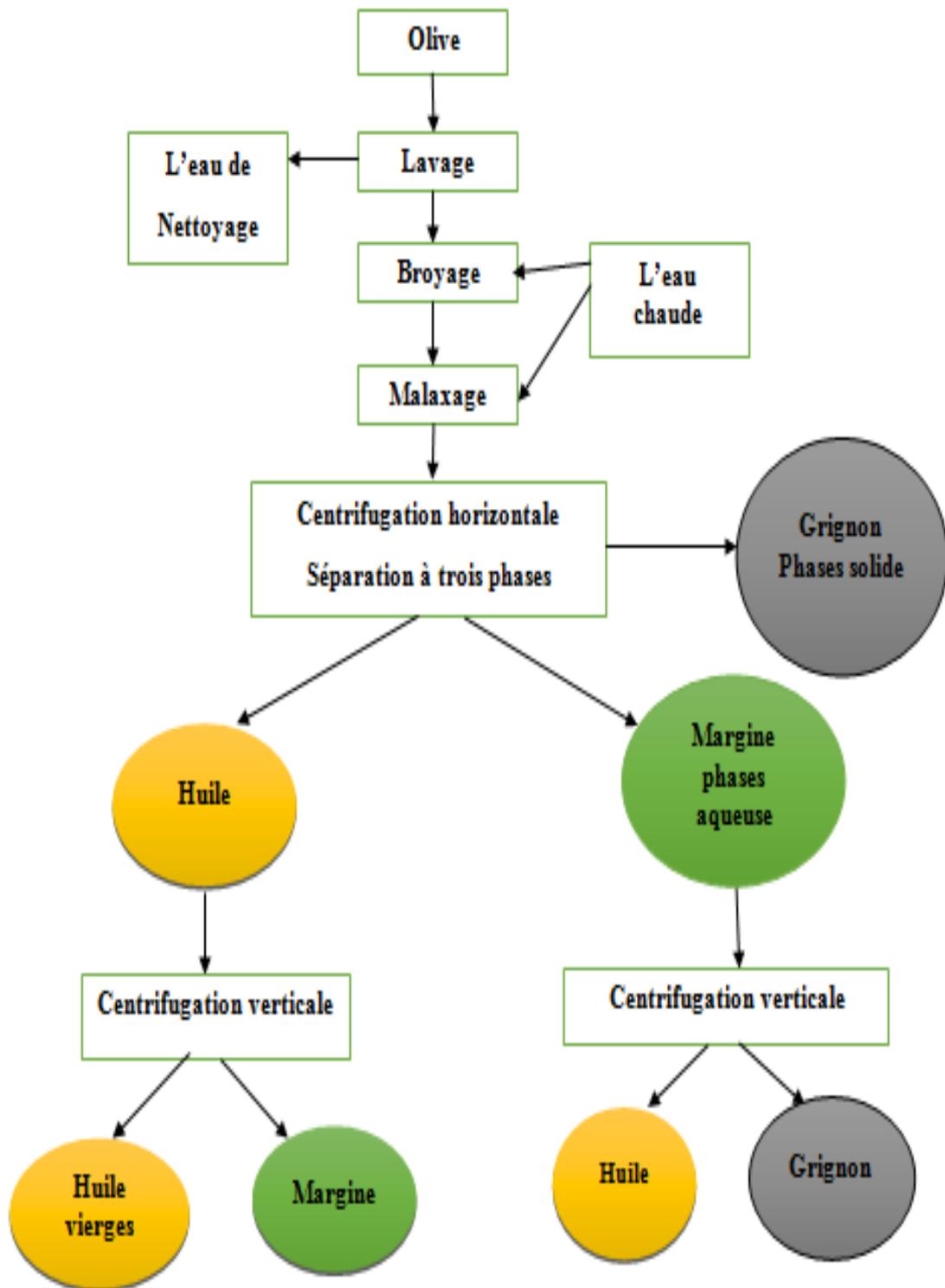


Figure I-3 : Extraction de l'huile d'olive par centrifugation à 3 phases (S.Hemsas., 2007)



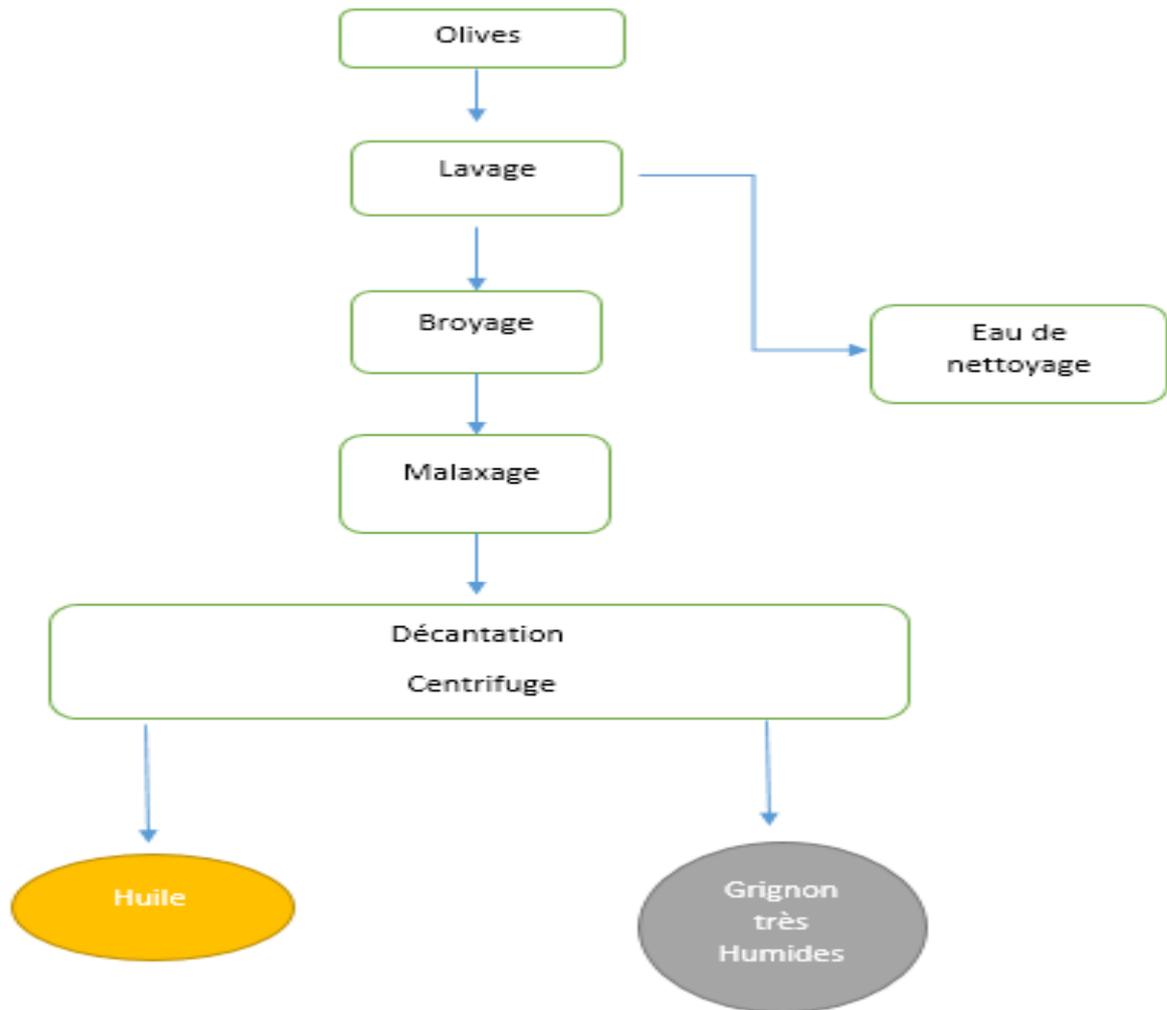


Figure I-4: Procédé d'extraction d'huile d'olive par centrifugation à 2 phases (El Hajouji , 2007)

### III-3- Comparaison entre les procédés discontinus et continus

La différence essentielle entre les deux procédés, réside dans la durée des opérations et les rendements en termes de quantité et de qualité de l'huile d'olive traitées. Les installations à cycle continu permettent de réduire la main d'œuvre et d'augmenter la capacité de production globale d'huile d'olive. Néanmoins, ces installations présentent des inconvénients dus principalement à la consommation élevée d'eau chaude dont le volume peut parfois dépasser celui des olives mises en œuvre, ce qui se traduit par une production accrue de margines (L.Di-Giovacchino.,1988).



Dans les systèmes discontinus, l'extraction se fait sans addition significative d'eau, ce qui se répercute sur la charge des margines en matières organiques et en suspension. En effet, les margines des unités traditionnelles sont plus chargées et plus concentrées que celle des unités modernes. (B.Samia., 2012).

La forte implantation du système à deux phases n'est pas seulement due à des économies d'eau et à l'élimination plus que substantielle des margines, d'autres facteurs ont en effet joué un rôle. Voici les principaux facteurs de cette implantation :

- Il est plus simple de construire un "décanteur" à deux phases qu'un «décanteur » à trois phases, ce qui abaisse considérablement le prix d'acquisition.
- Le rendement d'huile du système à deux phases est légèrement meilleur que celui du système à trois phases, car une plus grande quantité d'huile est retenue dans le solide.
- La capacité de traitement des centrifugeuses à deux phases est supérieure à celle des centrifugeuses à trois phases car il est inutile d'ajouter de l'eau lors de l'extraction.
- La qualité de l'huile produite avec le système à deux phases est légèrement supérieure ou "différente", particulièrement en ce qui concerne la résistance à l'oxydation et le caractère plus amer.
- Les coûts d'exploitation sont moindres.



**Tableau I-2 : Analyse “input-output” des matières et de l'énergie pour les trois systèmes d'élaboration de l'huile d'olive (Plan d'action pour la méditerranée)**

Presse	Eau de lavage	100-120 L	Huile	200 Kg
	Energie	40-60 Kw/h	Grignon (eau 26%, huile 7%)  Margine (88% eau)	400-600 Kg  400-600 L
Système a trois phases	Eau de lavage	100- 120 L	Huile	200 Kg
	Eau ajoutée	700-1000 L	Grignons : (40% eau ,4% huile)	500-600 Kg
	Energie	90-117 Kg/h	Margine (94% eau, 1% huile)	1000-1200 L
Système a deux phases	Eau de lavage	100-120 L	Huile	200 Kg
	Energie	90 Kw/h	Grignons : (60%eau, 3%huile)  Eau de nettoyage (huile)	800 Kg  100-150 L

#### IV- Les sous-produits oléicoles

L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produits feuilles, margine et grignon. Cent kg d'olive produisent en moyenne 35 kg de grignon et 100 litres de margine (B.Chiofalo., 2004).



#### **IV-1- Feuille collectées et brindilles**

Ce sont les feuilles recueillies après le lavage et le nettoyage des olives à l'entrée de l'huilerie. Leur quantité est estimée à environ 5 à 6 kg de matière sèche par arbre (A.Nefzaoui.,1987).

#### **IV-2- Le grignon**

Est un sous-produit du processus d'extraction de l'huile d'olive, issus de la première pression ou centrifugation (A.Nefzaoui.,1987). C'est un résidu solide composé des peaux, des résidus de la pulpe et des fragments des noyaux. Les grignons se divisent en trois types, selon le traitement subit :

##### **a) grignon brut**

C'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière, il est constitué de fragments de peau, pulpe, noyau et de graines des olives, et il peut présenter 25 à 50% du poids des olives traitées. Son taux dépend de la nature des olives et du processus d'obtention de l'huile, et ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'aire libre (A.Nefzaoui.,1987).

##### **b) grignon épuisé**

C'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut en utilisant un solvant qui est l'hexane généralement, ce qui le diffère essentiellement par une plus faible teneur en huile.

##### **c) grignon partiellement dénoyauté**

C'est le résidu obtenu par séparation de la pulpe du noyau par tamisage ou ventilation. Il est dit « gras » si son huile n'est pas extraite par un solvant, ou « dégraissé ou épuisé » si son huile est extraite par solvant (A.Nefzaoui.,1987).

##### **d) Grignon humide**

Les grignons humides sont soumis, dans les huileries à deux phases, afin d'extraire entre 40 et 60% de l'huile restante. Ils sont ensuite emmenés dans des usines d'extraction d'huile de grignons, où, après un séchage permettant d'atteindre 8% d'humidité, des



dissolvants (principalement de l'hexane) sont ajoutés pour extraire l'huile de grignons. Pour le séchage des grignons humides, un rapport calorifique important est nécessaire et l'eau s'échappe sous forme de vapeur (A.Nefzaoui., 1984).

D'une manière générale, la composition des grignons peut varier dans de très larges limites, selon le stade de maturité des olives triturées, le procédé d'extraction de l'huile ainsi que l'épuisement par les solvants. La composition des différents types de grignons en % de la matière sèche (A.Nefzaoui., 1984, 1985) est donnée dans le tableau I-3 :

**Tableau I-3 : Composition chimique indicative des différents types des grignons**  
(R, Sansoucy.,1991)

Types de grignons	Brut	Epuisé non tamisé	Tamisé gras	Epuisé tamisé
Matière sèche	81.4 (69.8-90.3)	89.0 (86.0-95.0)	92.8 (89.0-94.0)	89.5 (88.2-90.5)
Cendres totales	8.0 (3.1-14.7)	7.9 (5.8-9.3)	11.0 (10.3-25.3)	12.0 (11.0-22.3)
Matières azotées totales	6.6 (5.0-10.3)	13.6 (12.4-16.2)	7.3 (6.8-9.0)	10.3 (9.6-11.3)
Matière grasse	8.9 (5.3-12.5)	3.2 (1.1-7.4)	12.0 (6.9-15.0)	4.0 (2.0-6.5)
Cellulose brute	35.5 (32.0-47.5)	40.7 (32.6-53.3)	24.2 (12.0-33.5)	21.5 (14.5-26.3)
Extractifs non azotés	41.0 (26.7-45.5)	34.6 (25.0-44.5)	45.5 (34.5-50.5)	51.2 (33.1-51.9)



### IV-3- Les margines

#### IV-3-1- Origine

La margine, l'ensemble de déchets liquides, est constitué en fonction du système de séparation utilisé dans l'opération d'extraction, à savoir :

❖ Eaux de lavage du fruit :

La quantité utilisée varie entre 80 et 120 litre par tonne d'olives et qui dépend du type de produit qui arrive de la campagne. Elles sont constituées de particules de poussière ou de terre, ainsi que des petites quantités de matière grasse issus du fruit plus ou moins abimés. Ces eaux sont facilement recyclables par simple opération de décantation ou de filtrage en raison de leur faible contenu organique ([centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000](#)).

❖ Eaux de rinçage de trémies de stockage.

❖ Eaux ajoutées au cours du malaxage.

❖ Eaux de nettoyage d'huile :

Ce sont les eaux issues de dernière centrifugation de l'huile ou on ajoute de proportions d'eau chaude. Elles représentent l'ensemble des déchets aqueux contenus dans l'huile d'extraction et de l'eau chaude ajoutée. Ce déchet est incorporé traditionnellement au déchet liquide généré lors de l'extraction dans le premier pressoir ou le premier décanteur et l'ensemble constituant la margine. Dans les huileries fonctionnant avec le système continu à deux phases, ces eaux constituent les seuls déchets liquides existants, étant donné qu'il n'y a pas production de margine au cours de l'extraction.

❖ Eaux de végétation de l'olive elle-même, tel que 40 à 50% d'eau provient du fruit d'olive ([A.Nefzaoui., 1991](#)).

Le tableau I-4 représente les différentes quantités des margines produites, avec son origine, pour différents procédés de trituration.



Tableau I-4 : Production aqueuse des différents systèmes d'extraction d'huile d'olive

(Fiestas.,1981, Hamdi.,1993)

Systèmes d'extraction	Séparation solide/liquide (l/kg)	Séparation liquide/liquide	Nettoyage général (l/kg)	Effluent final (l/kg)
Presse	0,4	0,2	0,02	<b>0,66</b>
<b>03 phases</b>	0,9	0,2	0,05	<b>1,24</b>
<b>02 phases</b>	0	0,15	0,05	<b>0,25</b>

#### IV-3-2- La composition générale de la margine

La margine est un liquide d'aspect trouble, de coloration brun-rougeâtre à noire. Leur odeur rappelle celle de l'huile d'olive, mais elle peut devenir gênante lors de phénomènes de rancissement ou de fermentation (A.Ranalli., 1991a). La composition générale des margines est dans le tableau suivant :

Tableau I-5 : Composition des margines (Sousoucy R, 1983, FAO)

Composant	Teneur en %
<b>Eau</b>	83-88 %
<b>Matières organiques</b>	10-15 %
<b>Matière minérales</b>	1,5-2 %
<b>Matières azotées totales</b>	1,25-2,4 %
<b>Matières grasses</b>	0,08-1 %
<b>Polyphénols</b>	1-1,5 %

Une étude comparative de la composition chimique des margines est donnée par le tableau I-6 (Codounis., 1973, Cucurachi., 1973, Fiestas Ros de Ursinos., 1981).



Tableau I-6: Compositions chimique des margines

Composition des margines	Codounis (1973)	Cucurachi (1973)	Fistas Ros (1981)
<b>Eau</b>	83,5 %	83,0 %	88 %
<b>Matière organique</b>	14,7 %	15 %	10,5 %
<b>Matières minérales</b>	1,8 %	2 %	1,5 %
<b>Matières azotées totales</b>	2 – 8 %	2.4 %	1,25 %
<b>Matières grasses</b>	0,03 - 0,8 %	1,0 %	0,1 %
<b>Polyphénols</b>	-	1,5 %	1,0 %

a) L'eau

Les margines sont composées de 40 à 50% de l'eau végétal qui provient du fruit (olive) et le reste de l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration (A.Nefzaoui., 1987).

b) Composition minérale

Les compositions minérales des margines sont : Azote, Phosphore, Potassium, Magnésium (M.Karapinar et M.J.T.Worgan., 1983). Le tableau I-7 présente les teneurs de quelques minéraux présents dans la margines.

Tableau I-7: Les substances minérales des margines (Lutwin et al., 1996)

Substances minérales	Valeurs
<b>Azote</b>	0,6 à 2 kg/m <sup>3</sup>
<b>Phosphore</b>	0,5 à 0,1 kg/m <sup>3</sup>
<b>Potassium</b>	1,2 à 3,6 kg/m <sup>3</sup>
<b>Magnésium</b>	0,05 à 0,2 kg/m <sup>3</sup>



### c) Composition organique

La fraction organique des margines présente une composition complexe constitué essentiellement : lipides, tanins, sucres polyphénols et autres, donnée dans le tableau I-8.

