

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Chimie physique

Présentés par :

BENDJEDOU Marwa

SELAIMIA Assia

ANALYSES ET TRAITEMENT DES EFFLUENTS DES HUILLERIES D'OLIVES

Sous la Direction de : **Dr. SELAIMIA Radia**

Septembre 2020

Remerciement

** On remercie **DIEU** le tout puissant de nous avoir donné la santé, la capacité d'écrire, de réfléchir jusqu'au bout du rêve, le bonheur et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

** On tient à saisir cette occasion pour exprimer nos sincères remerciements et notre profonde reconnaissance à tous ceux et celles qui nous ont accompagnés et qui nous ont tant appris au cours de ce mémoire avec gentillesse et amour.*

** On tient d'abord à remercier notre encadreur « **M^{me} SELAIMIA Radia** » pour ses encouragements, ses orientations et sa disponibilité, sa gentillesse, sa modestie sa riche expérience aussi l'accueil cordial, qu'elle nous a toujours réservé malgré les circonstances qui nous a rencontrés avec le virus corona.*

** En second lieu on désire remercier notre chef de département « **HAMEL Abdelouahab** » et l'ensemble des groupes des Laboratoires, de nous avoir accueillie chaleureusement durant tout notre travail. Sans oublier les ingénieurs du laboratoire de la pédagogie du Département des Sciences de la Nature et de la Vie laboratoire et Département du mécanique pour nous avoir donné la chance de réaliser nos analyses et surtout avoir partagé leurs savoirs.*

** Nos sincères remerciements en particulier à nos parents qui ont joué de toute évidence, un rôle énorme dans la réalisation de ce souvenir. Ils nous ont donné un environnement idéal depuis notre enfance ils nous ont enseigné les valeurs d'humilité et l'honnêteté avec laquelle nous avons essayé de faire face à nos travaux scientifiques. Leur soutien moral cela a été essentiel pour nous toutes ces années.*

** On remercie aussi tous nos proches et nos amis.*

** Enfin, nous remercions les membres du jury d'avoir bien voulu examiner et analyser ces travaux.*

A decorative circular frame with a dashed border. At the top, three black graduation caps are arranged in a semi-circle. The sides of the frame are decorated with yellow scrolls tied with red ribbons and blue flowers. The background is a light, textured white.

Dédicace

À mes chers parents « kamal, Saida »

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Puisse DIEU, le Très Haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie afin que je puisse un jour vous rendre ne serait ce qu'un peu de ce que vous avez fait pour moi.

A ma très chère fille « loueloua »

Mon ange merveilleux est à toi, ma joie et mon petit trésor. Je t'aime bébé et je te souhaite tout le meilleur du monde.

A mon cher « Saber Araar »

Aucun mot ne saurait t'exprimer mon profond attachement et ma reconnaissance pour l'amour, la tendresse et la gentillesse dont tu m'as toujours entouré. Cher mari j'aimerais bien que tu trouve dans ce travail l'expression de mes sentiments de reconnaissance les plus sincères car grâce à ton aide et à ta patience avec moi que ce travail a pu voir le jour... Que DIEU le tout puissant nous accorde un avenir meilleur.

A mes chères sœurs

Zineb, Sabah, Hana ,Salsabil ,Nawel

A toutes mes amies

A toute la famille

selaimia hwawsa araar

Assia



Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail À :

Mon très chère père : HAMIDE et je lui dis : « merci beaucoup mon père ».

*La lumière de mes yeux, **ma très chère mère**, que DIEU me la garde et la protège.*

A mon très cher frère ZINOÛ, qui grâce à lui je suis arrivée à ce stade.

.À mes sœurs : AHLEM, SAMIRA. À tous mes camarades de mémoire.

A mes neveux et nièces : RIMASE, ISLEM, MERIEM, RITEL.

À toutes mes amies : ABIRE, ROUMAÏSSA, KHADIDJA, AMEL, DJOUHAINA,

CHAIMA, HANA, ASSIA, Enfin à toute personne qui a aimé MARWA de près ou de loin.

A toute la famille BENDJEDDOU et BOUAROUdje.

MARWA

المخلص:

الهدف من هذا العمل هو تحضير مواد ماصة أقل تكلفة من استعادة النفايات من صناعة الزيتون (ثقل الزيتون). لاستخدامها في معالجة المياه النباتية (المخلفات السائلة) التي تنتجها نفس الصناعة. تم إجراء الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفحم المحضر ومخلفات المياه النباتية. تم تحضير الكربون المنشط من ثقل الزيتون من خلال عملية كرينة بسيطة يتبعها تنشيط كيميائي، وتظهر الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكربون أن هذا الأخير له خصائص مماثلة لتلك الخاصة بالفحم التجاري.

أظهرت نتائج التحليلات الفيزيائية والكيميائية للمياه النباتية أن لها درجة حموضة حمضية "4.40"، فهي غنية بالمواد العضوية. يتم التعبير عن هذه الخاصية الأخيرة بواسطة الطلب البيولوجي على الأكسجين (DBO_5) (2300mg/l) والطلب الكيميائي على الأكسجين (DCO) (90.9g/l).

الكلمات المفتاحية: ماء نباتي، ثقل زيتون، كربون نشط، امتصاص

Résumé

Le but du présent travail est la préparation des adsorbants moins coûteux à partir d'une valorisation d'un déchet de l'industrie oléicoles (grignon d'olive). Pour les utiliser dans le traitement des margines (effluents liquides) Engendrer par la même industrie. Des caractérisations physico-chimiques ont été effectuées pour le charbon préparé et les effluents de margine. La préparation du charbon actif à partir des grignons d'olives a été effectuée par un procédé simple de carbonisation puis une activation chimique Les paramètres physico-chimiques de charbon obtenu montrent que ce dernier possède des propriétés similaires à celles des charbons commerciaux.