**Tableau I-8: Les substances organiques des margines (Fiestas et Borja., 1992)**

<b>Substances organiques</b>	<b>Valeurs</b>
<b>Lipides</b>	1 à 14 %
<b>Tannins</b>	8 à 16 kg/m <sup>3</sup>
<b>Polyphénols</b>	2 à 15 %
<b>Polyalcools</b>	3 à 10 %
<b>Protéines</b>	8 à 16 %
<b>Acides organiques</b>	3 à 10 %

### Les polyphénols

Des études de toxicité et de biodégradabilité ont montré que les composés phénoliques qui sont de nature humiques et responsables de la coloration noire sont très peu toxiques et très difficilement biodégradables, par contre, les composés tanniques sont très toxiques mais biodégradables (A. Annaki., 1999b).

Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. Leur solubilisation dans l'huile est cependant bien inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée détectée dans les margines. Les polyphénols sont dix fois plus abondants dans les margines que dans l'huile (A. Ramos-Cormenzana., 1986). Elle dépend aussi du temps de conservation (durée de stockage avant l'extraction).

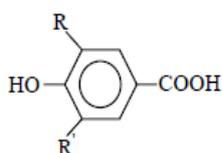


Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable. Plusieurs monomères ont été identifiés dans les margines. Les polyphénols identifiés dans les margines sont essentiellement les anthocyanes, la lignine et les tanins (H.Wagner.,1984).

Leur structure est très complexe et leur concentration peut atteindre 12 g /l (H.Wagner.,1984).

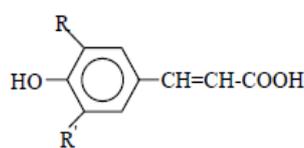
(L.Lasage et al.,2001) ont identifié plusieurs composés phénoliques des margines, en incluant les dérivés suivants (figure I-5) :

- ❖ D'acide cinnamique : acide caféique, acide comarque et acide férulique ;
- ❖ Des dérivés d'acide benzoïque : acide protocatéchique, p-hydroxybenzoïque, acide gallique et acide vanillique ;
- ❖ Dérivés  $\beta$ -3,4-dihydroxyphényl éthanol : p-tyrosol et hydroxytyrosol ;



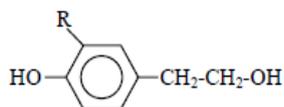
R=R'=H: acide p-hydroxybenzoïque  
 R=HO, R'=H : acide protocatéchique  
 R=OCH<sub>3</sub>, R'=H : acide vanillique  
 R=R'=HO : acide gallique  
 R=R'=OCH<sub>3</sub> : acide syringique

(a): structures chimiques des acides benzoïques



R=R'=H : acide p-coumarique  
 R=HO, R'=H : acide caféique  
 R=OCH<sub>3</sub>, R'=H: acide férulique

(b): structures chimiques des principaux acides cinnamiques

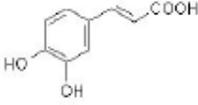
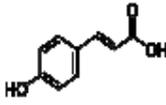
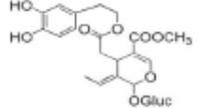
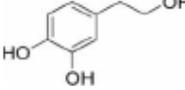
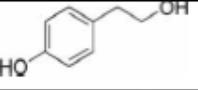
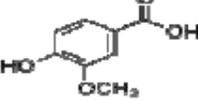
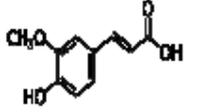


(c) : dérivés  $\beta$ -3,4-dihydroxyphényl éthanol  
 R=H : tyrosol  
 R=HO : hydroxytyrosol

Figure I-5 : Les composés phénoliques des margines (Djouab., 2007 et Léger., 1999)



Tableau I-9 : Les composés phénoliques des margines (Lakhtar., 2009)

Composés phénoliques	Structure	Teneurs
Acide cafféique (mM)		0,32-1,36
Acide <i>p</i> -coumarique (mM)		0,19- 0,57
Oleuropéine (mM)		0,056
Hydroxytyrosol (mg.L <sup>-1</sup> )		37,9-143,34
Tyrosol (mg.L <sup>-1</sup> )		8,51-9,43
Acide vanillique (mg.L <sup>-1</sup> )		20
Acide ferrulique (mg.L <sup>-1</sup> )		95

### IV-3-3- Caractérisation des margines

#### a) Caractéristiques physico-chimiques

La caractérisation physico-chimique des margines est généralement tributaire des techniques et des systèmes retenus pour l'extraction d'huile d'olive et diffère d'un pays à l'autre. En général, les margines présentent une composition chimique très complexe et hétérogène.



Tableau I-10 : Caractéristiques physico-chimiques des margines (Amirantes., 1999)

Les paramètres physico-chimiques	Valeurs
<b>pH</b>	4,2 à 5,9
<b>Turbidité (NTU)</b>	140
<b>Couleur</b>	coloration brun-rougeâtre
<b>Conductivité</b>	18 et 50 ms.cm <sup>-1</sup>
<b>Température</b>	ambiante

### b) Caractéristiques biologiques (chimiques)

Pour caractériser les margines biologiquement, des paramètres tels que la demande chimique en oxygène et la demande biologique en oxygène doivent être déterminés. Le tableau I-11 présente la caractérisation biologique des margines.

Tableau I-11 : Caractéristiques biologique des margines (Amirantes., 1999)

Paramètre	Valeurs
<b>DCO</b>	100 à 220 kg/m <sup>3</sup>
<b>DBO<sub>5</sub></b>	100 kg/m <sup>3</sup>
<b>Polyphénols</b>	1,2 g/l

### c) Caractéristiques microbiologiques

Les études microbiologiques effectuées sur plusieurs échantillons de margines ont confirmé l'absence totale de micro-organismes pathogènes. Des analyses microbiologiques ont montré que les levures et les champignons sont capables de se développer mieux que les bactéries. Ces micro-organismes supportent la salinité élevée et le pH acide caractéristique de ces effluents et résistent plus que les bactéries aux substances phénoliques (H.Aissam., 2001).

Dans le tableau I-12, présente une comparaison entre le système discontinu et le système continu.



**Tableau I-12** : Comparaison du système traditionnel et le système continu  
(Prévention de la pollution dans la Production d'huile d'olive)

Paramètre	Systèmes traditionnel	Systèmes en continu
<b>pH</b>	4,5-5	4,7-5,2
<b>DBO</b>	120-130	45-60
<b>DCO</b>	90-100	35-41
<b>Solides en suspension</b>	1	9
<b>Solides totaux</b>	120	60
<b>Solides minéraux</b>	15	5
<b>Substances volatiles</b>	105	55
<b>Matière grasse</b>	0,5-1	3-10

## V- Impact des margines sur l'environnement

Le rejet des margines reste jusqu'à présent un problème écologique prépondérant, pour les pays producteurs d'huile d'olive où de larges volumes sont produits dans des intervalles de temps très brefs s'étendant de Novembre jusqu'à Avril (T.Jardak ., 1999).

Les propriétaires d'huileries d'olive rejettent leurs margines, chargées en matières organiques et substances toxiques, dans la nature ou dans un réseau d'égouts sans aucun traitement ce qui détériore le milieu récepteur.

Les margines ont une forte charge polluante, 2 kg d'olives pressées correspondent à la pollution rejetée par une personne, il est facile d'imaginer l'impact que peut avoir l'activité des huileries sur la qualité de notre environnement (Scandiaconsul., 1992).

### V-1- Pollution des eaux

Les margines sont rejetées le plus souvent dans des récepteurs naturels, des cours d'eau, sans aucun contrôle préalable et nuisent fortement à la qualité de ces eaux de surfaces. La très forte charge en matières organiques empêche ces eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances (B.Samia ., 2012). Les margines sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras volatiles, insecticides, etc....) qu'elles contiennent (R.A.Vasquez ., 1974).



Les effluents d'huileries d'olive sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras, etc.) qu'ils contiennent. Souvent rejetés dans des récepteurs naturels sans aucun traitement préalable, les effluents d'huileries d'olive nuisent fortement à la qualité des eaux de surfaces. La coloration des eaux naturelles due aux tannins est l'un des effets les plus visibles de la pollution. La très forte charge en DCO et surtout en DBO empêche les eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances (M.Mebirouk ., 2002).

### **V-2- Pollution des sols**

L'épandage direct des margines sur le sol est l'origine de nuisances diverses, leur pH acide, leur salinité élevée ainsi que leur abondance en composés phénoliques provoquent la destruction de la microflore du sol et induisent des effets toxique aux cultures végétales. (J.A.Fistas R.U ., 1981) Ceci entraîne la stérilisation du sol et le déséquilibre de la symbiose entre la microflore du sol et les plantes (A.Marisot ., J.P.Tournier ., 1986).



## **VI- Références**

- **A.Annaki, M.Chaouch, M.Rafiq** ; Influence de la durée du stockage des olives sur l'évolution de la composition des margines ; L'eau L'industrie, Les nuisances : 218 (199b), 24-28.
- **A.Morisot, J.P.Tournier** ; Répercussions agronomique de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive ; Agronomie : 6 (1986), 235-241.
- **A.Nefzaoui** ; Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits ; Séminaire sur l'économie de l'olivier, Tunisie (1987).
- **A.Nefzaoui** ; Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale ses sous-produits ; Séminaire sur l'économie de l'olivier, Tunisie (1984).
- **A.Nefzaoui**; Valorisation des sous-produits de l'olivier : 16 Options méditerranéennes (1991), 101-108.
- **A.Ramos-Cormenzana**; Physical, chemical, microbiological and biochemical characteristics of vegetation water. In: Inter. Symp.: On olive by-products valorization. Sevilla-Spain, (1986), 41-60.
- **A.Ranalli**; The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation; Olivae: 37 (1991a), 30-39.
- **P.Amirante, Montervino A**; Epuration par concentration thermique des effluents des huileries d'olives et compostage du concentré. Une experience appliquée dans les pouilles, Olivea: 63 (1966), 64-69.
- **B.Chiofalo , L.Liotta ,A.Zumbo, V.Chiofalo** ; Administration of olive cake for ewe feeding;effect on milk yield and composition; *Small Ruminant Research*: 55 (2004),169-176.
- **B.Samia** ; marge 4 du 27 janvier (2012).
- **Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP)**, Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. Ministère de l'Environnement, Espagne (2000).
- **El hajjouji** ; Evolution des caractéristiques physico-chimiques, Spectroscopiques et écotoxicologiques des effluents d'huileries d'olive au cours de traitements biologique et chimique. Thèse de doctorat. université de Marrakech ; (2007), 148.

- **FAO** ; valorisations des produits de l'olivier ; réunion du comité.
- **Fiestas Ros de Ursinos J.A.** ; Différentes utilisations des margines. Actes du Séminaire Internatinal sur la valorisation des sous-produits de l'olivier. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO). Tunisie (1981), 93-110.
- **H.Aissam, K.Szndide, M.Benlemlih** ; Etude et traitement biologique préliminaire de la pollution azotée et phosphorée contenue dans les effluents d'industries agro-alimentaires. Ann. Chim. Sci. Mat : 26, ( 2001), 391-396.
- **H.Wagner, S.Bladf, E.M.Zgainski**; plant drug analysis; Translated by Scott Th.A.Springer-Verlag, (1984).
- **IOM** ; Industrie oléicole au Maroc et son impact sur l'environnement ; Propositions d'actions de lutte contre la pollution générée par les huileries d'olives ; cas De la province de Taounate (2003/2004), 14.
- **J.A.Fiestas Ros de Ursinos** ; Différentes utilisations des margines. Actes du Séminaire Internatinal sur la valorisation des sous-produits de l'olivier. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), Tunisie (1981), 93-110.
- **L.Di-Giovacchino ; A.Mascolo ; L.Seghitti** ; Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive ; La Rivista delle Sotanze Grasse (1988), 65.
- **L.Lasage-Meesen, D.Navarro, S.Maunier, J-C.Sigoillot, J.Lorquin, Delattre, M.Delattre**; Simple phenolic content in olive oil residues as function systems ,Food Chem 75 (2001), 501-7.
- **la direction des services agricoles (DSA)** ; Bouira (2015).
- **Lutwin B, Fiestas Ros De Ursinos J.A, Geissen K, Kachouri M, Klimm E, DeLadorde Monpezat G, Xanthoulis D**; Les expériences méditerranéennes dans le traitement et l'élimination des eaux résiduelles des huileries d'olives, Editions (GTZ) GmbH, Eschborn. République Fédérale d'Allemagne (1996).
- **M.Karapinar, M.J.T.Worgan**; Bioprotein production from the waste products of olive oil extraction, J. Chem Tech Biotechnol: 33 (1983),185-188
- **M.Kerboua**; Huile d'olive en Algérie ; production et consommation à l'horizon ; Revue Olivae : 99 (2010), 56-58.
- **M.Mebirouk** ; Rejets des huileries, Développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des polyphénols dans la margine : CMPP News : 11, (2002).
- **M.Sadoudi** ; Production et commercialisation de l'huile d'olive en Algérie ; Documentation du ministère de l'agriculture et de pêche, (1996).

- **N.Benyahia et K.Zein** ; Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées ; Contribution spéciale de Sustainable Business Associates (Suisse) à SESEC II ; (2003).
- **R.A.Vazequez** ; Les polyphénols de l'huile d'olive et leur influence sur les caractéristiques de l'huile ; Revue française des corps gras, 25 (1978), 21-26.
- **Scandiaconsult** ; Projet de gestion de l'environnement, Etude Institutionnelle, Juridique et de la pollution ; Rapport de consultant préparé par Groupement SWEEPSCANDIACONSULT, Suède, Commandité par la Banque Mondiale.(1992).
- **T.Jardak** ; Le secteur oléicole en Tunisie: Potentiel ; contraintes et perspectives; The olive oil wastes Remediation Symposium. Sfax, Tunisia (1999). 46-51.
- **E.Zawlotzki Guivarch** ; Traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse de doctorat. Université de Marne-LA-Vallée, (2004).
- **R.Sansoucy** ; Problèmes généraux de l'utilisation des sous-produits agroindustriels en alimentation animale dans la région méditerranéenne, (1991).
- **A.Nefzaoui** ; Importance de la production oléicole et de sous –produit de l'olivier. Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie, Etude FAO production et santé animale 43 ; Rome (1986).
- **S.Hemsas** ; Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons s'olives valorisés. Etude dynamique. Mémoire de Magister (2007-2008).
- **F.j.Rivas, Beltran F.j.Gileno O., Frades J.**, Treatment of oil mill wastewater by Fenton's reagent. J.Agric. Food Chem :49 (2001) ,1873-1880
- **M.Smaili-Alaoui, A.Heddoun** ; Tentative de modernisation des Maâsra traditionnelles. Unité mobile d'extraction des huiles d'olives. In : Ismaili-Alaoui, M., Roussos, S., Perraud-Gaime, I., (Eds.), Biotechnology and quality of Olive tree products around the Mediterranean basin, Actes Editions, Rabat, Maroc: 24 (2006), 258.



**Chapitre II**  
**Procédés d'épuration et de  
valorisation des margines**



## **I- Introduction**

Jusqu'à nos jours, le traitement des margines constitue un problème complexe vu la qualité et la quantité des substances chimiques qu'elles renferment. En effet, l'application d'un traitement simple s'avère insuffisant et incomplet ([A.Ranalli., 1991a](#)).

Plusieurs systèmes d'épuration des margines sont cités dans la littérature. Les procédés de traitement dont nous avons pris connaissance sont nombreux, et il serait difficile de les décrire dans cette synthèse bibliographique. Toutefois, les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés selon trois catégories, et peuvent être utilisés seuls ou combinés :

- procédés physiques.
- procédés chimiques.
- procédés biologiques.

### **Procédés de traitement**

## **II- Procédés physiques et physico-chimiques**

### **II-1- La filtration et l'ultrafiltration**

Ce procédé repose sur la filtration à travers une membrane permettant la rétention de macromolécules de masse moléculaire supérieure à 500g/mol. La séparation se fait sous l'effet d'un gradient de pression de 3 à 10 bars. C'est une technique qui est actuellement appliquée à l'échelle industrielle pour le traitement des margines. Les tests d'ultrafiltration ont donné un liquide limpide ([Zawlotzki., 2004](#)).

### **II-2- La coagulation et l'électrocoagulation**

La coagulation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension et colloïdales. Elle consiste à traiter les margines avec des produits tensioactifs ou avec certains coagulants.



L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse qui permet la séparation des margines en boues et en liquides biodégradables. Par ailleurs, les polyphénols et certains autres produits toxiques (métaux lourds) sont éliminés.

Les boues sont extraites et vont au compostage. Les liquides sont acheminés vers le bio-méthaniseur qui permet la transformation de la matière organique en substances chimiques diverses en conditions d'anaérobiose et sous l'action des bactéries présentes dans le milieu (production de gaz) (S.Khoufi., 2007). La figure II-1, décrit le schéma général de l'électrocoagulation et bio-méthanisation (K.Benyahia et Zein., 2003).

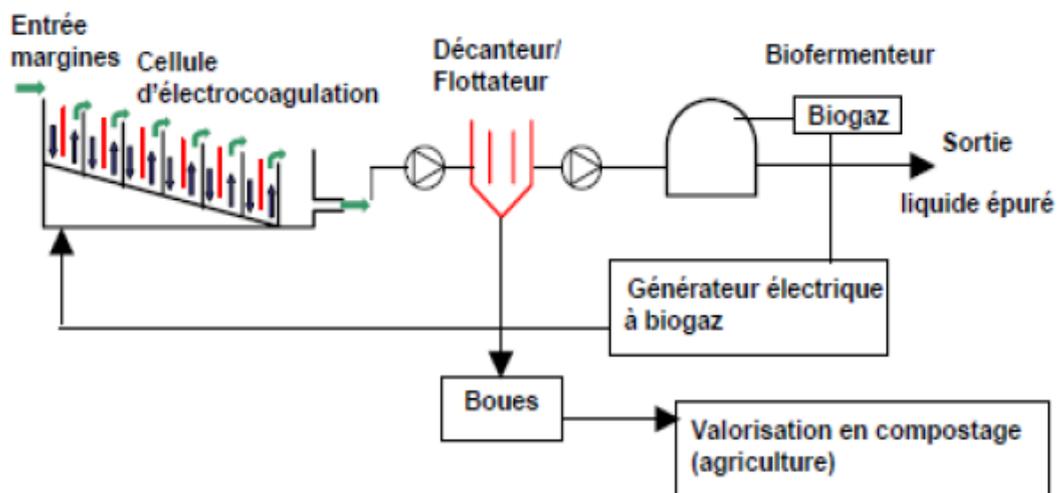


Figure II-1 : Principe de l'électrocoagulation et bio-méthanisation pour le traitement des margines (Benyahia et Zein., 2003)

### II-3- Procédé des membranes

Les procédés à membranes comme l'ultra filtration et l'osmose inverse, s'emploient souvent dans le traitement de certains courants liquides résiduels, ceci permettant d'éliminer les polluants de l'eau en générant un courant liquide et un courant concentré (Zawlotzki., 2004).