Les résultats des analyses physicochimiques de la margine ont montré qu'elle présente un pH acide « 4.40 », elle est riche en matière organique. Ce dernier paramètre est exprimé par la DBO₅ (2300 mgO₂/l) et DCO (90.9 gO₂/l).

Mots clés : Margine, grignon d'olive, charbon actif, adsorption.

Abstract

The aim of this work is the preparation of less expensive adsorbents from a recovery of waste from the olive industry (olive pomace). To use them in the treatment of Olive mill wastewater (liquid effluents) generated by the same industry. Physicochemical characterizations were carried out for the prepared coal and the effluents of vegetable water. The preparation of activated carbon from olive pomace was carried out by a simple carbonization process followed by chemical activation. The physicochemical parameters of the carbon obtained show that the latter has properties similar to those of commercial charcoals.

The results of the physicochemical analyzes of vegetable water have shown that it has an acidic pH of "4.40", it is rich in organic matter. This last parameter is expressed by DBO₅ (2300 mgO₂ / l) and DCO (90.9 gO₂ / l).

Keywords: Olive mill wastewater, olive pomace, activated carbon, adsorption.

Sommaire

Résumés (Arabe, Français, Anglais)

Introduction Générale..... 1

Partie Bibliographique

Chapitre I : Les margines et les différentes technologies des traitements

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction | 3 |
| I.2. Production mondial d'huile d'olive | 3 |
| I.3. La production d'huile d'Olive en Algérie | 4 |
| I.4. Variétés d'olives | 5 |
| I.5. Synoptique de fabrication d'huile d'olives | 5 |
| I.5.1. Opérations préliminaires | 5 |
| I. 5.2. Broyage | 6 |
| I.5.3. Malaxage | 6 |
| I. 5.4. Séparation des phases | 6 |
| I.6. Les différents types d'extraction de l'huile d'olive | 7 |
| I.6.1. Système discontinu d'extraction par presse | 7 |
| I.6.2. Système continu | 8 |
| I.6.2.1. Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases | 8 |
| I.6.2.2. Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases | 9 |
| I.7. Les margines | 10 |
| I.7.1. Définition des margines | 10 |
| I.7.2. Caractéristiques des margines | 11 |
| I.7.2.1. Caractéristiques physico-chimiques | 11 |
| I.7.2.2. Caractéristiques biologiques | 11 |
| I.7.2.3. Caractéristiques microbiologiques | 12 |
| I.7.2.4. Les facteurs influents sur la qualité et la quantité des margines | 12 |
| I.7.3. Composition chimique des margines | 12 |
| I.7.3.1. Fraction minérale | 13 |
| I.7.3.2. Fraction organique | 13 |
| I.7.3.3. Les composés phénoliques | 13 |
| I.7.4. Impact des effluents d'huileries d'olive sur l'environnement | 14 |
| I.8. Traitement de margine | 15 |
| I.8.1. Procédés physiques | 16 |

| | |
|--|----|
| I .8.1.1. Processus thermiques | 16 |
| A). Evaporation: | 16 |
| B). Séchage : | 16 |
| C). Incinération : | 17 |
| I .8.1.2. Techniques membranaires | 17 |
| A). Ultrafiltration | 17 |
| B). Osmose inverse | 17 |
| C). Electrodialyse | 17 |
| I .8.2. Procédés biologiques | 18 |
| I .8.2.1. Traitement anaérobie des margines | 18 |
| I .8.2.2. Traitement aérobie des margines | 18 |
| I .8.3. Procédés chimiques | 19 |
| I .8.3.1. Coagulation-floculation | 19 |
| I .8.3.2. Adsorption | 19 |
| I .9. Conclusion | 20 |
| Chapitre II Le Phénomène d'adsorption | |
| II .1. Introduction | 21 |
| II .2. L'adsorption | 21 |
| II .3. Le principe | 21 |
| II .4. Les type d'adsorption | 21 |
| II .4.1. L'adsorption chimique ou chimie-sorption | 22 |
| II .4.2. L'adsorption physique | 22 |
| II .5. Description du mécanisme d'adsorption | 23 |
| II .6. Facteurs influençant l'adsorption | 24 |
| II .6.1. Influence du la surface spécifique | 24 |
| II .6.2. Concentration | 24 |
| II .6.3. La température | 25 |
| II .6.4. Vitesse d'adsorption | 25 |
| II .6.5. Orientation des molécules | 25 |
| II .6.6. Nature de l'adsorbant | 25 |
| II .6.7. Nature de l'adsorbat | 26 |
| II .7. Les modèles de l'adsorption | 26 |
| II .7.1. Modèle de Langmuir | 27 |
| II .7.2. Modèle de Freundlich | 28 |

| | |
|---|----|
| II .7.3.Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) | 29 |
| II .8.Etude thermodynamique de l'adsorption | 31 |
| II .9. L'adsorbant | 32 |
| II .9.1. Définition | 32 |
| II .9.2. Les propriétés de l'adsorbant | 32 |
| II .10. L'adsorbant | 33 |
| II .10.1. Définition | 33 |
| II .10.2. Les différents types d'adsorbant | 33 |
| II .10.3. La surface spécifique | 33 |
| II .10.4. La distribution de taille des pores | 34 |
| II .11. Critère de choix de l'adsorbât et l'adsorbant | 34 |
| II .12. Le charbon actif | 35 |
| II .12.1. Les types de forme des charbons actifs | 35 |
| II .12.2. La structure poreuse d'un charbon actif..... | 36 |
| II .13. La préparation de charbon actif | 37 |
| II .13.1. La carbonisation | 37 |
| II .13. 2. Activation | 37 |
| II.13.2.1. Activation physique | 37 |
| II.13.2.2. Activation chimique | 38 |
| II .14. Conclusion | 38 |