#### **II-4- Procédé d'adsorption**

L'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires et le charbon actif. (P.Galiatstou, et al., 2002) ont effectué une étude d'élimination des composés phénoliques par adsorption sur charbon actif, et le taux d'élimination était de l'ordre de 73% après 8h de traitement. Le taux de réduction de la DCO ne dépassait pas 34% après 5h.

Cependant, cet adsorbant est non seulement une matière relativement cher, mais après saturation, le cout de régénération pour réutilisation est élevé. D'autant plus que l'adsorption sur charbon actif est généralement limitée pour l'élimination des substances non polaire (E.Dimadopoulos., 1992).

Ainsi, d'autres adsorbants organiques et inorganiques de substitution ont été étudiés ces dernières années. Les pourcentages d'élimination des polyphénols et de la DCO sont respectivement de l'ordre de 81% et 71% après 4 heures de traitement (K.Al Mallah ,2000).

#### **III- Procédés Biologiques**

Ces procédés consistent à utiliser les microorganismes pour dégrader les composés organiques des effluents d'huileries d'olive. Ils sont subdivisés en processus aérobie et anaérobie.

##### **III-1- Traitements anaérobies**

Les traitements anaérobies sont adaptés à plusieurs types de résidus : biomasse humide, sous-produits agricoles, déchets des eaux résiduaires. Ils sont le plus utilisés pour le traitement et l'exploitation des effluents d'huileries d'olive à cause de leur charge élevée en matière organique

Des études ont montré que pour une efficacité d'épuration de 80%, il faut un temps de rétention de seulement 20 jours, avec en plus l'avantage de produire une quantité non négligeable du biogaz : 855 L/Kg de matière organique digérée (B.El Alami., 2000). La digestion anaérobie permet une réduction de DCO de l'ordre de 70 à 85%. Son rendement



est proportionnel à la concentration en microorganismes et varie largement selon la nature du support (montmorillonite ou sépiolite) (A.Martin, R.Borja, I.Garcia, J.A.Fiestas., 1991).

Cependant, cette digestion peut être inhibée par les acides gras à chaînes longues, notamment l'acide oléique (I.W.Koster, A.Cramer., 2000). De même à partir d'une concentration de 100 mg/L d'acides phénoliques dans les effluents d'huileries d'olive, les bactéries méthanogènes sont inhibées (M.Hamdi., 1991).

Ces traitements anaérobies permettent de réduire la consommation en énergie et la production des boues (R.Borja, C.J.Banks, J.Alba., 1995a ). Ils présentent aussi l'avantage de produire du méthane et de limiter les dégagements de mauvaises odeurs. Par contre, ils sont aussi très limités à cause de la toxicité élevée des composés phénoliques et des tanins, de la faible biodégradabilité des polymères de couleur foncée et de l'acidification des réacteurs (M.Mouncif, S.Tamoh, M.Faid, A.Achkari-Begdouri, K.Lhadi., 1995).

### III-2- Traitements aérobies

Les effluents d'huileries d'olive étant très chargés en matière organique, ils ne peuvent pas être traités directement par voie aérobie. De ce fait plusieurs auteurs ont recommandé de les diluer avant leur traitement, soit avec l'eau (H.El hajjouji,et al., 2007), soit avec des eaux usées domestiques (A.Annaki,1999a). (V.Balice, C.Carieri, O.Cera, B.Rindone, 1988) ont recommandé de diluer les effluents d'huileries d'olive 70 fois avec de l'eau claire non polluée lors de leur épuration avec les boues activées.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement et le prétraitement des effluents d'huileries d'olive par voie aérobie en utilisant des souches de microorganismes telles que les basidiomycètes (A.Dias Albino el al., 2004), (M.S.Fountoulakis et al., 2002) en raison de leur grand pouvoir de dégrader les composés phénoliques (M.Hamidi,P.Ellouz., 1993). D'autres auteurs ont utilisé des suspensions mixtes de microorganismes et ont abouti à des abattements très importants en termes de DCO et de polyphénols (B.Zenjari el al., 1999).

Ces abattements sont très variables et varient en fonction de la performance des souches sélectionnées. Certaines souches de bactéries et de champignons ont été également testées pour décolorer les effluents d'huileries d'olive et réduire leur toxicité, parmi ces microorganismes on peut citer : (Sayadi et al., 1996 ;Martirani et al., 1996). Mais les effluents d'huileries d'olive étant très chargés en matière organique ne peuvent pas être traités directement par ces procédés.



#### **IV- Procédés thermiques**

##### **IV-1- Evaporation Naturel**

L'évaporation naturelle est tributaire des conditions climatiques. En effet, elle dépend étroitement de la vitesse du vent, du degré d'ensoleillement et de l'humidité de l'air. Ce procédé consiste à stocker les margines dans des bassins de faibles profondeur (0,7 à 1,5 m). Elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois selon les conditions climatiques. Cette méthode simple permet d'éviter le rejet des margines dans les égouts et dans les rivières (A.Roiga., 1992).

Durant leur séjour dans les bassins d'évaporation, les margines subissent une autoépuration naturelle par une série de processus de fermentation aérobie et anaérobie. Les agents de cette biodégradation sont surtout des levures qui se trouvent à l'origine dans les olives.

Les travaux de (L.Cabello, J.A. Fiestas Ros de Ursinos., 1981) ont montré qu'au cours de ces processus, une série de modifications est observée. Elle se manifeste par :

- ❖ une faible variation des microorganismes dépendant de la température ambiante et de la profondeur des bassins,
- ❖ une diminution de la matière organique n'intervenant que pendant le premier mois du séjour,
- ❖ une légère modification du pH.

D'autres critères ont été signalés par (V.Balice et al., 1986), notamment une diminution progressive de la quantité de matières organiques solubles, tels que les tannins. Par contre, la quantité des matières en suspension décroît rapidement durant les deux premiers mois du stockage. Cependant, il s'est avéré que ce système présente plusieurs inconvénients, tels que :

- ❖ problèmes d'esthétiques et odeurs nauséabondes,
- ❖ faible biodégradation,
- ❖ formation d'une pellicule lipidique étanche à la surface qui entrave la pénétration de la lumière et limite l'évaporation naturelle,



- énorme modification du bilan hydrique de la station par une variation de la pluviométrie (B.Lutwin et al., 1996).

La faible biodégradation dans les bassins est compensée par l'augmentation de la surface des bassins d'évaporation. Cette compensation est traduite par l'occupation de grandes surfaces de terrain qui sont relativement difficiles à aménager dans les zones peuplées. Ainsi, en essayant d'éviter une pollution hydrique, on risque d'entraîner une pollution atmosphérique par dégagement d'odeurs fétides (M.Hamdi., 1993a).

#### **IV-2- Evaporation forcée**

Pour pallier les problèmes de l'évaporation naturelle, (J.A. Fiestas Ros de Ursinos, R.Borja., 1992) ont introduit des panneaux évaporateurs dans les bassins de stockage des margines. Elles sont pompées puis projetées par des asperseurs sur les panneaux juxtaposés, ayant une importante surface d'échange d'air. Cette installation permet de faciliter l'évaporation de la phase aqueuse des margines de 100 à 300 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> du bassin. Cette technique est basée sur la différence du potentiel hydrique entre les mailles des panneaux et l'eau. La déshydratation des margines est donc plus facile par arrosage sur un élément générateur de la surface exposé au vent.

Cette méthode a l'avantage d'utiliser une superficie réduite des bassins d'évaporation et permet de multiplier par 40 à 100 fois la quantité d'eau par m<sup>3</sup> occupé du sol. Tandis que, les huiles et les graisses sont récupérées manuellement. Parmi les inconvénients de cette méthode, le dégagement de mauvaises odeurs et l'importance du coût d'énergie dépensée.

#### **V- Procédés d'oxydation avancés**

Les procédés d'oxydation avancés (POA) ont été définis en 1987 par Glaze comme des procédés de traitement des eaux à des températures et pression ambiantes dont lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés (M.Pera-Titus, V.Garacia-Molina, 2004). Ces procédés sont efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à ces intermédiaires radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup>.



L'objectif de l'application des procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents pour l'élimination des polluants réfractaires dans un contexte où les normes environnementales deviennent de plus en plus sévères.

### V-1- Oxydation humide

L'oxydation par voie humide (OVH) est mise en œuvre pour traiter les effluents à forte charge organique difficilement dégradable. L'agent oxydant est l'oxygène de l'air ou l'oxygène industriel, en se servant de l'oxygène ou d'un autre oxydant chimique tel que l'ozone ou peroxyde d'oxygène. Le procédé se fait à hautes pressions (250-320 Bar) et à des températures relativement élevées (120-330°C), répond aux problèmes posés par les déchets organiques aqueuses toxiques non traitables par les procédés conventionnels. Cette technique consiste à favoriser le contact de l'oxygène avec la solution aqueuse de telle manière que les composés organiques soient convertis en dioxyde de carbone et l'eau.

Rivas et al (2001), ont obtenu une réduction de 50 % en DCO à 180 °C sous une pression de 7 MPa après 6 heures de traitement en utilisant le peroxyde d'hydrogène et l'oxyde de cuivre (CuO).

L'association de ce procédé avec une réaction de Fenton a conduit à une décoloration complète des margines et un abattement de 77 % de la DCO après une heure de traitement à 200 °C (M.chakchouk, ,E.puech-costes, 1994).

### V-2- L'ozonation

L'ozone est certes un oxydant puissant, mais il n'est pas capable d'oxyder complètement la charge organique des margines. (Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, 1999) ont montré que les taux de réduction de la DCO durant l'ozonation, dans les conditions les plus favorables, ne dépassent pas 20 à 30 %. (P.Canizares, J.Lobato, 2007) ont trouvé que l'ozonation des margines à pH alcalin n'a pas permis d'atteindre une minéralisation complète de la charge organique.

(F.J.Benitez, Beltran-Heredia, 1996) ont montré que ce procédé peut être amélioré par l'utilisation des radiations UV permettant une réduction de la DCO de 5 à 10 % et l'élimination des phénols taux à 97,5 %.



### V-3- Procédés électrochimique

Des études ont été menées sur la possibilité de prétraitement des margines avant de procéder à un traitement biologique. Différents types d'anode ont été utilisés pour le traitement des margines comme : Titane-Tantale-Platine-Iridium (Ti-Ta-Pt-Ir) (A.Giannes,E.Diamadopoulos., 2003),Titane-Platine(Ti-Pt)(C.J.Isarailides,A.G.Vlyssides., 1997) des électrodes spéciales parallèles d'aluminium (N.Adhoum., 2004), une anode plate parallèle a base du mélange d'oxydes de Titane et Ruthénium .

( P.Canizares, J.Lobato., 2007 ) ont étudié l'oxydation par une anode en diamant, une minéralisation complète de la DCO et COT a été atteinte. Des recherches ont été menées sur les possibilités de prétraitement des margines, afin de réduire les phénols et polyphénols présents dans ces eaux avant qu'elles ne soient traitées par des procédés biologiques traditionnels. Le prétraitement consiste en une oxydation des composés phénoliques par électrolyse. Les résultats montrent qu'il est possible de réduire la concentration en phénols et polyphénols à de basses valeurs sans que la quantité de matière organique baisse d'une manière importante (P.Canizares, 2007).

### V-4- Procédés de Fenton

Le procédé Fenton est un procédé convenable au traitement au traitement des effluents quel que soit la nature des contaminants. C'est un système économique caractérisé par sa simplicité et la possibilité d'utiliser des réacteurs agités. En utilisant ce procédé pour traiter les margines, Rivas et al (2001) ont montré que pour un excès de peroxyde d'hydrogène, le maximum de réduction de la DCO et du carbone totale après 24h, était respectivement, de 70 et 55%. Dans un autre travail, (P.Canizares, J.Lobato., 2007) ont mis en évidence que pour une concentration donnée en Fer(II), l'élimination de la DCO et de COT croit avec l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le meilleur taux d'élimination de la DCO est de 70% pour une concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> supérieure à 25 Kg /m<sup>3</sup>. Toujours dans le même cadre, le traitement combiné: Fenton–électrochimique (électrode en diamant) a permis une minéralisation complète de la charge organique.



### Procédés de valorisation

Compte tenu de leur pourcentage en matière organique et leur composition chimique, les margines seules ne peuvent constituer un produit de la valeur intéressante. Enrichies, mélangées à d'autres résidus agricoles, concentrées, séchées et /ou purifiées. Elles peuvent être valorisées et employées pour la production de certains composants de valeur.

Des études de plus en plus nombreuses ont été conduites par plusieurs chercheurs avec la vision de développer différentes applications de valorisations de margines en vue de limiter leur effet polluant.

#### **VI- Utilisation des margines comme fertilisant**

De nombreux travaux ont été publiés concernant les effets de l'épandage des margines sur des sols cultivés de céréales ou d'autres cultures annuelles. Des expérimentations agronomiques menées avec des doses d'apport conforme aux règles de fertilisation, ont toutes montré l'effet favorable des margines sur la fertilité des sols. Car d'une part, elles ne contiennent pas de métaux lourds et microorganisme pathogènes, et d'autre part, elles sont riches en éléments minéraux nutritifs (K,N,P) en plus comme elles sont constituées de matière organique, elles représentent un excellent substrat pour le développement de la microflore qui permet d'améliorer les propriétés physico-chimique du sol (A.Yaakoubi,2009).

L.DiGiovacchin et al.,(2002) ont fait une étude dont le but était de contribuer à la connaissance des effets de l'épandage des margines pendant une longue période sur des sols complantés de maïs (plus 10 ans) et de vigne (plus 5 ans). Les résultats obtenus ont montré que les deux sols la productivité augmentée. L'emploi des margines à des doses élevées a permis d'obtenir une biomasse totale supérieure de 30 à 40 % que celle obtenue sur des parcelles témoins. L'utilisation des margines comme fertilisant n'est pas sans inconvénients, ils génèrent une acidité et une salinité élevées, accumulation des lipides et des organique (A.Yaakoubi et al ., 2009).



## VII- Utilisation des margines en compostage

Le compostage est l'une des techniques des techniques de recyclage des margines. Ces dernières sont adsorbées sur un substrat solide avant d'être utilisé comme un compost (A.Yaakoubi et al ., 2009). Donc, ce compost s'obtient principalement par une dégradation aérobie-anaérobie de substance organique des résidus (margines + résidus agricoles). Un temps de contact long permettra d'avoir de bons rendement (fixation de résidus agricoles dans les margines).

## VIII- Récupération de quelques composants

Il s'agit en particulier de la récupération des composés aromatiques, phénoliques et des solutions de glucides (A.Nefzaoui, 1987). Les phénols et les substances antioxydants sont des composés évaluables qui peuvent être utilisés en industries pharmaceutique et cosmétique (A.Yaakoubi et al ., 2009).

(R.Briante et al., 2004) ont proposé l'utilisation d'un bioréacteur pour la production des antioxydants d'une pureté élevée qui sont ensuite convertis en composés pharmacologiques actifs. (E.Turano et al., 2002) ont mis au point un système intégré de centrifugation-ultrafiltration qui permet la réduction de la pollution et la séparation sélectives de quelques produits (liquides, sucres et polyphénols).

L'extraction liquide-liquide a été utilisée pour obtenir des extraits de biophénols. D'après la procédure utilisée, 1 litre de margine permet d'obtenir un extrait contenant 1,2 g d'hydroxytyrosol et environ 0,4 g de flavonoïdes, qui peuvent être fractionnés en produisant 1 g d'hydroxytyrosol purifié. Les composés aromatiques peuvent être aussi obtenus par distillation sous vide et les arômes sont récupérés par extraction par solvants (A.Nefzaoui., 1987).

Les extraits phénoliques obtenus ont été comparés aux antioxydants de synthèse les plus connus tel que le BHA, à partir des essais de résistances à l'oxydation. Il a été constaté que l'extrait de margine protège l'oxydation des huiles de manières plus efficaces que l'addition du BHA. D'autre part, le coût de production de ces extraits est inférieur à ref



## **IX- Références**

- **A.Ranalli**, The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*: **37**(1991a), 30-39.
  - **S.Khoufi, F.Feki, S.Sayadi**; Detoxication of olive mill wastewater by electroagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007), 58-67.
  - **K. Ben yahia et Zein**; Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solution récemment développée; Contribution spéciale de sustainable business associates (Suisse) à Seseq, (2003).
  - **P.Galiatstou, M.Metaxas, D.Arapoglou, V.Kasselouri-Rigopoulou**; Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. *Waste Management*: 22 (2002), 803-812.
  - **E.Diamadopoulos, P.Samaras, G.P.Sakellaropoulos**; The effect of actived carbon properties on the adsorption of toxic substances. *Wat. Sci. Tech*: 25, (1992)153-160.
  - **K.El mellah**; olive mile effluents (OME) Wastewater post, treatment using activated day, separation and purification technology: 20 (2000), 225-234.
  - **B.El Alami**;Contribution à l'étude de l'activité anti-oxydante de la fraction phénolique des margines. Mémoire de 3ème cycle; institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat, Maroc. 93, (2000).
  - **A.Martin, R.Borja, I.Garcia, J.A.Fiestas**; Kinetics of methane production from olive mill wastewater. *Process. Biochem*: 26 (1991), 101-107.
  - **I.W.Koster, A.Cramer**; Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludgeby long-chain fatty acids. *Appl. Environ. Microbiol*: 53 (2000), 403-409.
  - **M.Hamdi** ; Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive ; Thèse de l'université de Provence. Marseille, France (1991a).
- R.Borja, C.J.Banks, J.Alba**; A simplified method for determination of kinetic parameters to describe the aerobic biodegradation of two important phenolic constituents of olive mill wastewater treatment by a heterogeneous microbial culture. *Eniro, Sci. Health., A.*, 30 (3) (1995a), 607-626.

- **M.Mouncif, S.Tamoh, M.Faid, A.Achkari-Begdouri, K.L'Hadi** ; Biotechnological valorization and treatment of olive mill waste waters by selected yeast strains. *Grasas y aceites*. 44 (1995), 335-338.
- **H.El hajjouji, N.Fakharedine, G.Ait Baddi, P.Winterton, J.R.Bailly, J.C.Revel, M.Hafidi**; Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation, An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology*, 98 (2007), 3513-3520.
- **A.Annaki, M.Chaouch, M.Rafiq** ; Elimination des margines par évaporation naturelle. *L'eau, L'industrie, Les nuisances* : 1, (1999a), 99-107.
- **V.Balice, C.Carieri, O.Cera, B.Rindone**; the fate of tannin-like compounds from olive mill effluents in biological treatment. In: Hall, E. R. and hobson, P. N. (Eds). *Proceedings of the Fifth Internationl. Symposium: On Anaerobic Digestion*. Bologna, (1988) , 275-280 Academic Press. Italy
- **A.Dias Albino, M.Bezerra, P.A.Nazare**; Activity and elution profile of laccase during biological decolorization and dephenolization of olive mill waste water. *Bioresource Technology*. 92 (2004), 7-13.
- **M.S.Fountoulakis, S.N.Dokianakis, M.E.Kornaros, G.G.Aggelis, G.Lyberatos**; Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotusostreatus*. *Water Res.*, 36 (19) (2002), 4735-44.
- **M.Hamidi , P.Ellouz**; Treatment of detoxified olive mill wastewater's by anaerobic filter and aerobic fluized bed processes. *Environ. Technol.*, 14 (1993), 183-188.
- **B.Zenjari, M.Hafidi, I.El Hadrami , J.R.Bailly, A.Nejmeddine** ;Traitement aérobie des effluents d'huilerie par les micro-organismes du sol. *Agrochimica*. XLIII, (1999), 34-43.
- **S.Sayadi, F.Zorgani, R.Ellouz**; Decolorization of olive mill waste waters by free and immobilized *Phanerochaete chrysosporium* cultures. *Applied Biochemistry and Biotechnology*: 3 (1996), 265-276.
- **L.Cabello, J.A. Fiestas Ros de Ursinos** ; Différentes utilisations des margines. Séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier. FAO, Tunis. Tunisie (1981).
- **V.Balice, C.Carriera, O.Cera, A.Difacio**; Naturel biodegradation in olive mill effluents stored in opened basins. In: *International Symposium on olive by products valorization* FAO, Seville, Spain, (1986), 101-118.

- **B.Lutwin, J.A.Fiestas Ros De Ursinos, K.Geissen, M.Kachouri , E.Klimm ,G.De Ladore Monpezat ,D.Xanthoulis** ; Les expériences méditerranéennes dans le traitement et l'élimination des eaux résiduaires des huileries d'olives, Editions (GTZ) Gmbh, Eschborn. République Fédérale d'Allemagne (1996).
- **M.Hamdi** ; Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment : A. Review. *Bioprocess Engineering*, 8 (1993a), 209-214.
- **J.A. Fiestas Ros de Ursinos, R.Borja** ; Use and treatment of olive mill wastewater : Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*, 2 (1992), 101-106.
- **A.Roiga, M.L.Cayuela, M.A.Sanchez-Monedero** ; An overview on olive mill wastes and their valorisation methods, *Waste Management* 26 (2006), 960-969.
- **M.Pera-Titus, V.Garacia-Molina, M.Banos, J.Giménez, S, Esplugas** ; Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review, *Appl Catal, B: Environ* 47 (2004) ,219-259.
- **M.Chakchouk, E.puech-costes, J.N.Foussard, H.Debellefontaine** ; Wet air oxidation of organic pollutants using molecular oxygen; determination of the operating parameters for the optimum promoting effect of hydrogen peroxide and ferrous salts , *Revue des sciences de l'eau* 7 (1994) ,405-425.
- **Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele Marotta**; Advanced oxidation processes(AOP) for water purification and recovery; *Catalysis Today*: 53 (1999), 51-59.
- **P.canizares, J.Lobato, R.Paz, M.A. Saez C.Roddigo**; Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater; *Chemosphere*: 67 (2007), 832-838.
- **F.J.Benitez, J.Beltran-Heredia, J.Torrregrosa, L.J.Acero** ; Treatment of wastewater from olive oil mills by UV radiation and by combined ozone-UV radiation ; *Toxicological and environmental Chemistry*: 61 (1996),173-185.
- **A.Giannes, E.Diamadopoulos, M.Ninolakis** ; Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode; In *Vegelpohl A(ED)*; Third international conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment; CUTEC Publication Goslar (2003) ,147-152.
- **N.Adhoum, L.Monser** ; Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chem, Eng, Process* 43,1281-1287,(2004)
- **Yaakoubi, A. Chahlaoui1, M. Rahmani, M.Elyachioui, Y.Oulhote** ; Effet de l'épandage des margines sur la microflore du sol ; *Agro solutions*, 20 (2009), 1.

- **L.DiGiovacchino,C.Basti,N.costantini,,Surrucchio,M.Ferrante,D.Lombardi** ;Effets de l'épandage des eaux de végétation des olives sur des sols complantés de maïs et de vigne ;Science et technique ; Olive :91 (2002), 37-43 .
- **R.Briante, M.Patum ,F.Fabbraio, R. Nuccu** ; Production of highly purified hydroxytyrosol from *Olea Europaea* leaf extract biotransformed by hyperthermophilic-glycosidase,Journal of Bitechology :111 (2004), 67-77.
- **E.Turano, S.Curcio, M.G.De Paola, V.Calabro, G.Iorio** ; An inegrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater ; Journal of Membrane Science 209 (2002), 519-531.
- **E.Zawlotzki Guivarch** ; Traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse de doctorat. Université de Marne-LA-Vallé (2004).
- **F.j.Rivas, Beltran F.j.Gileno O., Frades J.**, Treatment of oil mill wastewater by Fenton's reagent. J.Agric. Food Chem : 49 (2001), 1873-1880.



# Chapitre III

## L'Adsorption



## **I- Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui, une des techniques les plus importantes. C'est une technique très efficace et très facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certaines substances toxiques (polluants organiques et inorganiques), et elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification des eaux dans différents domaines industriels : pétrolières, pétrochimiques et chimiques, et plusieurs applications pharmaceutiques et environnementales, malgré les récents développements, et les nouvelles technologies modernes qui sont apparus dans le domaine de traitement des eaux usées.

## **II- Définitions**

### **II-1- L'adsorption**

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un fluide et un solide (Edeline., 1992).
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de gaz ou liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires (Robel., 1989).
- L'adsorption peut être aussi définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve (Jelly et al., 1997).



- L'adsorption à l'interface soluté /solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, fixent à la surface d'une solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat (N.Barka., 2008).

## II-2- L'adsorbant

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénères et utilisés de nouveau ;
- Prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développée et à leur surface spécifique.

### - Porosité

La classification des pores adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure Appliquée (UICPA), est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies (figure III.1) :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif, ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (N.J.Krou., 2010) Les mésopores et les macropores constituent les voies de passage vers les micropores.



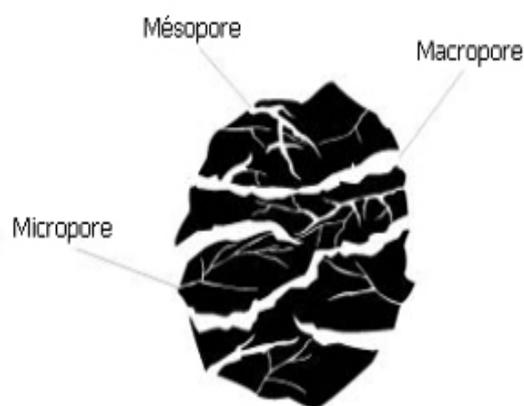


Figure III.1 : Représentation schématique des différents types de pores (N.J.Krou ,2010)

### III- Types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mise en jeu, on distingue deux types d'adsorption :

#### III-1- Adsorption chimique ou chimisorption

C'est un processus résultant d'une réaction avec formation de liens chimiques (liaisons covalentes ou ioniques) entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (R.Calvet.,1980). La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20et 200 Kcal/mol (M.A.Feroo-Garcia et al., 1998).



### III-2- Adsorption physique ou physisorption

C'est un processus qui se produit à basse température, mettant en jeu des forces non spécifiques, qui sont essentiellement, des forces électrostatiques de type dipôle, liaisons hydrogène ou Van Der Waals, pour la fixation des molécules de l'adsorbat, qui s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) (S.U.Khan.,1980). Ce processus est considéré comme réversible, il se produit sans modification significative des molécules adsorbées, et sans aucune altération chimique, d'où la chaleur d'adsorption est de l'ordre de 40 KJ/mol.

La comparaison entre ces deux types d'adsorption se fait en se basant sur plusieurs critères, regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Adamson et Bowden.,1978)**

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Types de liaison	Liaison chimique	Liaison de Van Der Waals
Température du processus	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât.	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	Destruction de l'individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée
Désorption	Difficile	Facile
Cinétique	Très lente	Rapide
Chaleur d'adsorption	Supérieur à 10 Kcal/mole	Inférieur à 10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Elevée	Faible
Type de formation	Formation en monocouche	Formation en multicouches et monocouches

### IV- Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se produit en quatre étapes :

**Etape 1** : L'adsorbât est diffusé de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

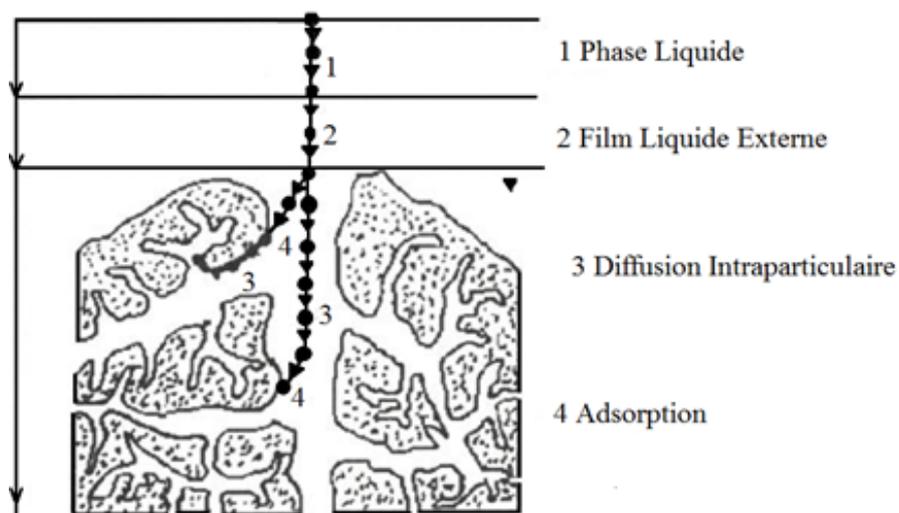
**Etape 2** : Le soluté est transféré à travers le film liquide vers la surface des grains (diffusion extra-granulaire de la matière).



**Etape 3** : La matière est transférée dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs (transfert intra-granulaire de la matière).

**Etape 4** : Lors du contact entre les molécules de la matière adsorbée et les sites actifs, elles s'adsorbent, et deviennent immobiles.

La figure III.2 représente ces différentes étapes, et les domaines d'existence des molécules d'un soluté (organique ou inorganique), lors de son adsorption sur un matériau solide microporeux.



**Figure III.2 : Domaine d'existence d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux (De Flora et Watterhahn., 1989)**

#### IV-1- Les isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de soluté dans un solvant donné, à une température constante. L'allure de la courbe isotherme varie, selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, car ces systèmes ne se comportent pas tous de la même manière. On distingue cinq types d'isothermes représentés par la figure III-3 :



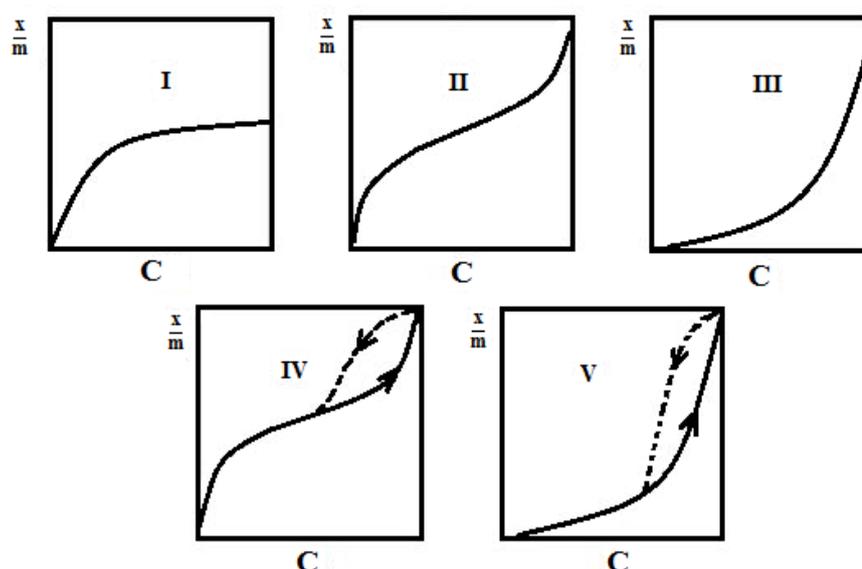


Figure III-3 : Les cinq types d'isotherme d'adsorption (Chitour., 2004)

- **Isotherme de type I**

On rencontre ce type d'isotherme lorsqu'il se produit une chimisorption d'une seule couche de l'adsorbât sur un solide. Généralement, on l'obtient dans le cas des adsorbants microporeux, avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

- **Isotherme de type II**

Selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (BET), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono-moléculaire, ensuite, il y'a formation d'une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie jusqu'à condensation capillaire. Ce type d'isotherme est le plus fréquent.

- **Isotherme de type III**

La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (quantité du soluté). Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. Généralement, les isothermes de types II et III sont observés dans le cas des adsorbants ayant des distributions larges des tailles des pores. Pour les trois



types d'isotherme précédents, l'adsorption est généralement réversible, et la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

- **Isotherme de type IV**

Ce type d'isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

- **Isotherme de type V**

Dans ce type, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie. Cela traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. Les types IV et V présentent une boucle d'hystérésis caractéristique des méso-pores (condensation capillaire) et un plateau de saturation (remplissage complet des mésopores) (Chitour., 2004).

## **V- Modélisation des isothermes d'adsorption**

Pour l'étude du phénomène d'adsorption, plusieurs lois ont été proposées, et de nombreux modèles ont été développés pour la caractérisation des processus impliqués. La mesure des isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase absorbante, est l'approche la plus fréquemment employée. Parmi les modèles d'isotherme les plus répandus, on cite :

### **V-1- Isotherme de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich est considérée comme le modèle le plus communément utilisée. Il s'applique à plusieurs cas, notamment, le cas de l'adsorption multicouche, sur la surface, avec une possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Freundlich est généralement donnée par l'équation suivante (Freundlich., 1926,1906) :



$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{III.1}$$

Avec :

- $q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;
- $C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L) ;
- $K_f$  : capacité d'adsorption (L/g) ;
- $n$  : intensité d'adsorption ;

### V-2- Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est considérée comme le second modèle le plus communément utilisé (Langmuir., 1916). Il est défini par une capacité d'adsorption liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. Ce type d'isotherme est basé sur les hypothèses initiales qui sont :

- la capacité maximale d'adsorption du solide adsorbant ( $q_m$ ) est limitée ;
- tous les sites actifs sont identiques, et l'activité de chaque site actif donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents (énergie d'adsorption constante) ;
- chaque site actif peut adsorber une seule molécule de soluté, ce qui donne une adsorption monocouche.

L'importance de l'isotherme de Langmuir consiste à la possibilité de l'appliquer théoriquement à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = q_{max} * \frac{b.C_e}{1+b.C_e} \quad \text{III.2}$$

Avec :

- $q_{max}$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;
- $b$  : constante d'équilibre (L/mg) ;



### V-3- Isotherme d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

Le point de départ est la généralisation des hypothèses admises pour le modèle B.E.T. en multicouches et dont les principales sont les suivantes :

- L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, dont on ne connaît pas la nature physique. On considère que chaque centre d'adsorption peut fixer seulement une molécule de gaz et on suppose de plus, que la surface ne contient qu'une seule sorte déterminée de centres d'adsorption caractérisée par une chaleur d'adsorption uniforme. Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement.
- Il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées, c'est à dire que la solidité du lien d'une molécule donnée avec un centre donné n'est conditionnée que par la nature de la molécule, et de la nature du centre, et ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les centres voisins.

L'isotherme de B.E.T a peu d'application, surtout en phase aqueuse, comparativement à celles plus utilisables de Langmuir et de Freundlich (Seljko et Dekker., 1985).

### V-4- Isotherme d'adsorption de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison (Temkin et Pyzhev, 1940 ; Kim Y et al, 2004 ; Aharoni et Ungarish, 1977). L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante (Temkin et Pyzhev., 1940) :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad \text{III.3}$$

Avec :

- $q_e$  : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g) ;
- $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;



- **R**: constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K) ;
- **T** : température absolue (K) ;
- **b<sub>T</sub>** : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg) ;
- **K<sub>T</sub>** : constante d'équilibre (L/mg) ;

## VI- Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les modèles cinétiques les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide sont :

### VI-1- Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (R.Calvet., 2003).

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren (S.J.Allen.,1989).La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{III.4}$$

Avec :

- **q<sub>e</sub>** et **q<sub>t</sub>** représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  ;
- **K<sub>1</sub>** est la constante de vitesse d'adsorption (mn<sup>-1</sup>).

L'intégration de l'équation III.4 pour les conditions aux limites ( $q_t = 0$  à  $t = 0$ ,  $q_t = q_t$  à  $t = t$ ), nous donne la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\log(q_e - q_t) = q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{III.5}$$



**VI-2- Modèle du pseudo-second ordre**

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (G.Ho et Makay., 1998).

Ce modèle du pseudo ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{III.6}$$

Avec :

- $q_e$  et  $q_t$  : représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps Respectivement ;
- $K_2$  : est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn) ;

L'intégration de l'équation III.6 pour les conditions aux limites ( $q_t = 0$  à  $t = 0$ ,  $q_t = q_t$  à  $t = t$ ), nous donne la forme intégrée suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{III.7}$$

**VI-3- Modèle d'Elovich**

Ce modèle cinétique peut être exprimé par (L.Lva.,J .Hea., 2006) :

$$\frac{dq_t}{dt} q_t = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad \text{III.8}$$

Où:

$\alpha$  : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) ; et  $\beta$  : la constante de désorption (g/mg) ;

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que  $\alpha \beta t \gg 1$  et que  $q_t = 0$  à  $t = 0$ , donc on obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{III.9}$$

On trace  $q_t = f(\ln t)$  on peut déterminer les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$ .



**VI-4- Modèle de la diffusion intraparticule**

Le modèle de la diffusion intraparticule est proposé par Weber et Morris (F-C.Wu et al., 2001). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi des pores, par adsorption. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_{t=k_i} = t^{1/2} + c \quad \text{III.10}$$

Ou :

- $K_{int}$  : La concentration de la diffusion intra particule en (mg/g.min) ;
- La constante  $K_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

**VII- Paramètres thermodynamique d'adsorption**

D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs (J.Romero -González et al., 2006):

$$\Delta G^{\circ}_{abs} = \Delta H^{\circ}_{ABS} - T\Delta S^{\circ}_{ABS} \quad \text{III.11}$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H^{\circ}$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique ( $\Delta S^{\circ}$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

La relation thermodynamique (III.11) associé à la relation de Vant'Hoff (III.12) nous permet d'aboutir à l'équation III.13:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_d \quad \text{III.12}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \frac{1}{T} \quad \text{III.13}$$



Avec :

- $K_d$  : constante de distribution d'adsorption ;
- $R$  : constante des gaz parfaits (8.314 J/mole.K) ;
- $T$  : température (K).