Partie expérimentale

Chapitre III: Matériels et méthodes

| | |
|---|----|
| III .1. Introduction | 39 |
| III.2. La margine | 39 |
| III.2.1. Les différentes étapes pour prétraitement de margine | 40 |
| III.2.2. Caractéristiques de la margine | 41 |
| III.2.2.1. Détermination du pH | 41 |
| III.2.2.2. Détermination de l'acidité | 41 |
| III .2.2.4. Détermination de la turbidité | 42 |
| III .2.2.5. Détermination de la matière en suspension (MES) | 42 |
| III .2.2.6. Détermination de taux de matière grasse MG | 43 |
| III 2.2.7. Détermination de l'humidité et de matière sèche | 43 |
| III.2.2 .8. Détermination de la DBO ₅ | 44 |

| | |
|---|----|
| III .2.2.9. Détermination de la DCO | 45 |
| III .2.2.10. Déterminer de la matière oxydable | 45 |
| III.3. Charbon actif | 45 |
| III.3.1. Préparation de la matière première | 46 |
| III.3.2. La carbonisation | 46 |
| III.3.3. L'activation chimique | 47 |
| III.3.4. Lavage | 47 |
| III.3.5. Séchage | 47 |
| III.3.6. Les méthodes de caractérisation du charbon actif préparé | 47 |
| III.3.6.1. Analyse physico-chimiques | 48 |
| III.3.6.1.1. Détermination de pH | 48 |
| III.3.6.1.2. Indice d'iode | 48 |
| III.3.6.1.3. Indice du bleu de méthylène | 48 |
| III.3.6.2. Humidité | 49 |
| III.3.6.3. Taux de cendre | 49 |
| III.3.6.4. Le Degré d'activation | 49 |
| III.3.6.5. Surface spécifique | 50 |
| III.3.6.6. Densité apparente | 50 |
| III.3.6.7. Analyse granulométrique | 50 |
| III.3.6.8. Analyse par spectroscopie IRTF | 50 |
| III.4. Etude de la capacité d'adsorption du charbon actif préparé | 50 |
| Chapitre IV: Résultats et discussion | |
| IV .1. Introduction | 51 |
| IV .2. Caractérisation physico-chimique des margines | 51 |
| IV .3. Caractérisation des grignons valorisés | 52 |
| Conclusion générale | 54 |
| Référence Bibliographique | 56 |

Liste Des Figures

Chapitre I : Les margines et les différentes technologies des traitements

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : production mondiale d'huile d'olive. | 4 |
| Figure I-2 : Opérations préliminaires (le nettoyage et l'effeuillage). | 5 |
| Figure I-3 : a) Broyeur à meule en pierre b) Broyeur à marteaux..... | 6 |
| Figure I-4 : Séparation des phases | 7 |
| Figure I-5 : le plan du Système discontinu d'extraction par presse | 8 |
| Figure I-6 : Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases | 9 |
| Figure I-7 : le plan du Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases | 10 |

Chapitre II : Le Phénomène d'adsorption

| | |
|--|----|
| Figure II-1 : Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide. | 22 |
| Figure II-2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain. | 23 |
| Figure II-3 : Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse. | 28 |
| Figure II-4 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches..... | 30 |
| Figure II-5 : Les différents sites actifs d'adsorbant. | 31 |
| Figure II-6 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant. | 34 |
| Figure II-7 : Les types de forme des charbons actifs. | 36 |
| Figure II-8 : Structure des pores du charbon actif | 37 |

Chapitre III : Matériels et méthodes

| | |
|--|----|
| Figure III -1 : Huilerie d'olive EL HAJJ BEN SASSI (Ain el barda). | 40 |
| Figure III -2 : Dispositif de filtration de margine. | 40 |
| Figure III- 3 : Appareil de centrifugation de margine | 40 |
| Figure III- 4 : Appareil de PH-mètre. | 41 |
| Figure III- 5 : Dispositif de la détermination de la turbidité..... | 42 |
| Figure III- 6 : Ampoule à décanté pour la détermination de taux de matière grasse MG du margine. | 43 |
| Figure III- 7 : Appareillage de détermination de la DBO ₅ | 44 |
| Figure III- 8 : Appareillage de détermination de la DCO..... | 45 |
| Figure III -9 : Les grignons d'olives..... | 46 |
| Figure III-10 : Le four et les grignons d'olives carbonisés. | 46 |

Liste des tableaux

Chapitre I : Les margines et les différentes technologies des traitements

| | |
|---|----|
| Tableau I-1 : Caractéristiques physico-chimiques des margine . | 11 |
| Tableau I-2 : Caractéristiques biologique des margines . | 11 |
| Tableau I-3 : Composition chimique générale des margines . | 12 |
| Tableau I-4 : Conséquences environnementales des rejets de margine dans le milieu naturel..... | 15 |

Chapitre II : Le Phénomène d'adsorption

| | |
|---|----|
| Tableau II-1 : Les différences entre les deux types d'adsorption . | 23 |
| Tableau II-2 : Les différentes étapes de l'adsorption . | 24 |
| Tableau II-3 : Caractéristiques physique de l'adsorbant . | 33 |
| Tableau II-4 : Comparaison entre CAP et CAG . | 36 |