### **VIII- Facteurs influençant l'équilibre l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants :

#### **VIII-1- Le pH initial**

Le pH du milieu est un facteur influençant à la fois sur, la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Pour cela, il est considéré comme l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorptions. Dans les plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides (W.J.Masschelein., 1996).

#### **VIII-2- La surface spécifique de l'adsorbant**

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption (F.Edeline., 1998). Cette surface dépend de la taille des particules du solide (adsorbant). Plus la surfaces est grande, plus on aura une meilleure adsorption ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de tyrosine sur charbon actif (F.Bouchemel., 2007). La porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (R.Ubago-perez et al., 1998). La porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (R.Ubago-perez et al., 1998).



### **VIII-3- La température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbants. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature, qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques :

- Pour une réaction exothermique, l'augmentation de la température entraîne une diminution du rendement d'adsorption.

- Pour une réaction endothermique, le rendement se favorise par une augmentation de la température.

### **VIII-4- Le temps de contact**

La vitesse d'adsorption est généralement rapide au début du processus, et elle devient ensuite plus lente, puisque le taux maximal de l'adsorption est généralement atteint après un court temps du contact entre l'adsorbant et l'adsorbat (G.Blázquez et al., 2001).

### **VIII-5- La polarité**

Pour qu'il ait une bonne adsorption, il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires. Donc, Il faut que l'adsorbant et l'adsorbât soient de polarité voisines.

### **VIII-6- La masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé (Q.Riaz et al., 2002).



**VIII-7- La concentration initiale de l'adsorbat**

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.



## **IX- Références**

- **I.Y.R.Adamson, D. H.Bowden** ; The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration : A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad Inv*: 30 (1978), 35-42.
- **C.Aharoni, M.Ungarish** ; Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. *Journal of the Chemical Society—Faraday Transactions*: 73 (1977), 456–464.
- **G.Blàzquez , M.A. Martín-Lara, G.Tenorio, M.Calero** ; Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*: 168 (2011), 170–177.
- **C.E.Chitour** ; Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2, O.P.U Alger.(2004).
- **F.EDELINEL** ; épuration physico-chimique des eaux ; (Théorie et technologie, 4ème Edition. CEBEDOC. SPRI) Liège, (1998).
- **.F.Edeline** ; l'épuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie. Edition Cebedoc Lavoisier. (1992).
- **H.M.F.Freundlich**; *Colloid and Capillary Chemistry*; Methuen, London, UK. (1926).
- **H.M.F.Freundlich**; Over the adsorption in solution; *Journal of Physical Chemistry*: 57 (1906), 385–470.
- **G.HO.YS.McKay**; Pseudo second order model for sorption process, *Biochemie*: 34 (1999), 451-465.
- **S.U.Khan**; *Fundamental aspects of pollution control and environmental science*. Elsevier, New York. (1980).
- **R,Calvet** ; Pore, les propriétés et fonctions- tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces ,Edition France Agricola ,(2003) .
- **Y.Kim, C.Kim, I.Choi, S.Rengraj, Yi J**; Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environ. Sci. Technol*: 38 (2004), 924–931.
- **I.Langmuir**; The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*: 38 (1916), 2221–2295.
- **R.Calvet, M.Terce J.C** ; an overview ,*ann. Agron* : 31 (1980), 385-427.
- **M.A.Ferro-Garcia, J.Rivera-Ultrilla, I.Bantista-Teled, A.C.Moreno-castilla** ; *Langmuir* 14 (1998),1880-1886.

- **N.J.Krou** ; Etude expérimentale et modélisations séquentiel AD-OX d'élimination des polluants organiques ; thèse de doctorat ; Université de Toulouse (2010).
- **A.DAMSON, A.W.Physical**; Chemistry of surfaces, 2nd et ,inter science : New York,(1960)..
- **J. Romero-González, J.R. Peralta-Videa, E. Rodríguez, M. Delgado, J.L. Gardea- Torresdey** ; Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. Bioresour. Technol: 97 (2006) , 178–182 .
- **F. L. Slejko, M. Dekker**; Adsorption technologies: a step by step approach to process evaluation and application (1985), 37, Ed. M.Dekker, New York.
- **M.I.Temkin., V.Pyzhev**; Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts; Acta Physicochim, URSS:12 (1940), 327–356.
- **F.Bouchemal, S.Achour** ; Essais d'adsorption de la Tyrosine sur le charbon actif en poudre et grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface .Laryss ; Journal :6 (2007),81-89.
- **R. UBAGO-PEREZ, F. CARRASCO-Marin, D.FAIREN-JIMENEZ. ,MORENO-CASTILLA**; Granuler Cand monolithic actived carbons from KOH- activation of olive stones .Microporous and Mesopours Materials: vol92 (2006) ,64-70
- **Q.Riaz, R.Abdul Hammed.A**; study of adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions; J Chem :26 (2002),357-361.
- **W.J.MASSCHELEIN**; Processus unitaires du traitement de l'eau de l'eau potable .Ed. CEBEDOC Sprl. Liège.
- **L.Robel** ; Opération unitaire (adsorption) ; Technique d'ingénieur 1989, J2.J2730.
- **M.Jelly, Lurgi** ; Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération ; Information chimique : 166 (1997).
- **N.Brka** ; l'élimination des colorants de synthèse par l'adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté ; thèse doctorat. Faculté des sciences Agadir (2008).
- **S.J.ALLEN, G. Mckay, K.Y.H. KHANDER**; Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. J.Chemical Technology and Biotechnol: 45 (1989), 291-302.
- **L.Lva, J.Hea, D.G.Min Wei, Evansa, Yue Duana**; Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. Water Research: 40 (2006), 735-743.

- **F-C. WU, R-L TSENG, R-S. JUANG;** kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay; *Environmental Technology*: 23 (2001), 721-729.

A decorative scroll graphic with a black outline and rounded corners. The scroll is unrolled in the middle, revealing the title text. The top-right and bottom-left corners of the scroll are curled up, and the top-left and bottom-right corners are also curled up, creating a symmetrical scroll effect.

# Chapitre IV Procédé de Fenton



## I- Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA), pour le traitement des eaux et des effluents industriels, mettent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles. Ces radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes : les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ), les procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$  ;  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), les procédés d'oxydation sono-chimique et les procédés d'oxydation électrochimique ([Journal of water., 2009](#)). Le Fenton est l'un des POA le plus puissant pour le traitement des rejets chargés en matières organiques.

## II- Historique de réactif de Fenton

En avril 1876, Fenton a observé la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et du fer ferreux en faible concentrations. Il a noté, par ailleurs, que l'ajout du fer ferrique à la place du fer ferreux ne conduit à aucun composé coloré. Cette coloration était due à un complexe entre le fer(III) et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle (1894), H.J.H Fenton a déduit que de fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par peroxyde d'hydrogène. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux nommé '**Réactif de Fenton RF**' était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment, des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides ([E.Zawlotzki Guivarch, 2004](#)). L'application de RF pour détruire les toxiques organiques n'a pas été utilisée quand 1960 ([E.,Neyens et J.Baeyens., 2003](#)).



### III- Généralités sur de réactif de Fenton

De nos jours, le réactif de fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et le sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles  $\text{HO}^*$  en milieu acide et en conditions ambiantes.

(P Bautista et al., 2007 ; V Flotron , 2004).

Ce réactif permet d'élimination ou dégrader une grande variété de contaminants en solution en solution aqueuse soit seule ou combiné à d'autres procédés, tel que :

- ✓ Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement un biologique combiné à la coagulation (S Chen et al., 2007).
- ✓ Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industrie de textiles (I.Arslan Alaton et Teksoy., 2007), pharmaceutique (comme un prétraitement) (San Sebastian Martinez et al., 2003).
- ✓ Traitement des eaux usées de traitement de surface (Kurt et al., 2006).
- ✓ Traitement des lixiviats de décharge (Zhang et al., 2006).
- ✓ Oxydation du phénol (Carriazo et al., 2005).
- ✓ Oxydation des eaux usées d'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc (V Flotron., 2004).
- ✓ La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols (V Flotron, 2004).

En plus de dégradation des radicaux  $\text{HO}^*$  ; les avantages majeurs du RF sont :

- Les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer, sont non toxique et disponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'utilisateur et l'environnement.
- Ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entrainer la catalyse.
- Les réactifs sont faciles à manipuler.
- ne nécessite pas un matériel spécifique.
- Le processus est technologiquement simple (S.Chen et al., 2007).



Les seuls inconvénients sont : la nécessité d'ajuster le pH entre 2 et 4, ce qui beaucoup d'acide (S.Chen et al., 2007) et la production d'un rejet qui contient de fer (Badawy et al., 2006) et la nécessité de la récupérer ou l'éliminer, ce qui augmente le cout opérationnel. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène.

#### IV- Le choix des conditions de mise en œuvre du système Fenton

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres : les concentrations initiales des réactifs et de la matière organique ( $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$ ,  $MO$ ), le pH, la température (V.Flotron., 2004), le temps réactionnel (Reference Library), la présence d'oxygène moléculaire dissous et la quantité de composés inorganique dans le milieu ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ) (V.Flotron., 2004). La vitesse de la réaction limitée par la vitesse de génération des  $OH^\circ$  et d'un degré moins selon la spécifier de l'eau usée à traité (Référence Library).

##### IV-1- Le choix du pH

La forte sensibilité de décomposition de peroxyde d'hydrogène au pH déjà a été signalé en absence de composés organique. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu très acide pour limiter la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants (V.Flotron., 2004).

##### IV-2- Le choix des concentrations des réactifs

Il est dans l'alittérature que le rapport  $H_2O_2/Fe^{2+}$  est un facteur clé pour améliorer le traitement. ces deux réactifs réagissant avec les radicaux  $OH^\circ$  et peuvent inhiber les réactions d'oxydation, si l'un des deux n'est pas à sa dose optimale (Gulkaya et al., 2006). Il a confirmé que le rapport optimal est celui qui assure d'atteindre le maximum de dégradation sans que les deux réagissent avec les radicaux  $OH^\circ$  (Gulkaya et al., 2006).



**IV-3-Le temps de réaction**

Le temps nécessaire pour que la réaction de Fenton soit complète, dépend de différentes variables citées avant, et surtout la dose de  $\text{Fe}^{2+}$  (V.Flotron., 2004).

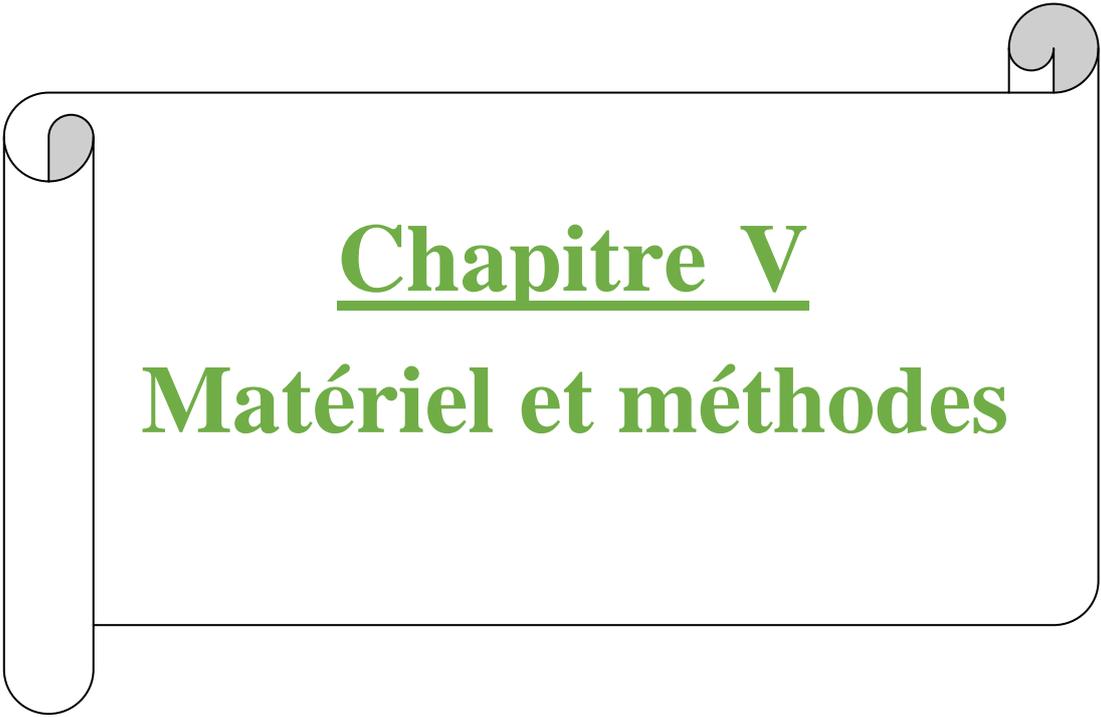


## V- Références

- **Revue des scientifique de l'eau**, journal of water : 22, 4 (2009), 535-564 (procédées d'oxydations avancé dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Applications a la dégradation des polluants réfractaires).
- **E. Zawlotzki Guivarch** ; Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro- Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Université de Marne-la-Vallée (2004).
- **E.Neyens, J.Baeyens** ; A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique; Journal of Hazardous Materials: B98 (2003), 33-50.
- **P.Boutista, A.F.Mohesano , M.A.Gilarranz** ; Applications of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. journal of Hazardous Materials: 134 (2007),128-134.
- **V.Flotron** ; La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : Application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et boues résiduaires ; Institut national agronomique Paris-Grignon. Ecole doctorale Abies (2004).
- **S.Chen, D.Sun, J.S.Chung**; Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment; Journal of Hazardous Materials : 144 (2007),.577-784.
- **J.Carrizazo, EGuélou, J.Barrault, J.M.Tatiboue, R.Molina , S.Moreno** ; Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by clays containing Al-Ce-Fe; Water Research: 39 (2005),3891-3899.
- **I.Arslan, Alaton, S.Teksoy** ; Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent : Process optimization, reaction Kinetics and effects on acute toxicity ; Dyes and Pigments :73 (2007),31-39.
- **M.I.Badawy , M.Y.Ghaly , T.A.Gad-allah** ; Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. Desalination:194 (2006), 66-175.
- **N.San Sebastian Martinez, J. Fguls Fernàndez, X.Font Segura, A. Sànchez Ferrer** ; pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent , Journal of Hazardous Materials: B101 (2003), 315-322.

- **H.Zhang, H.J.Choi, C.P.Huang;** Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. Journal of hazardous materials: B136 (2006), 618-623.
- **U.Kurt, Y.Avsar, M.T.Gonullu;** Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types; Chemosphère: 43 (2006), 107-116.
- **S.Khoufi, F.Aloui, S.Sayadi;** treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. water Research: 40 2007-2016. (2006).
- **I.Gulkaya, G.A.Surucu, F.B.Dilek;** Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. Journal of materials: B136 (2006), 763-769.
- **Reference library;** Peroxide applications. Industrial waste water.WWW.h2o2.com.

**Partie II**  
**Etude expérimentale**

A large, white scroll graphic with a black outline and grey circular accents at the top corners, serving as a background for the chapter title.

# Chapitre V

## Matériel et méthodes



## **I- Introduction**

Ce chapitre est consacré à la représentation du matériel et méthodes utilisées dans notre partie expérimentale. L'étude expérimentale de notre travail a été réalisée dans le laboratoire de chimie appliquée de l'université de Bouira.

## **II- Le matériel**

### **II-1- L'effluent d'huilerie d'olive « margines »**

La margine ayant fait l'objet de cette étude provient de la trituration des olives de variété CHEMLAL récoltée au cours de la saison oléicole 2014-2015. La margine a été collectée du bassin de séparation liquide-huile d'une huilerie d'olive industrielle fonctionnant avec un système continu à trois phases, situé dans la région de HACHIMIA (19 km de la wilaya de BOUIRA). La margine collectée a été conservée à 0°C avant son utilisation.

La margine a été caractérisée dans le but de la savoir sa composition. Et pour les expériences d'adsorption et de combinaison adsorption/Fenton, les échantillons de la margine utilisés ont subi un prétraitement de filtration et de centrifugation.

### **II-2- Adsorbants**

Les adsorbants utilisés pour la rétention de la matière organique présente dans la margine sont : les fibres de bois d'olivier naturel, et un charbon non activé.

#### **II-2-1- Déchets de bois naturel**

Le déchet de bois, collecté du terrain d'oliviers pendant la période de récolte, est constitué de branches de bois d'olivier coupées et jetées sur la terre. Le diamètre de ces



branches est entre 1 et 4 cm. Le bois a été ramassé d'une terre agricole (contenant les arbres d'olivier) située à GORA, commune de HACHIMIA à 19km de la wilaya de BOUIRA. Cette terre a une surface égale à 1,25 Hectare, contenant 122 arbres d'olivier de même âge (59ans). Ce déchet de bois présente en moyenne 5,4kg par arbre d'olivier.

Pour les expériences d'adsorptions, les branches d'oliviers ont été coupées, puis broyées et tamisées pour sélectionner la classe de granulométrie entre 0,5 et 0,63 mm. Cette fraction a été lavée avec de l'eau distillée dans le but d'éliminer les impuretés et la couleur brune due au bois. Une fois que les eaux de lavage deviennent incolores, les fibres ont été séchées dans une étuve ventilée à 105°C pendant 48 h.



Figure V-1 : Les fibres de bois naturel

### II-2-2- Le charbon non activé

Le charbon non activé a été préparé à partir du même déchet. Des fibres de bois de la même granulométrie sélectionnée auparavant ont été carbonisées à deux températures différentes : 300 et 400°C pendant 30 min. La carbonisation a été réalisée dans four à moufle. Après refroidissement, les charbons ont été lavés avec de l'eau distillée, puis séchés dans l'étuve pendant 48 h.





Figure V-2 : Bois carbonisé 400 °C

### III- Méthodes

#### III-1- Le prétraitement des margines

Afin d'éliminer les matières en suspension et matières grasses, les margines ont subi les opérations de prétraitements suivants :

- ❖ **Décantation** à l'aide d'une ampoule à décanter ;
- ❖ **Filtration** à l'aide d'un filtre ;
- ❖ **Centrifugation** 4500trs/min pendant 30min à l'aide d'une centrifugeuse.

#### III-2- La caractérisation des margines

Parmi les techniques utilisées pour caractériser les margines, nous pouvons citer :

##### III-2-1- Les matières décantables (Rodier., 1996)

La quantité des matières décantables est déterminée par volumétrie. Un volume de 500 ml de margine brute est versé dans un cône maintenu vertical. On effectue une première lecture après 1 h de sédimentation et une deuxième lecture après 2h. Le volume



noté correspond à la quantité des matières décantables, exprimée en en millilitres par 500ml de margine (V/V).

### III-2-2- Les matières flottantes (Rodier., 1996)

Lors de la détermination des matières décantables, on peut aussi déterminer la quantité des matières flottantes. Après 2h de décantation, on prend le volume des matières qui flottent sur la surface de la margine. Les résultats sont exprimés en millilitres de matières flottantes par 500ml de margine (V/V).

### III-2-3- Détermination des matières en suspension MES (norme NFT9-105-2) (Rejesek., 2003)

La séparation de MES se fait par centrifugation. La margine décantée est centrifugé à grand vitesse (4500trs/mn) pendant 20mn

Les deux volumes de 50ml de margine, l'une est brute et autre filtrée sont centrifugés. Les culots déposés au fond du pot de la centrifugeuse sont transvasés dans des capsules en porcelaine probablement séchée à 105°C et pesée ( $M_1$ ). On rince les pots de centrifugation avec l'eau distillée et on recueille les eaux d'entraînement dans les capsules, ensuite on les sèche à une température de 105°C ± 2°C, après élimination totale de l'eau on laisse les capsule se refroidies dans un dessiccateur et on pèse de nouveau, on recollée les opérations de séchage, de refroidissement de de pesée jusqu'à ce sue la différence entre deux pesées successives ne dépasse pas 0,5 mg( $M_2$ ).

La teneur en MES est calculée à partir de la formule suivante :

$$[\text{MES}](\text{mg}/\text{l}) = \frac{M_2 - M_1}{V_E} * 1000$$



#### III-2-4- Détermination de pH (norme NFT 90-017) (Rejeseck., 2003)

La mesure de pH est faite pour trois échantillons de margine non diluée : brute, . Après l'étalonnage du pH-mètre (Jenway 3510). On plonge l'électrode de mesure dans un bécher contenant un volume de 20 à 30 ml de margine et on note le pH.

#### III-2-5- La conductivité (norme NFT 90-111) (Rejeseck., 2003)

La conductivité électrique est mesurée pour deux échantillons de margine : filtrée (sans dilution), Après le rinçage de la sonde du conductimètre (Cond 1970i), on le plonge dans un bécher contenant 20 à 30 ml de margine à analyser, en prenant soin à ce que les électrodes soient complètement immergées.

On agite la margine afin que la concentration ionique entre les électrodes soit identique à celle du liquide ambiant et aussi pour éliminer les bulles d'air des électrodes, on lit la valeur de conductivité en prenant compte de la température de mesure.

#### III-2-6- La turbidité (Rodier., 1996)

Pour la mesure de la turbidité, on utilise un turbidimètre (HANNA instruments). Pour chaque échantillon de margine centrifugée (sans faire une dilution), on rince la cuve de mesure avec de l'échantillon à analyser, avant de remplir, avant la mesure on étalonne l'appareil avec de l'eau distillée

#### III-2-7- Détermination de la matière minérale et matière volatile (Rodier., 1996)

Pour la détermination des matières minérales et volatiles, la margine est centrifugée à grande vitesse comme pour le cas de MES. Après récupération du culot est le séchage à 105°C, le culot est calciné à 525°C pendant 2h. Après refroidissement dans un dessiccateur, on pèse les capsules jusqu'à une masse constante ( $M_3$ ) ( $M_1$  c'est la masse de capsule vide).



La teneur en matières minérales en suspension est sous la forme suivante :

$$[MMS](mg/l) = \frac{M_3 - M_1}{VE} * 1000$$

La différence entre les concentrations de MES et MMS est considérée comme matières volatiles en suspension MVS :

$$[MVS](mg/l) = [MES] - [MMS]$$

### III-2-8- Détermination de la Demande Chimique en Oxygène DCO (norme NFT 90-101) (Rejesek., 2003)

Cette mesure comprend deux étapes :

- 1- Etape d'oxydation chimique des matières réductrices contenues dans l'eau, par excès de dichromate de potassium ( $K_2 Cr_2 O_7$ ), en milieu sulfurique ( $H_2 SO_4$ ) et en présence de sulfate d'argent ( $Ag_2 SO_4$ ) et de sulfate de mercure ( $Hg SO_4$ ), à ébullition et reflux pendant 2h dans un tube muni d'un réfrigérant.
- 2- Etapes de dosage de l'excès de dichromate de potassium par sel de Mohr après minéralisation en présence de ferroïne, indicateur redox. La DCO correspond à la quantité de dioxygène, provenant de la réduction de dichromate nécessaire pour oxyder les matières oxydables.

Cette mesure est faite pour deux échantillons de margine ; l'une après filtration et l'autre après centrifugation. Pour chaque échantillon, on prélève 0,05ml, et on complète le volume jusqu'à 10 ml avec de l'eau distillée, ce qui correspond à un facteur de dilution de 200. On transfère les échantillons dans les tubes du DCO-mètre (**NELP scientifica**) et dans chaque tube, on introduit 5ml de dichromate de potassium qui contient 0,4g de sulfate mercurique. On ajoute quelques granules régulateurs d'ébullition. Après agitation, on ajoute lentement et avec précaution 15ml d'acide de sulfate d'argent en agitant soigneusement les tubes et en refroidissant sous un courant d'eau froid. On porte à ébullition pendant 2h dans un bloc chauffant.

On laisse refroidir, et on complète à 75ml avec l'eau distillée. Après refroidissement à température ambiante de 1 à 2gouttes de ferroïne (virage bleu-vert à brun-rouge). On note le volume  $V_E$ . On réalise également un essai à blanc en remplaçant les 10ml de la prise



d'essai par de l'eau distillée. Le volume  $V_T$  correspond au volume nécessaire pour réduire la totalité de dichromate dans l'échantillon d'essai à blanc

La demande chimique en oxygène DCO est donnée par la formule suivante :

$$DCO(mg\ d'O_2) = \frac{8000 * C\ fe(Vt - VE)}{E}$$



Figure V-3 : Un DCO-mètre

### III-2-9- Détermination de la Demande biochimique en oxygène $DBO_5$ (Rodier., 1996)

La mesure de la  $DBO_5$  est faite par une méthode respire-métrique, en utilisant un DBO-mètre de type **OxiTop IS 6**. Cette mesure a été faite à la station d'épuration des eaux usées de Bouira.

On prélève un volume de 2,5 ml de margine (filtrée et centrifugée), et on dilue 100fois avec de l'eau distillée. Au début, on corrige le pH de chaque échantillon dans un intervalle de 6,5 et 7,5 par l'ajout de NaOH, On introduit chaque échantillon dans une bouteille de  $DBO_5$ -mètre. Après ça on règle la charge des bouchons à 250mg d' $O_2$ /l correspondante au volume introduit (250ml).

La dépression due à la consommation d'oxygène et l'adsorption du gaz carbonique par la potasse est mesurée à l'aide du manomètre à mercure.



Les valeurs de DBO<sub>5</sub>, sont exprimées comme suite :

$$\text{DBO}_5 \text{ (mg d'O}_2\text{/l)} = \text{Valeurs lues} * \text{facteur dilution}$$



Figure V-4 : Un DBO-mètre

### III-3- Caractérisation de l'adsorbant naturel

#### III-3-1- Taux d'humidité (norme CEN 14774)

Protocole de mesure du taux d'humidité est le suivant :

- 1) peser le récipient de l'étuve vide, en grammes ( $m_1$ ) ;
- 2) remplir le récipient de 300 à 500 g de bois déchiqueté (fraîchement prélevé), peser l'ensemble, en grammes, avant dessiccation ( $m_2$ ) ;
- 4) placer l'échantillon de bois à l'étuve, durant 24 heures, à une température de  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  ;
- 5) repeser l'ensemble, en grammes, après dessiccation ( $m_3$ ) ;
- 6) calculer le taux d'humidité sur brut du bois selon la formule suivante :

$$\text{Hb \%} = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} * 100$$



### III-3-2- La teneur en cendres (Norme TAPPI T 211 CM-86)

La teneur en cendre représente la fraction minérale de bois, cette teneur obtenue comme suite :

- ✓ Peser une capsule en porcelaine  $M_1$  et laissé sécher à l'étuve à 105 C°.
- ✓ peser 1 g de bois 0,4 -0,5 mm dans la capsule en porcelaine est peser leur masse  $M_2$  et le mettre dans le four à moufle à 600C° pendant 4 h.
- ✓ après calcination complète, retirer la capsule contenant les cendres et porter l'ensemble dans un dessiccateur.
- ✓ après refroidissement, peser la masse finale de l'ensemble  $M_3$ , et le taux de cendres est calculé comme suis :

$$\%Tc = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} * 100$$

### III-3-3- Taux de matières volatiles

Le taux de matières volatile représente la fraction minérale de bois, cette teneur obtenue comme suite :

- ✓ Laver les petits creusets avec couvercle est pesé l'ensemble ( $M_1$ ),
- ✓ En parallèle, mettre 1g( $M_0$ ) de bois de 0,4-0,5mm dans l'étuve à 105 C°, peser la nouvelle masse de temps en temps. Jusqu'à masse constante ( $M_2$ ),
- ✓ Verser la masse du bois dans le creuset, et laisser le dans l'étuve pour compléter le séchage, et peser de nouveau jusqu'à masse constante,
- ✓ Prendre la dernière peser et mettre les dans un dessiccateur,
- ✓ Mettre les creusets dans le four à 900°C pendant 10min, avec une vitesse de chauffe de 5C°/min.
- ✓ Prendre la masse finale  $M_3$ .

Le calcul du pourcentage de la matière volatile se fait par la formule suivante :

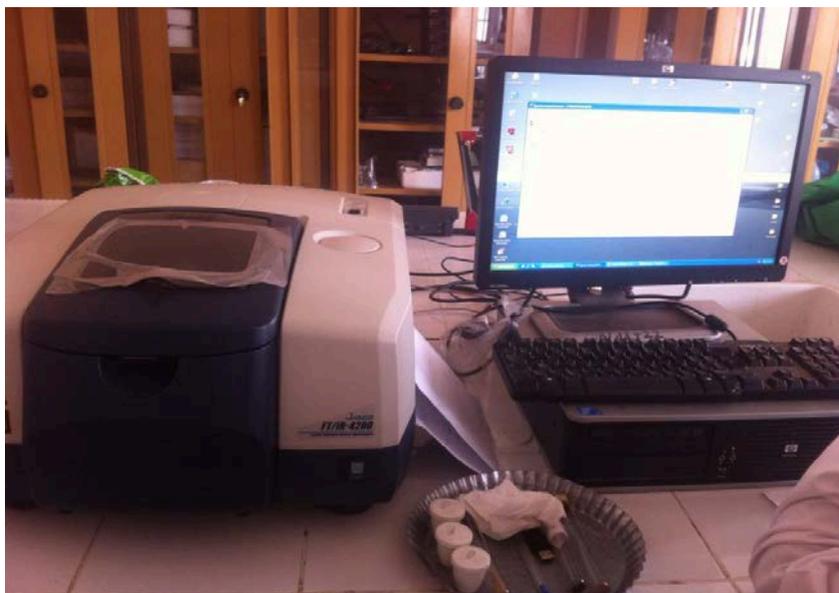
$$\%MV = [(M_2 - M_1) - (M_3 - M_1)] / M_0$$



#### III-3-4- Spectroscopie infra-rouge IR-TF

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces et répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leur propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite les atomes, lesquels subissent des vibrations selon divers modes qui sont : déformation, élongation symétriques ou non symétriques. Elle permettra de mettre en évidence la bande caractéristique des phénols observable à  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse des groupements fonctionnels des fibres de bois a été réalisée au laboratoire de chimie appliquée (université de BOUIRA), en utilisant un spectrophotomètre de marque POWER : 170VA Model : JASCO FT/IR-4200.



**Figure IV-5 : Spectrophotomètre infrarouge IR-TF**

#### III-3-5- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'observer la morphologie d'un matériau avec un grand facteur d'agrandissement et d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle la loupe à celle du microscope électronique en transmission. Cette analyse a été réalisée à l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.



### **III-4- L'étude expérimentale**

Notre étude expérimentale consiste à suivre la réduction de la matière organique présente dans les margines, en terme de DCO, par deux procédés :

- Adsorption : en utilisant deux types de supports solides, le premier est les fibres de bois d'oliviers bruts, et le deuxième c'est un charbon préparé à base du premier carbonisé à faibles température et sans activation.
- Procédés combinés : procédé Fenton/adsorption et adsorption/procédé Fenton dans le but de voir l'amélioration de taux de réduction de la matière organique par ces procédés combinés par rapport à l'adsorption toute seule. Dans cette partie d'étude, nous avons utilisé les fibres de bois bruts.

#### **III-4-1- Etude de l'adsorption seule**

Dans le but d'optimiser les conditions d'adsorption, l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée, comme : la concentration initiale de polluants (DCO initiale de marge), le temps de contact, la masse d'adsorbant et la température de carbonisation pour les charbons de bois. La marge utilisée pour toute l'étude a été centrifugée.

##### *a) Effet du temps de contact de l'adsorption*

Un volume (50 ml) de marge centrifugée diluée (1/10) est soumis sous agitation continue avec une masse de fibres de bois nature égale à 0,2 mg. Chaque 1 h, nous prélevons un volume de marge, puis nous le filtrons avant la mesure de la DCO.

##### *b) Effet de la concentration initiale de la marge*

Pour varier la concentration initiale de la marge, nous avons effectué des dilutions avec différents facteurs. L'expérience consiste à mettre dans un bécher un volume de 50mlde marge (avec ou sans dilution) avec une masse égale à 0,2 mg de fibres de bois. L'ensemble est soumis sous agitation pendant 3 h. Les facteurs de dilution étudiés sont 1/4, 1/10, 1/20, 1/50.



c) Effet de masse de fibres de bois

Pour étudier l'effet de la masse, 50ml de margine brut et mélangé avec une masse de fibres de bois (0,4, 0,8, 1 g). Le mélange est agité pendant 3h, et à la fin nous prélevons un volume de margine pour la mesure de la DCO.

d) Effet de la carbonisation à différentes température

Dans cette partie nous avons utilisé la margine brute sans dilution. Les expériences ont été réalisées à différentes masses (0,8 et 1g) pour chaque bois carbonisé à 300 et 400 °C. Le volume de la solution est 50 ml.

### III-4-2- Couplage Fenton/Adsorption et l'inverse

Dans la première partie du couplage, un volume de 50 ml de margine a été acidifié à pH=3 (ajustement de pH optimal pour l'oxydation), avec une solution d'acide sulfurique 0,1N qui le choix pour régulation du pH. Le catalyseur utilisé est  $Fe^{2+}$  sous la forme d'un sel de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . La réaction est déroulée pendant 3h. A la fin de l'expérience, le mélange de margine traitée avec Fenton est soumis sous ébullition pendant 10 min. Après refroidissement, nous avons ajusté le pH du mélange avec une solution de NaOH (0,1 N) jusqu'à une valeur entre 10 et 12, puis nous avons mesuré la DCO.

Le deuxième procédé consiste de l'ajout d'une masse d'adsorbant (naturel et carbonisé) (0.4 g) au mélange précédent on agite pendant 3 h. A la fin de l'expérience on prélève un volume pour déterminer la DCO (comme pour l'étude de l'adsorption décrite auparavant).

Pour le couplage inverse, nous avant procédé de la même manière, en commençant avec l'adsorption pendant 3 h, puis le procédé Fenton aussi pendant 3 h ébullition, ajustement du pH et mesure de la DCO.



L'évaluation du pourcentage d'élimination de la DCO (pour toute la partie expérimentale), nous avons utilisé la formule suivante :

$$\% \text{ d'élimination} = \frac{DCO_i - DCO_f}{DCO_i} \times 100$$

- Avec : -  $DCO_i$  (mg d'O<sub>2</sub>/l) : DCO initiale des margines avant le traitement ;
- $DCO_f$  (mg d'O<sub>2</sub>/l) : DCO finale des margines à la fin du traitement ;



## **IV- Références**

- **Rodier** ; Analyses de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de la mer 8<sup>e</sup> éditions, Dunod, France. (1996).
- **F.Rejeseck** ; Analyse\_des eaux : aspects réglementations et technique. Sciences et technique de l'environnement. Bordeaux : CRDP D'aquitaine. (2003).
- **Norme CEN 14774**, Les combustibles BOIS (FIBRA).
- **Norme TAPPI T 211 CM-86**, Les combustibles bois (FIBRA).



## Chapitre VI

### Résultats et interprétations



### I- Caractérisation des margines

Les margines utilisées dans cette étude sont constitués des eaux utilisées au cours du processus de trituration et les eaux de végétation. Elles ont une couleur brune-noire et une odeur de l'huile d'olive.