Chapitre IV: Résultats et discussion

| | |
|---|----|
| Tableau IV-1 : Les caractérisations physico-chimique des margines étudiée. . | 51 |
| Tableau IV-2 : Caractérisation des grignons valorisé..... | 52 |

Liste des abréviations

U.E : Union Européenne

O.E: Olea Europea

DCO : Demande Chimique en Oxygène mg O₂/L

DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène pendant 5 jours mg O₂/L

C.E.F.I.C : Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique

CAG : Charbon Actif Granulaire

CAP : Charbon Actif Poudre

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

BET : Brunauer, Emmet et Teller

MES : Matière En Suspension

MG : Matière Grasse

IRTF : La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

MS : Matière Sèche

MO : Matière Oxydable

BM : Bleu de Méthylène



Introduction
Générale

Introduction Générale

Dans les pays méditerranéens, la filière oléicole joue un rôle important dans le patrimoine et l'environnement de l'économie rurale, l'huile atteint 94% de la production mondiale, pour l'Algérie (2%). L'opération d'extraction de l'huile en huilerie génère une forte quantité de sous-produits et de résidus (grignons et margines).

La margine est un résidu liquide brunâtre qui a une odeur désagréable, elle est caractérisée par un PH très acide (4.5-5), la teneur de la demande biologique en oxygène DBO₅ et la demande chimique en oxygène DCO élevée et c'est respectivement (20000-55000 mg/L), (60000-180000 mg /l), la présence des métaux lourds, les matériaux organiques et les composés phénoliques. Ces caractéristiques ont fait de lui un liquide pollué pour son environnement et un ordre toxique pour la santé humaine.

Parmi les procédés de traitement des margines (physicochimiques, biologiques et thermiques), il y a l'adsorption, qui est considéré comme un phénomène très efficace pour des différents polluants. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets végétaux. La préparation de charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

Notre objectif consiste à valoriser les déchets végétaux (grignons d'olive) on les utilisant comme matière première pour fabriquer du charbon actif afin de les utiliser dans le traitement des margines (effluents liquides).

Ce mémoire comporte deux parties :

La partie bibliographique qui contient deux chapitres :

-Le premier chapitre s'intéresse à donner des informations générales sur la production mondiale de l'huile d'olive, les méthodes d'extraction d'huile, le rejet liquide de l'huilerie et les différentes méthodes de traitement de margine.

-Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur le phénomène d'adsorption et sur le charbon actif.

La partie expérimentale comporte deux chapitres :

- Le troisième chapitre représente les différents matériaux et méthodes utilisés dans le prétraitement du margine, la préparation de charbon actif (la matière première est le grignon d'olive).

-Dans le dernier chapitre on a présenté les résultats et discussion de notre pratique. A la fin le mémoire est terminé par une conclusion. Mais en raison d'épidémie mondial (coronavirus), nous n'avons pas atteint tous les objectifs fixés précédemment.

Partie Bibliographique

Chapitre I

Les margines et les différentes technologies des traitements

I.1. Introduction :

Le développement du secteur oléicole a permis aux systèmes traditionnels de céder la place aux équipements modernes. Auparavant, l'extraction était effectuée de manière discontinue (lavage des olives, broyage mécanique, malaxage, extraction), et maintenant après le développement des appareils de centrifugation, la séparation de l'huile des eaux de végétation est devenue moins onéreuse.

Parallèlement à la production d'huile d'olive, les pays producteurs rejettent dans la nature des eaux usées appelées margines. Ces dernières posent un vrai problème environnemental surtout dans le bassin méditerranéen. En effet, sur les 40 millions de m³ /an de margines générées dans le monde, les ¾ sont produites dans ces régions [1].

I.2. Production mondiale d'huile d'olive :

Les pays méditerranéens produisent 98% de la production mondiale d'huile d'olive et en consomment l'essentiel, ce qui réduit la part des échanges interrégionaux.

La production d'huile d'olive est concentrée autour du bassin méditerranéen. Les pays du l'U.E. réalisent 80% de la production mondiale. L'Espagne, L'Italie et la Grèce produisent 97 % de la production totale de l'U.E. et 75% de la production mondiale d'huile d'olive.

Selon l'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture, l'Espagne, l'Italie, la Grèce et le Portugal sont les principaux pays européens producteurs d'huile d'olive. Ces 4 pays produisent la quasi-totalité de l'huile d'olive européenne et 80% de la production mondiale (Figure I-1).

La production moyenne de la Tunisie en représente près de 9% ce qui lui confère le rang de quatrième producteur mondial après l'Espagne, l'Italie et la Grèce. [2]

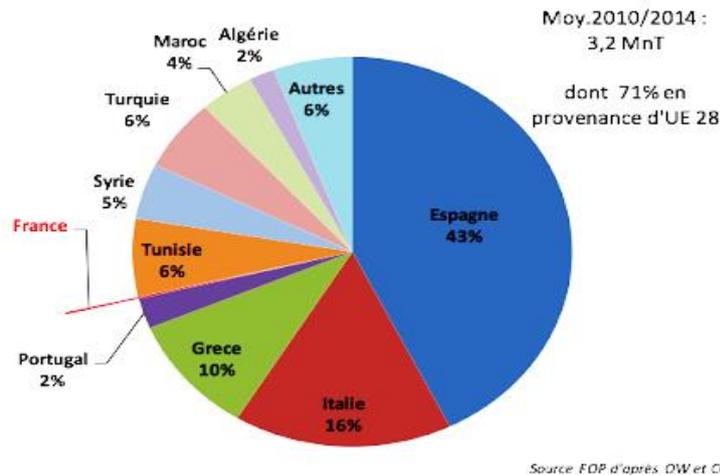
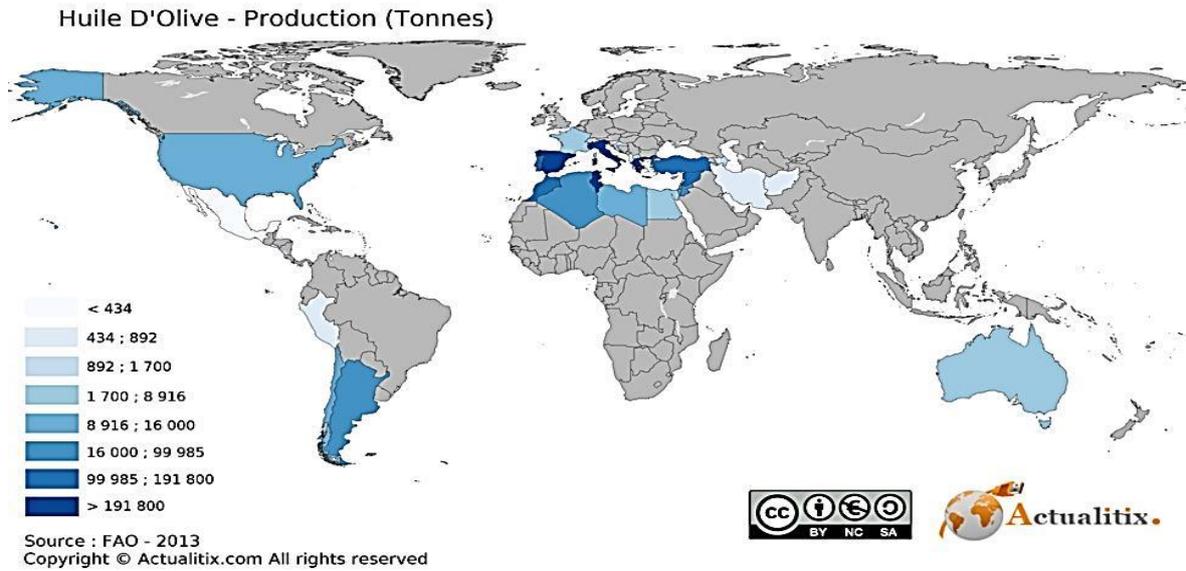


Figure I-1 : Production mondiale d'huile d'olive.

I.3. La production d'huile d'Olive en Algérie :

L'oliveraie occupe 45% du verger arboricole total et compte 32 millions d'arbres dont 80% sont destinés à la production d'huile d'olive [3], Avec une production d'environ 80 000 tonnes d'huile d'olive en 2017/2018, soit une augmentation de 27 % par rapport à la campagne antérieure, l'Algérie est classée le troisième pays producteur d'huile d'olive en Afrique du Nord. La production d'huile d'olives est une activité traditionnelle en Algérie. [4]

I.4. Variétés d'olives :

On distingue deux principaux types d'olives : les olives sauvages appelées (*Olea Europea Sylvestris* ou O.E.Easteast) et les olives cultivées appelées (Anglais: *Olea Europea Sativa*) qui comprend environ 500 cultivars. [5]

Les oliviers sont divisés selon le but de l'utilisation de l'huile :

1. Variétés d'huile : Ces variétés contiennent une quantité d'huile supérieure à 15-20% de taille moyenne.
2. Variétés non huilées : elles contiennent moins de 15% d'huile, de grande taille et de pulpe épaisse, et sont utilisées dans le décapage.
3. Variétés à double usage : elles combinent les qualités des variétés oléagineuses et non oléagineuses, et la teneur en huile se situe entre 15 et 20%. [6]

I.5. Synoptique de fabrication d'huile d'olives :

La production d'huile d'olives a toujours été le principal objectif de la culture de l'olivier. Les méthodes d'extraction ont évolué mais, le processus d'extraction d'huile d'olives reste toujours le même. Il inclut quatre opérations principales : les opérations préliminaires, le broyage, le malaxage et la séparation des phases liquides ; huile et eau.

I.5.1. Opérations préliminaires :

Elles consistent à l'effeuillage des olives qui se fait généralement par aspiration, suivi par le lavage afin d'éliminer les matières étrangères (saletés, moisissures...) (Figure I.2). Ces matières peuvent d'une part, altérer les propriétés organoleptiques de l'huile (couleur, odeur, goût) et d'autre part, user les broyeurs métalliques.



Figure I-2 : Opérations préliminaires (le nettoyage et l'effeuillage).

I. 5.2. Broyage :

Le broyage est une opération importante parmi le processus de transformation des olives. Deux types de broyeurs sont plus répandus [7].

a) Broyeur à meule en pierre :

Le broyeur est un système discontinu couramment exposé à l'air, il tourne à une vitesse de rotation très lente. Par conséquent, donnera une huile d'olive plus oxydée [8].

b) Broyeur à marteaux :

On distingue des broyeurs métalliques à marteaux, à dents ou à disques, à rouleaux. Ce broyeur est utilisé dans le système continu, comme il est plus pratique et moins coûteux (Figure I-3). Il permet une extraction haute des composés amers et des substances astringentes [9].