Les différentes caractéristiques physico-chimiques de ces effluents sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau VI-1 : Les caractéristiques physicochimiques des margines étudiées**

Les paramètres	Valeurs
<b>pH</b>	4,65
<b>MES (g/l)</b>	17,18 <sup>(a)</sup> ; 4,41 <sup>(b)</sup>
<b>Matières décantables (ml/l)</b>	2,85
<b>Matières flottantes sous forme d'huile d'olive (ml/l)</b>	11
<b>Turbidité (NTU)</b>	143 <sup>(c)</sup>
<b>Conductivité (mS/Cm)</b>	5,33 <sup>(b)</sup> à T=22,5 °C,
<b>Salinité</b>	2,80 à T=22,8 °C
<b>Matières volatiles (g/l)</b>	5,17
<b>Matières minérales (g/l)</b>	1,87
<b>DCO (g/L)</b>	138,24
<b>DBO<sub>5</sub> (g/L)</b>	32 <sup>(b)</sup>

- (a) Brute
- (b) Filtrée
- (c) Centrifugée



**Tableau VI-2 : Comparaison de la composition moyenne des margines laisser ça pour la partie expérimentale à titre comparatif**

Paramètre	Pompel (1974)	Fiestas (1981)	Steegmans (1992)	Hamadi (1993)	Andreozzi (1998)	Yahiaoui (2014)	Notre étude
pH		4,7	5,3	3-5,9	5,1	4,6	<b>4,65</b>
DCO (g/l)	195		108,6	40-220	121,8	130	<b>138,24</b>
DBO <sub>5</sub> (g/l)	38,44		41,3	23-100			<b>32</b>
Solides totaux (g/l)		1-3	19,2	1-20	102,5		
Solides organiques totaux (g/l)			16,7		81,6		
Matières grasses (g/l)			2,33	1-23	9,8	0,9	<b>11 (ml/l)</b>
Polyphénols (g/l)	17,5	3-8	0,002	5-80	6,2	1,2	
Acides organiques (g/l)		5-10	0,78	0,8-10	0,96		
Azote total %	0,81	0,3-0,6	0,6	0,3-1,2	0,96	0,05	

D'après les résultats du tableau VI-1 et VI-2, nous pouvons dire que :

- ❖ Ces margines ont une acidité élevée pH=4,6 ce qui provoque des effets négatifs sur le milieu naturel où elles sont déversées.
- ❖ L'acidité est due par à la présence des matières organiques, acides phénoliques et acides gras. Cette l'acidité peut augmenter avec l'augmentation de la durée du stockage, ou cours de laquelle la réaction d'auto-oxydation se manifeste.
- ❖ Les margines sont très riches en matières en suspension, leur teneur est de l'ordre de 17,18 g/l. Cette valeur est similaire à celles rapportées par d'autres auteurs dans le tableau VI-2.
- ❖ La teneur moyenne en matières organiques exprimée en DCO est de l'ordre de 138,24 g d'O<sub>2</sub>/l. Ceci montre la forte demande en oxygène pour l'oxydation complète des matières organiques contenues dans cet effluent. Cette teneur en DCO est très élevée par rapport à celle enregistrée dans d'autres types de rejets. En effet, la DCO ne dépasse pas 4,02 g d'O<sub>2</sub>/l dans les effluents d'abattoir qui sont considérés comme les principaux rejets à caractère organique dominant (Aissam *et al.*, 2001). Toutefois, notre valeur reste comparable à celles obtenues par plusieurs auteurs pour les margines issues du système de centrifugation.
- ❖ Les margines étudiées ont une conductivité électrique trop élevée de l'ordre de 5,33 mS/cm. Cette valeur reflète la teneur élevée en sels présents dans ces effluents. En effet, en plus de la richesse naturelle en sels minéraux, les olives sont conservées au



niveau des usines dans le sel commercial, ce qui confère aux margines une forte conductivité électrique.

- ❖ une charge importante de matières organiques comme tous les rejets liquides issus des activités agro-alimentaire. Cette charge est donnée par une DBO<sub>5</sub> de 32 g d'O<sub>2</sub>/L après filtration, qui caractérisé la pollution oxydable totale.

## II- Caractérisation des adsorbants

### II-1- Caractéristiques de fibres de bois d'olivier

Le tableau VI-3 représente quelques caractéristiques de bois d'olivier utilisé comme adsorbant dans notre étude.

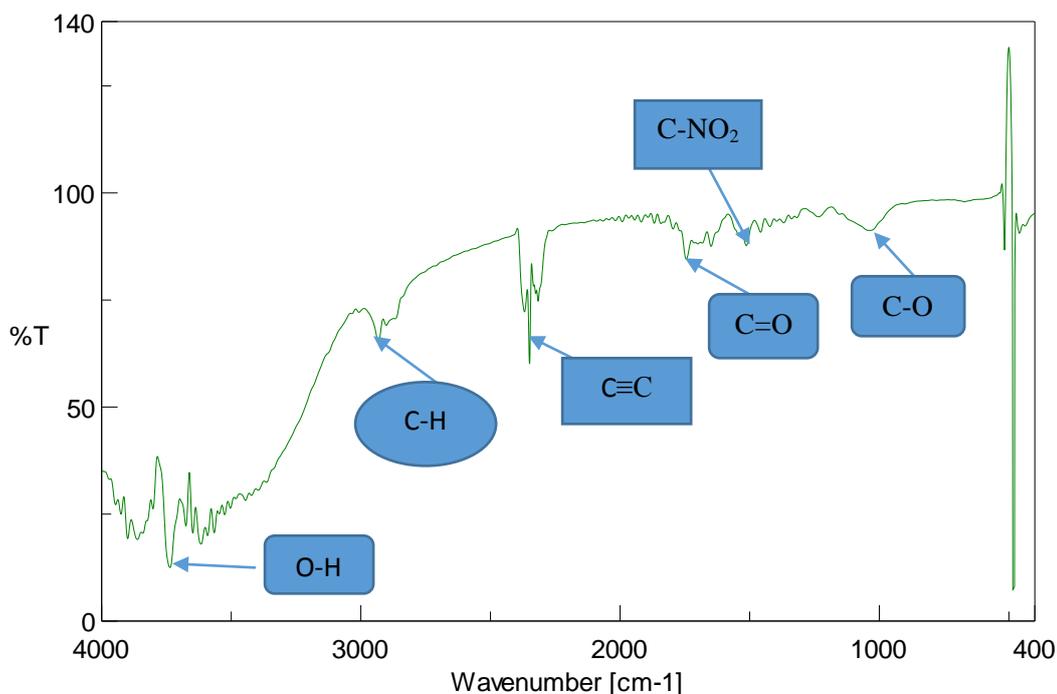
**Tableau VI-3 : Les caractéristiques de fibre de bois d'olivier**

Paramètres	Valeurs (%)
Taux d'humidité	5,48
Teneur en cendres	2,62
Teneur en matière volatile	33,52

### II-2- Le spectre infrarouge des fibres des adsorbants

Les aspects infrarouge du **bois naturel** sont représentés dans la figure VI-1.





**Figure VI-1 : Le spectre infrarouge des fibres de bois naturel**

Les principales bandes du spectre IR obtenu par le bois naturel sont montrées dans le tableau VI-4.

**Tableau VI-4 : Les principales bandes du spectre infrarouge de fibres de bois naturel**

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3736,4 - 3361	Elongation de la liaison N-H et O-H
2932,23-2902,23	Elongation de la liaison C-H
2100-2380	Elongation de la liaison C≡C
1750,3-1650	Elongation de la liaison C=O
1520	Elongation de liaison C-NO <sub>2</sub>
1020	Elongation de la liaison C-O



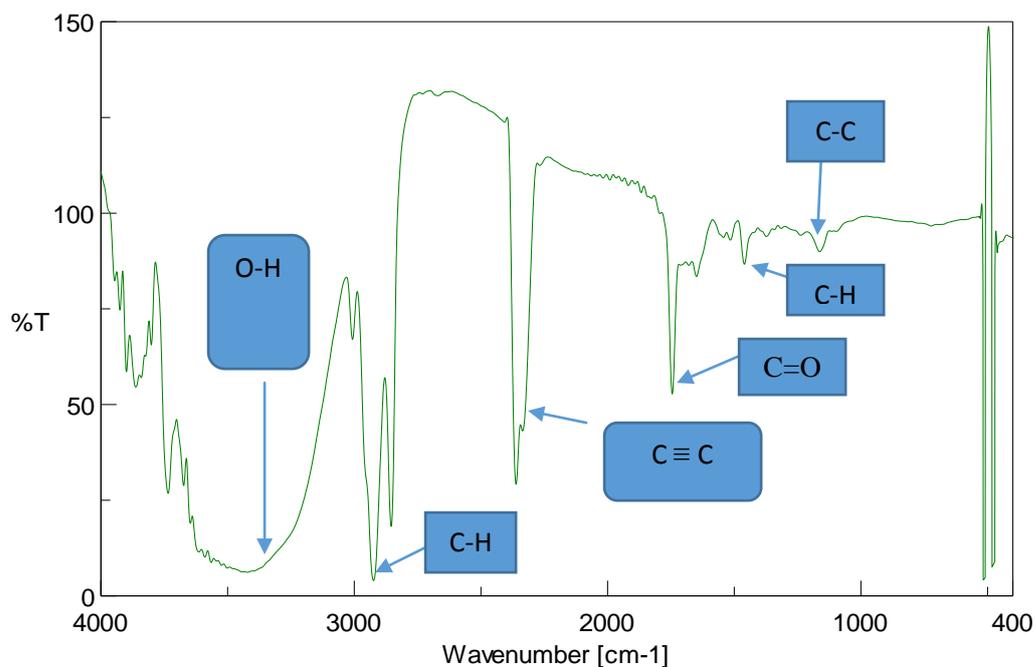


Figure VI-2 : Le spectre infrarouge de margine brute

D'après la figure VI-2 on observe clairement la bande intense à 3200-3700 cm<sup>-1</sup> qui caractérise les composés phénoliques contenant dans les margines. La bande intense à 2800 -3200 cm<sup>-1</sup> représente la liaison d'alcane. La bande triple à 2100-2300 cm<sup>-1</sup>, la bande C=O intense à 1650-1750 cm<sup>-1</sup>, la bande C-H intense à 1415-1470 cm<sup>-1</sup> et la bande C-C intense à 1000-1250 cm<sup>-1</sup>.

### II-3- Le spectre infrarouge du bois carbonisés

Les figures VI.3 et VI.4 représentent respectivement les spectres IR-TF pour les charbons préparés à 300 et 400 °C.



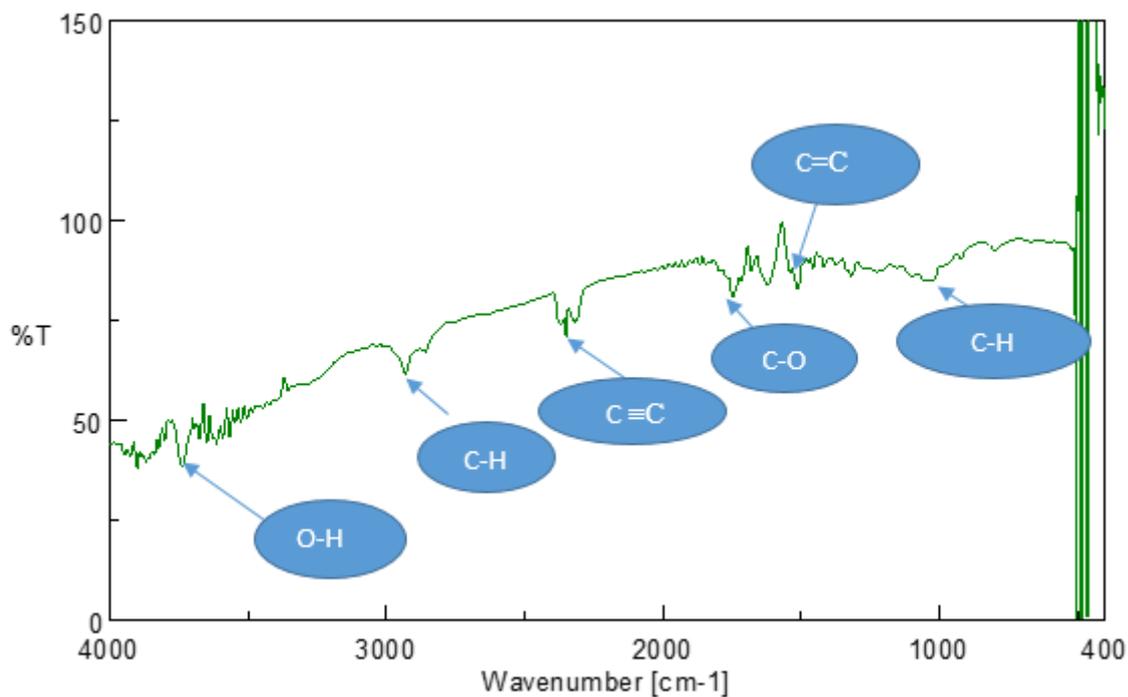


Figure VI-3 : Le spectre infrarouge de charbon-300 C°

D'après la figure on observe les bandes de la liaison O-H, C-H,  $C\equiv C$ , CO et on observe des nouvelles liaisons comme C-C et C=C.

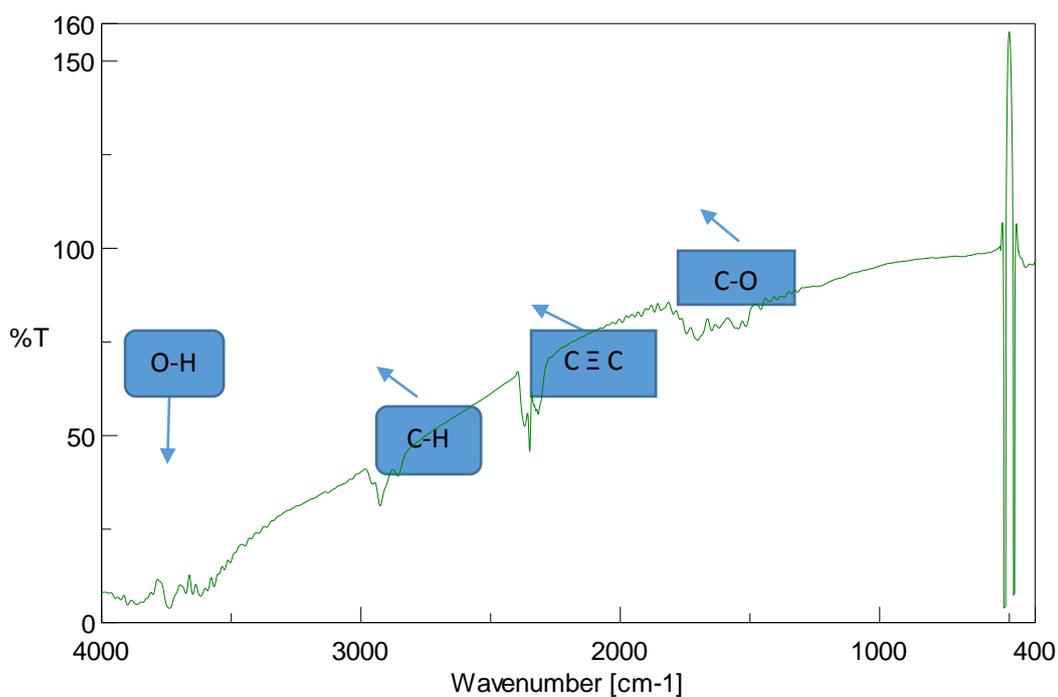


Figure VI-4 : Le spectre infrarouge de Carbonisé 400 C°

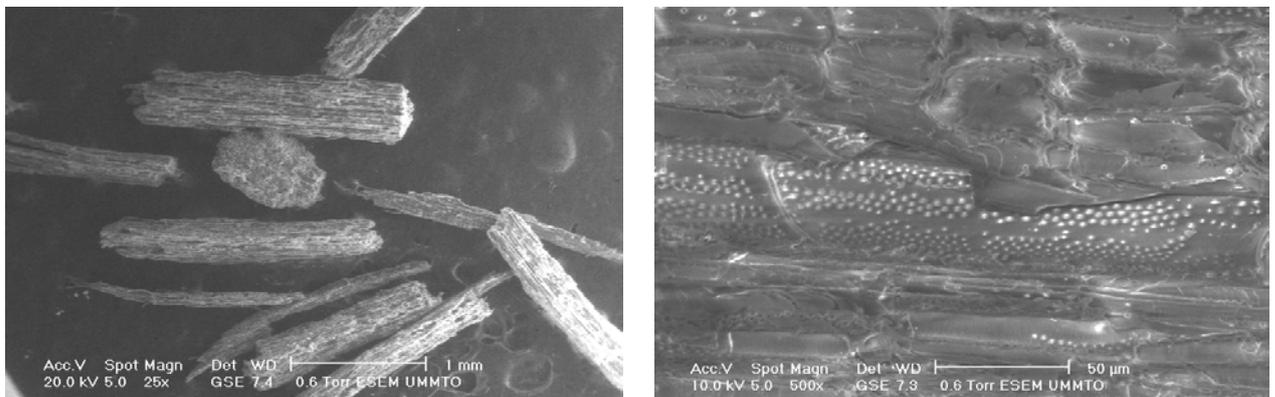


D'après la figure, on remarque que les bois carbonisé à 400 °C contient des liaisons alcooliques O-H, la bonde C-H, et la liaison triple et C-O.

### II-3- La microscopie électronique à balayage MEB

Notre échantillon de bois naturel a été analysé par microscopie électronique à balayage MEB, cette méthode de caractérisation va nous permettre de regarder la morphologie de la surface de l'adsorbant et d'en déduire le degré de rugosité de la surface.

La figure VI-5 nous montre que les fibres de bois naturel ont une structure très irrégulière et poreuse justifiant une meilleure capacité d'adsorption. Cette surface présente de trous qui correspondent aux pores présents.



**Figure VI-5 : MEB de fibres de bois d'olivier à son état naturel**

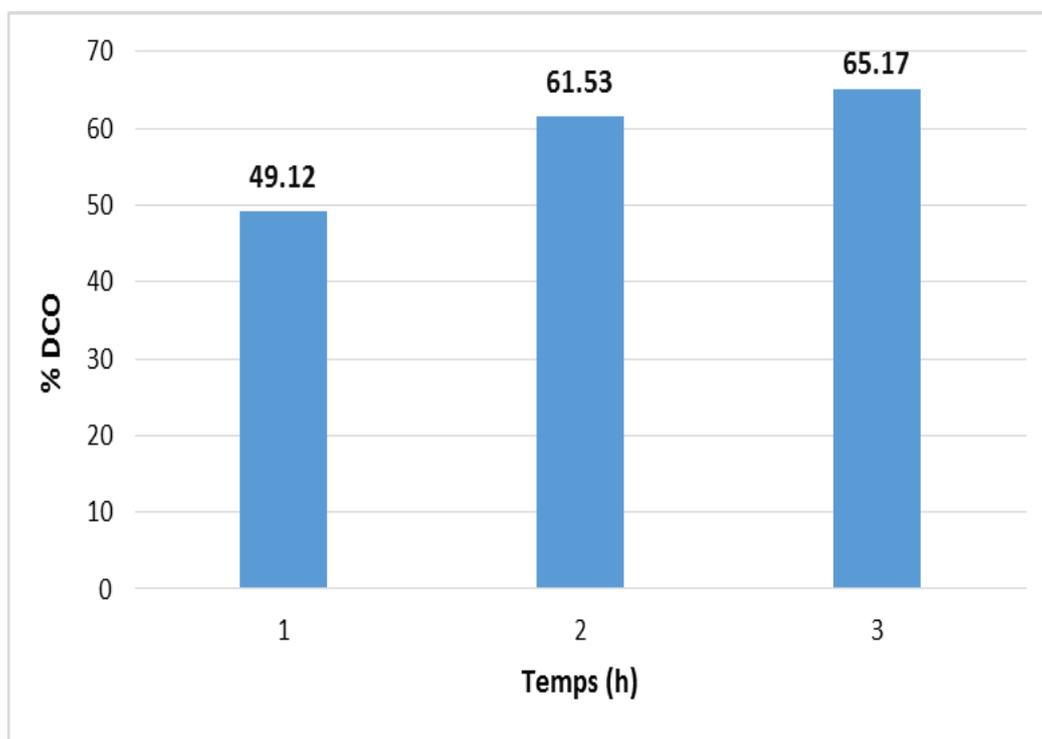


### III- Optimisation des conditions expérimentales

#### III-1- Effet de temps de contact

Pour étudier l'effet du temps, la margine a été utilisée avec dilution (1/10). Le pH de la réaction c'est le pH de la solution de margine et la température est du milieu ambiant.