Figure I-3 : a) Broyeur à meule en pierre b) Broyeur à marteaux

I.5.3. Malaxage :

Il consiste en un broyage lent et continu de la pâte d'olive préalablement chauffée. Il a pour but de libérer le maximum d'huile en brisant les vacuoles qui sont restées entières durant la phase précédente et d'amasser les gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses. [10]

I. 5.4. Séparation des phases :

Cette opération consiste à :

– **Séparation des phases liquides-solides** : Le broyage et le malaxage aboutissent à la formation d'une pâte qui contient de la matière solide et des fluides. La matière solide appelée grignon est formée de débris de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires...etc. alors que la partie fluide est composée d'huile et d'eau de végétation appelée margine (Figure I-4).

– **Séparation des phases liquides-liquides** : La séparation entre la phase aqueuse de la phase huileuse se fait essentiellement par simple décantation ou par centrifugation. Elle est basée sur la différence de densité entre l'huile d'olive et l'eau de végétation. [10]



Figure I-4 : Séparation des phases

I.6. Les différents types d'extraction de l'huile d'olive :

L'extraction des huiles d'olives est réalisée trois méthodes principales :

I.6.1. Système discontinu d'extraction par presse :

Ce sont des systèmes classiques par pression à l'aide de broyeurs. Le broyage des olives suivi du malaxage se font sous des meules (Figure I-5). 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 [11].

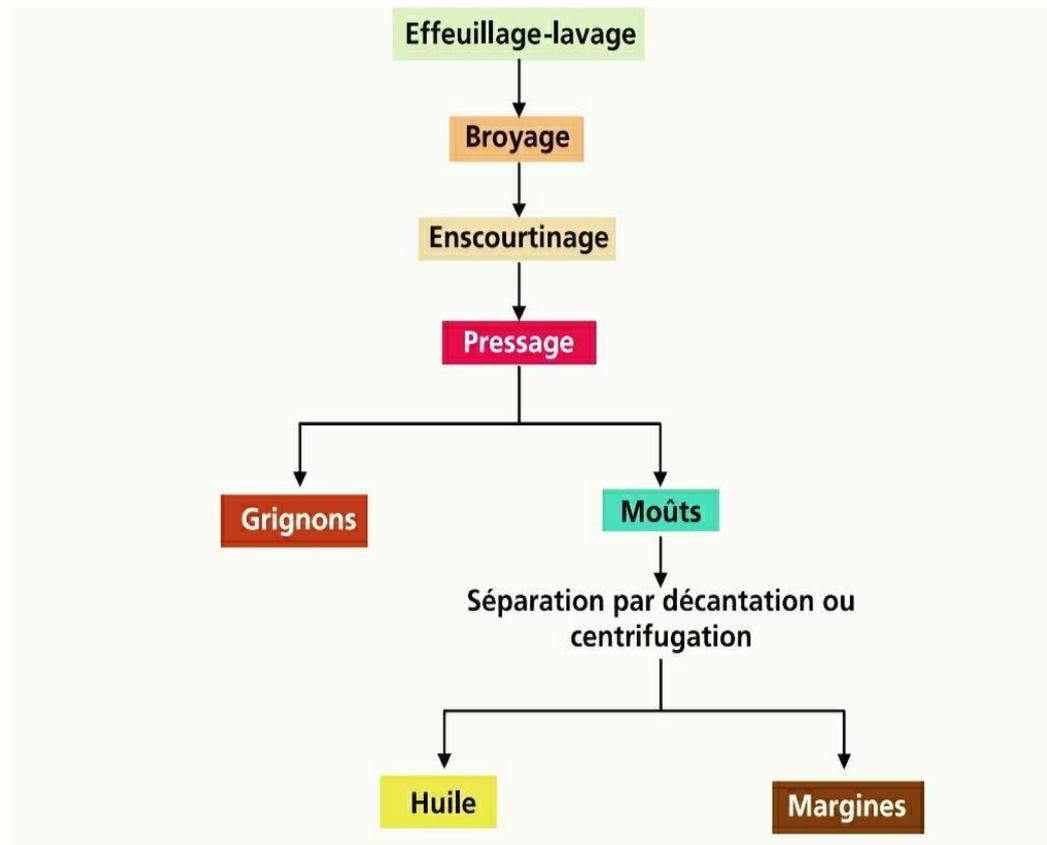


Figure I -5 : Le plan du Système discontinu d'extraction par presse [10].

I.6.2. Système continu :

Le processus industriel de transformation le plus commun est un système d'extraction en continue avec deux centrifugations (horizontale puis verticale). La centrifugation verticale peut être à trois phases ou l'addition d'eau est indispensable. A cet effet les sous-produits :

Huile, margines et de grignons incorporés avec de l'eau de végétation ou peut être à deux phases (sans injection d'eau ou très peu) avec obtention d'huile et de grignons plus humides [12].

I.6.2.1. Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases :

Il s'agit d'un système de type mouture / centrifugation à trois phases (système à cycle continu). Le broyage est réalisé par des broyeurs mécaniques à disques ou à marteaux. Ces broyeurs fonctionnent en continue et la pâte est alors obtenue instantanément. Cette pâte est ensuite malaxée dans un bac en inox, dans lequel tourne une spirale ou une vis sans fin, également en inox. La pâte malaxée est injectée par une pompe dans une centrifugeuse dont l'axe est horizontal appelée aussi décanteur. Cette dernière étape permet la séparation des trois

phases (huiles, grignons et margines) (Figure I-6). Cette séparation des pâtes huileuses en grignons et mélange huile/eau se fait par centrifugation continue. Elle requiert des pâtes plus fluides et, à cette fin, de 50 à 100 litres d'eau chaude par 100 kg d'olives sont ajoutés tout au long du procédé. Ensuite, l'huile est séparée des margines par une autre centrifugeuse. Le volume d'eaux résiduelles est donc 2 à 3 fois supérieur à celui produit par le système « Super Presse ».

Les margines issues de ce système sont évidemment moins concentrées. [13]

Ce système présente les inconvénients suivant : Les apports élevés en eau chaude (40 à 60% du poids de la pâte) font que l'huile extraite se trouve appauvrie en composés aromatiques et phénoliques. Ces composés passent dans les margines. Ce système donne aussi des grignons à teneurs élevés en humidité (45 à 55%).

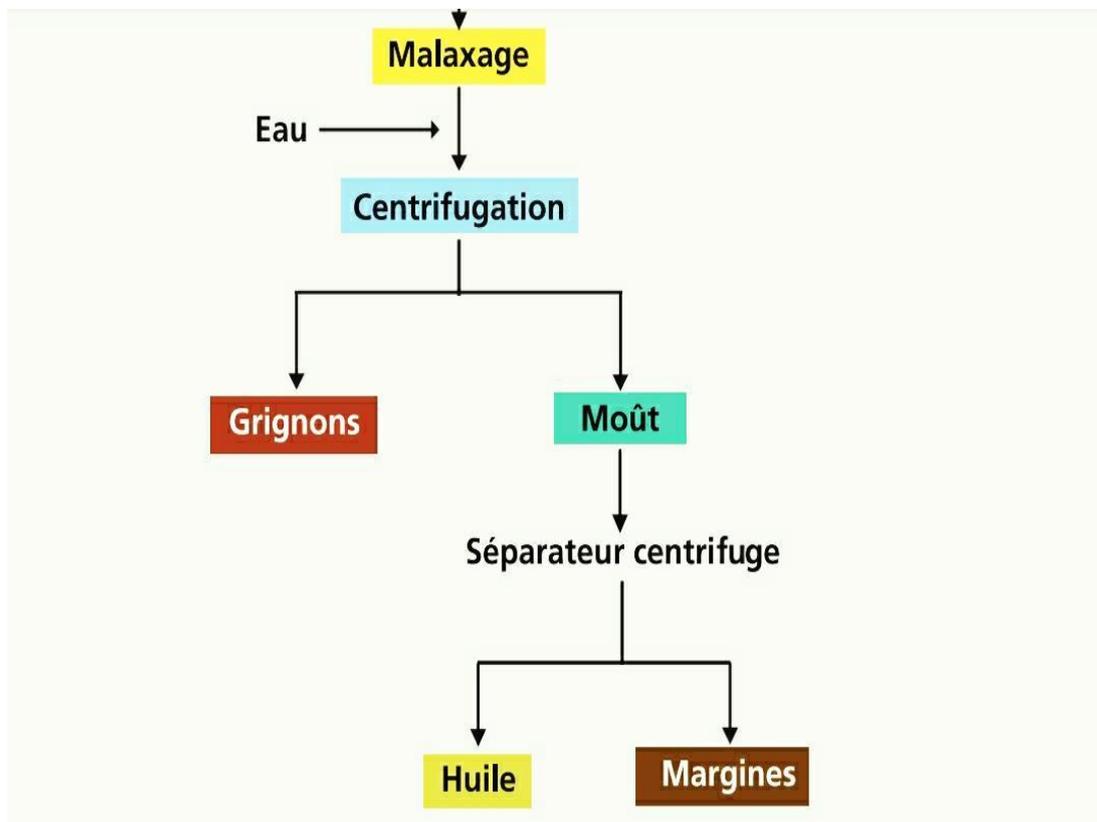


Figure I-6 : Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases [10].

I.6.2.2. Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases :

Le procédé technologique d'extraction des huiles d'olive fonctionne avec un nouveau décanteur avec centrifugation à deux phases (huile et grignon) qui ne nécessite pas l'ajout d'eau pour la séparation des phases huileuse et solide contenant le grignon et les margines. Le rendement en huile généré par ce système est légèrement plus élevé que les autres. Le

décanteur à deux phases permet d'obtenir une huile riche en polyphénols totaux et en orthodiphénols. Ce système est plus respectueux de l'environnement car il ne procède pas à l'augmentation du volume d'effluent liquide appelé margines (Figure I-7) [14].