La variation du pourcentage de la réduction de la DCO de margine par les fibres de bois naturel au cours du temps est représentée par la figure VI-6.



**Figure VI-6 : Effet du temps de contact sur la réduction de la DCO par les fibres de bois**  
( $V=50$  ml,  $DCO_0=27,36$  mg d' $O_2/L$ , masse du bois: 0,2 mg, dilution 1/10)

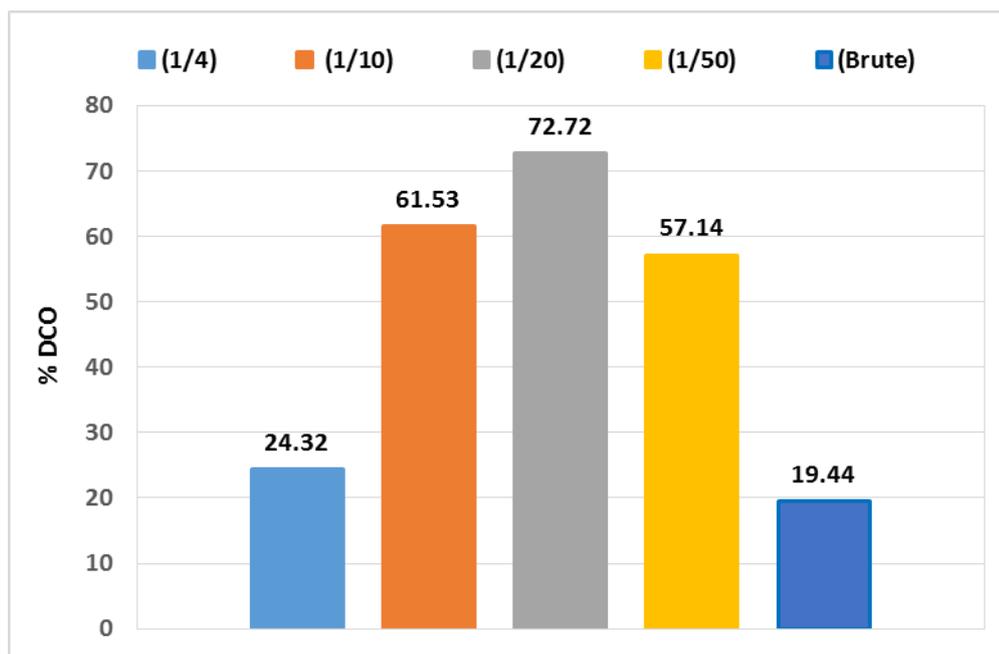
D'après la figure, le pourcentage d'élimination de la DCO augmente de 49,12 jusqu'à 61,51 % après 1h. A la fin de réaction ce pourcentage atteint 65,17%.



### III-2- Effet de la concentration initiale de polluants (effet de dilution)

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de polluants organiques présents dans la margine, plusieurs facteurs de dilution ont été utilisés : 0 (margine brute) ; 1/4 ; 1/10 ; 1/20 et 1/50.

La figure VI-7 présente l'effet de la concentration initiale (dilution) sur le pourcentage d'élimination de la DCO de margine par les fibres de bois après 3 heures de réaction.



**Figure VI-7: Effet de la concentration initiale sur le pourcentage d'élimination de la DCO de la margine (V=50ml, masse de bois : 0,2 mg, temps : 3 heures)**

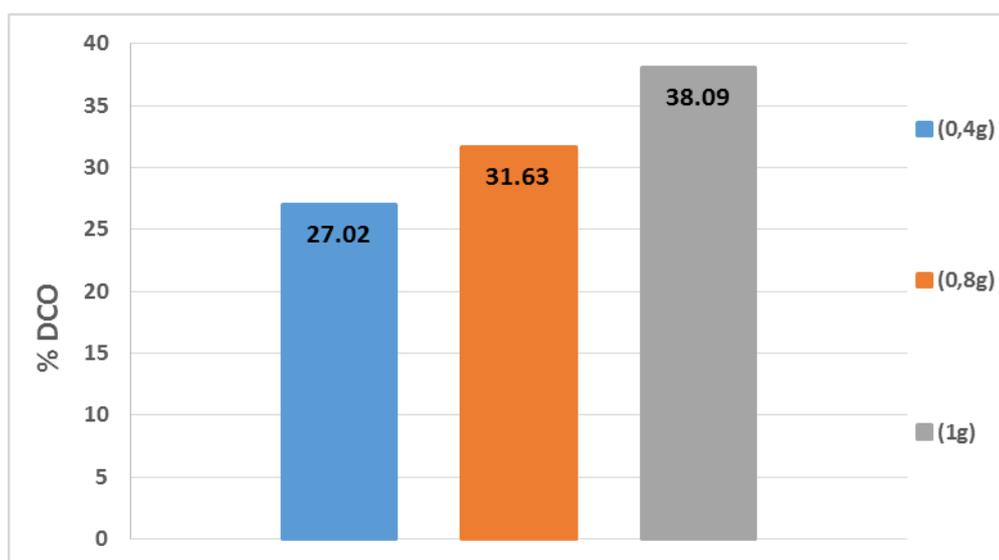
D'après les résultats trouvés, nous pouvons remarquer que lorsque la concentration initiale de la pollution diminue (du facteur 1/4 jusqu'à 1/20), le pourcentage d'élimination de la DCO augmente de 24,32 à 72,72 %, mais pour le facteur 1/50 le pourcentage diminue jusqu'à 57,14 %. Ce qui indique l'inutilité de dépasser un facteur de 1/20. Et pour le facteur de dilution 0 (margine brute), le pourcentage d'élimination de la DCO est égale à 19,44 %, ce qui est faible par rapport aux autres facteurs.



Donc nous pouvons conclure que plus la concentration initiale des polluant diminue plus que le pourcentage d'élimination de la DCO augmente, mais à partir d'une certaine concentration l'adsorption est limité.

### III-3- Effet de la masse

L'influence de la masse des fibres de bois naturel sur la réduction de la DCO de la margine est représenté par la figure VI-8. Trois masses ont été étudiées pour l'adsorption de 50 ml de margine avec une DCO égale à 138,24 mg d'O<sub>2</sub>/L (pour un facteur de dilution 1/20).



**Figure VI-8 : Effet de la masse des fibres de bois sur le pourcentage d'élimination de la DCO**  
(V=50 mL, DCO<sub>0</sub>=138,24 mg d'O<sub>2</sub>/L (facteur 1/20), temps : 3 heures)

D'après la figure VI-8, nous pouvons dire que plus que la masse de fibres de bois est grande plus le pourcentage d'élimination de la DCO est meilleur. Pour les masses 0,4 ; 0,8 et 1 g, les pourcentages d'élimination de la DCO sont respectivement : 27,02 ; 31,63 et 38,09 %. Mais cette augmentation n'est pas importante dans cet intervalle de masse étudié.

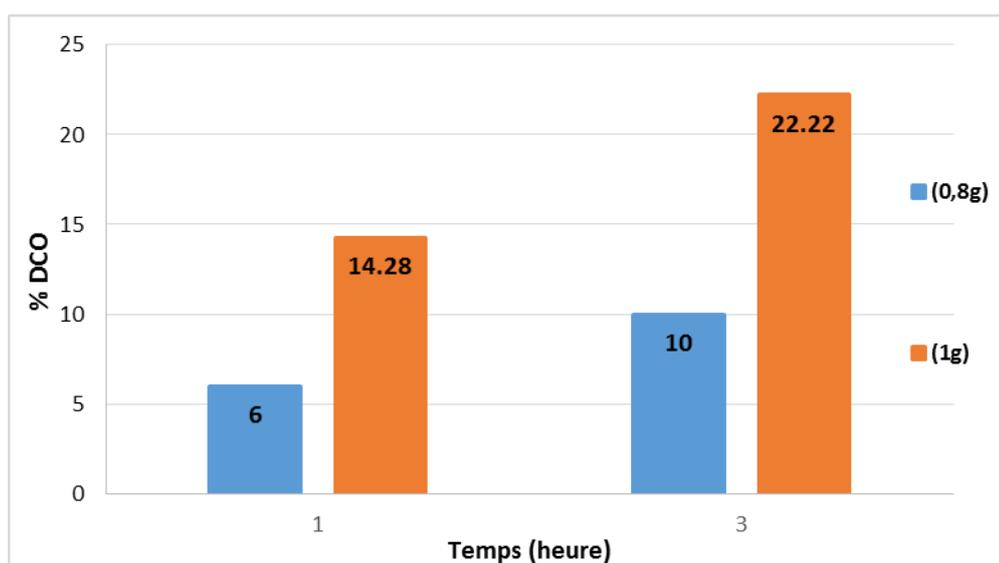
L'augmentation du pourcentage d'élimination avec l'augmentation de la masse peut être expliquée par l'augmentation des sites actifs d'adsorption.



### III-4- Effet de la température de carbonisation

Pour cette partie, deux températures de carbonisation ont été testées : 300 et 400°C. Et pour chaque charbon préparé nous avons varié la masse : 0,8 et 1 g. La margine a été utilisée sous forme brute.

D'après la figure VI-9, lorsque la masse du charbon-300°C augmente, le pourcentage d'élimination de la DCO augmente aussi, soit après 1 ou 3 heures. Le maximum d'élimination de la DCO est de l'ordre de 22 % pour une masse de charbon-300°C égale à 1 g.

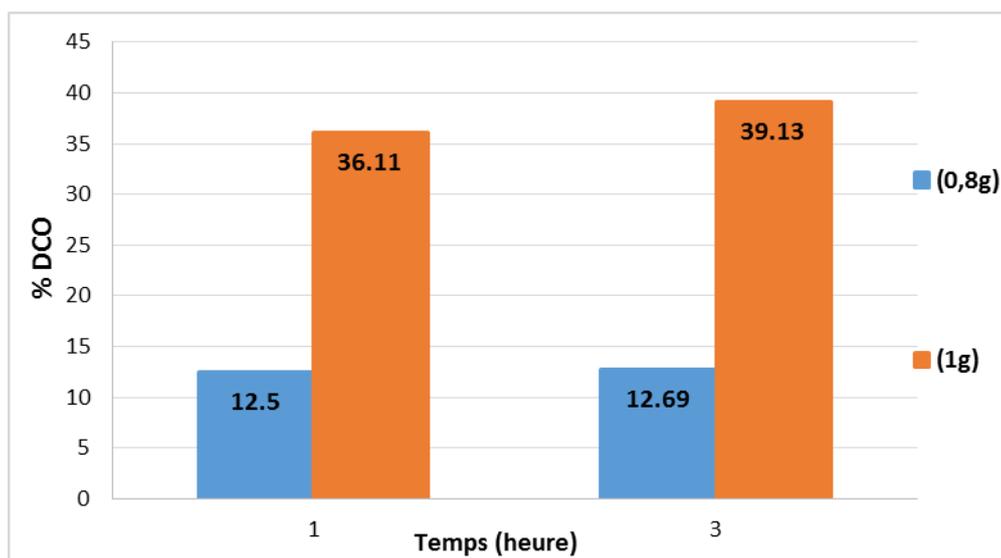


**Figure VI-9 : Effet de la masse de charbon-300°C sur le pourcentage d'élimination de la DCO**

(V=50 mL,  $DCO_0 = 138,24$  mg d'O<sub>2</sub>/L, température de carbonisation 300°C)

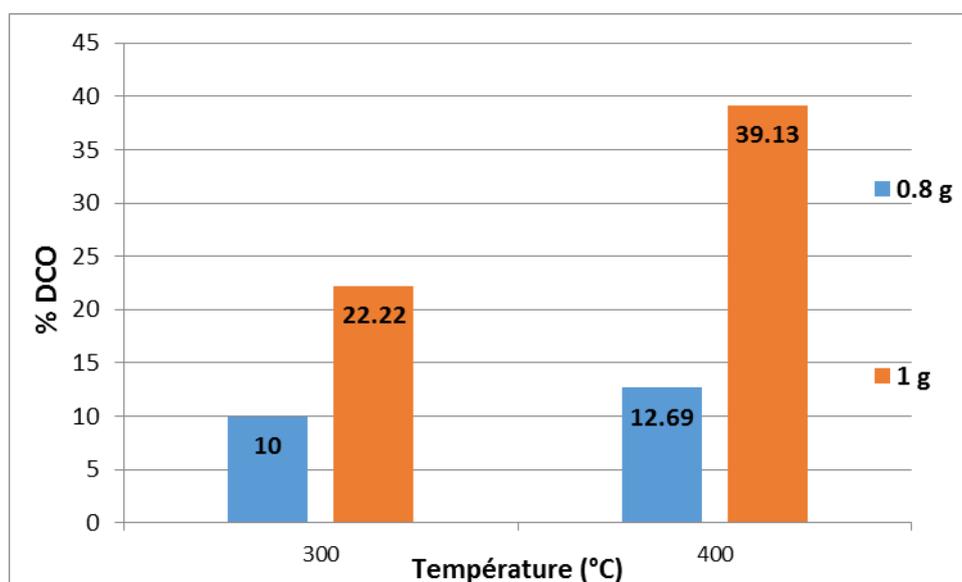
Et la figure VI-10, présente la variation du pourcentage d'élimination de la DCO par le charbon-400°C en fonction de la masse. La même chose a été observée pour l'effet de la masse, tel que la meilleure réduction de l'ordre de 39% est obtenue pour une masse de 1 g.





**Figure VI-10 : Effet de la masse de charbon-400°C sur le pourcentage d'élimination de la DCO (V=50 mL, DCO<sub>0</sub>=138,24 mg d'O<sub>2</sub>/L, température de carbonisation 400°C)**

Nous pouvons dire d'après les résultats de figure VI-11 que le charbon-400 °C donne de bons pourcentages d'élimination de la DCO que le charbon-300°C après 3 heures d'adsorption. Ceci peut être expliqué par le développement de plus de pores en augmentant la température de carbonisation.



**Figure VI-11 : Effet de la température de carbonisation et la masse du charbon sur le pourcentage d'élimination de la DCO**



#### IV- Procédés combinés (Fenton/adsorption)

Dans le but d'améliorer l'élimination de la DCO des margines, nous avons procédé à des couplages Fenton/adsorption et adsorption/Fenton. Pour le procédé Fenton nous avons utilisé un mélange de  $H_2O_2/Fe^{2+}$  à pH 3, et pour l'adsorption les fibres de bois naturel et carbonisé ont été utilisées comme adsorbant. Les réactions ont été manipulées avec de la margine brute.

Les deux tableaux précédentes VI-5 et VI-6 présentent les pourcentages d'élimination de la DCO après chaque procédés, et aussi la DCO de margine à la fin de chaque couplage en utilisant respectivement le bois naturel et le charbon-400°C.

**Tableau VI-5 : Résultats de traitement combiné Fenton/Adsorption avec bois naturel**

<b>Couplage Fenton/adsorption (Bois naturel)</b>				
DCO initiale (mg d'O <sub>2</sub> /L)	% DCO après le procédé Fenton	% DCO après adsorption	DCO finale (mg d'O <sub>2</sub> /L)	% DCO total
138,24	44,45	15	65,28	<b>52,07</b>
<b>Couplage adsorption/Fenton</b>				
DCO initiale (mg d'O <sub>2</sub> /L)	% DCO après adsorption	% DCO après le procédé Fenton	DCO finale (mg d'O <sub>2</sub> /L)	% DCO total
138,24	20,68	26,64	80,64	<b>41,66</b>

**Tableau VI-6 : Résultats de traitement combiné Fenton-Adsorption avec charbon-400°C**

<b>Couplage Fenton/adsorption (charbon-400°C)</b>				
DCO initiale (mg d'O <sub>2</sub> /L)	% DCO après le procédé Fenton	% DCO après adsorption	DCO finale (mg d'O <sub>2</sub> /L)	% DCO total
138,24	38,24	36,36	53,76	<b>61,11</b>
<b>Couplage adsorption/Fenton</b>				
DCO initiale (mg d'O <sub>2</sub> /L)	% DCO après adsorption	% DCO après le procédé Fenton	DCO finale (mg d'O <sub>2</sub> /L)	% DCO total
138,24	23,19	18	86,4	<b>37,5</b>

D'après les résultats trouvés, nous pouvons dire que les meilleurs pourcentages d'éliminations de la DCO ont été trouvés en utilisant le système combiné Fenton/adsorption avec bois naturel et charbon-400°C, tel que les valeurs sont respectivement successivement 52,77 et 62,11 % de DCO.



## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Notre travail consiste à étudier la faisabilité de traitement des margines, effluents liquides issus de la trituration des olives, par adsorption en utilisant un déchet agricole qui est le bois d'olivier naturel. Pour l'amélioration du traitement, on a utilisé aussi un charbon non activé préparé à la base de ce même déchet, ainsi la combinaison de l'adsorption avec du bois naturel ou carbonisé et l'oxydation par le procédé Fenton.

L'étude physico-chimique effectuée sur ces margines a montré qu'elles sont acide pH (4,65), et MES (17,18 g/l), turbidité (143 NTU) et la conductivité (5,33 mS /Cm). Elles sont caractérisées par une forte pollution organique évaluée en termes de DCO (138,24 d'O<sub>2</sub>.l<sup>-1</sup>) et DBO<sub>5</sub> (32 g/l), ceci montre que cet effluent ne peut pas être épuré par biodégradation naturelle.

Pour l'optimisation de la réaction d'adsorption avec du bois naturel ou carbonisé plusieurs paramètres ont été étudiés. Les résultats sont les suivants :

- ✚ Plus la concentration initiale des polluants présents dans la margine diminue plus le pourcentage d'élimination de la DCO augmente mais à partir d'une certaine concentration l'adsorption est limitée.
- ✚ Plus la masse des fibres de bois est grande plus le pourcentage d'élimination de DCO est meilleur. L'augmentation de % d'élimination avec l'augmentation de la masse de bois peut être expliquée par l'augmentation des sites actifs d'adsorption.
- ✚ Le rapport DBO<sub>5</sub> / DCO est égale à 0,23 pour les margine filtré, tel qu'il est très faible par rapport à la valeur acceptable DBO<sub>5</sub> / DCO est égale 0,5 pour le traitement biologique.
- ✚ Le charbon à 400°C a donné une bonne élimination de la DCO (39,13%) que le charbon à 300°C (22,22%), cela est du au développement meilleur des pores à haute température.
- ✚ Les meilleurs pourcentages d'élimination de la DCO ont été trouvé que le système combiné Fenton/adsorption avec charbon carbonisé à 400°C est (61,11%) et mieux que le bois naturel (52,07%).