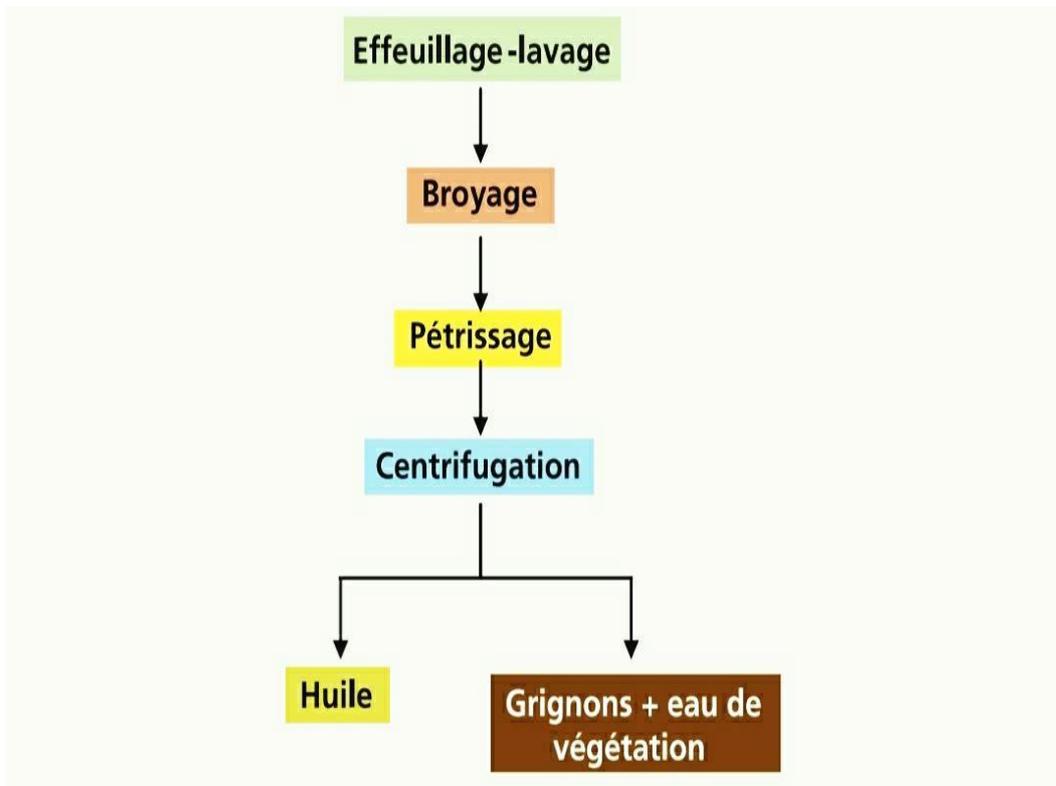


Figure I-7 : le plan du Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases [10].

I.7. Les margines :

I.7.1. Définition des margines :

Appelées également les eaux de végétation sont des effluents obtenus après l'extraction de l'huile d'olive. C'est un liquide résiduel aqueux et visqueux, de couleur brune rougeâtre à noire avec une forte odeur d'olive [15]. Les margines ont une forte charge saline et sont très acides varie de 4 à 5 [16], riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables. Ces sous-produits présentent un problème de pollution majeur pour la plupart des pays méditerranéens, car ils sont les principaux producteurs d'huile d'olive.

Les margines rejetées dans la nature par épandage sur les sols peuvent aussi causer des problèmes environnementaux. Par ce mode d'élimination des effluents, les eaux souterraines peuvent être polluées, ce qui affecte la qualité de l'eau potable. De plus, leur forte charge en polyphénols constitue un risque de pollution très important pour le sol en inhibant son activité

microbienne. Foncées d'odeur désagréable, elles constituent le résidu séparé de l'huile par centrifugation des moûts huileux.

I.7.2. Caractéristiques des margines :

I.7.2.1. Caractéristiques physico-chimiques :

Les margines présentent une composition chimique très complexe et hétérogène. Elles contiennent une variété de composés organiques et minéraux, de nature et de concentration très différentes [17,18]. Cette variation est due essentiellement aux procédés d'extraction d'huile d'olive qui représente l'élément le plus important, au stade de la maturité des olives, à la variété de l'olivier, aux conditions climatiques, à la durée de stockage des olives avant la trituration, au système de culture, à la situation géographique, au temps de stockage des olives avant la trituration, à la nature de conservation des olives et aux techniques et lieu de stockage [19]. La caractérisation physico-chimique des margines est généralement tributaire des techniques et des systèmes retenus pour l'extraction d'huile d'olives et diffère d'un pays à l'autre [20].

Tableau I-1 : Caractéristiques physico-chimiques des margines [21].

| Paramètres | Valeurs |
|-----------------|------------------------------|
| pH | 4.2 à 5.9 |
| Turbidité (NTU) | 140 |
| Couleur | coloration brun-rougeâtre |
| Conductivité | 18 et 50 ms.cm ⁻¹ |
| Température | Ambiante |

I.7.2.2. Caractéristiques biologiques :

Il existe plusieurs paramètres biologiques intervenir dans la caractérisation des margines tel que la demande chimique en oxygène et la demande biologique en oxygène [22].

Tableau I-2 : Caractéristiques biologique des margines [21].

| Paramètres | Valeurs |
|------------------|------------------------------|
| DCO | 100 à 220 Kg /m ³ |
| DBO ₅ | 100 kg /m ³ |
| Polyphénols | 1.2 g/l |

I.7.2.3. Caractéristiques microbiologiques :

Dans les margines d'olive, seuls quelques microorganismes arrivent à se développer. Ce sont essentiellement des levures et des moisissures. Dans la plupart des cas, il y a absence de microorganismes pathogènes et ils ne posent alors aucun problème de point de vue sanitaire [23]. Ces effluents agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en altérant les membranes [15]. Ils peuvent inhiber également l'activité des bactéries symbiotiques fixatrices d'azote dans le tube digestif des ruminants en inhibant leur activité enzymatique.

I.7.2.4. Les facteurs influents sur la qualité et la quantité des margines :

La qualité physicochimique et la quantité des margines est fonction de plusieurs paramètres à savoir :

- Le système d'extraction mis en jeu ;
- La variété d'olives ;
- La maturité ;
- La qualité d'eau utilisée ;
- La période de cueillette ;
- Les conditions climatiques [24,25].

I.7.3. Composition chimique des margines :

Les analyses menées sur les margines (Tableau I-3) peuvent nous renseigner sur les intervalles de variation de leurs différents composants chimiques [22].

Tableau I-3 : Composition chimique générale des margines [26].

| Composant | Teneur (%) |
|--------------------------|------------|
| Eau | 83 – 88 |
| Matière organique | 10.5 – 15 |
| Matières minérales | 1.5 – 2 |
| Matières azotées totales | 1.25 – 2.4 |
| Matières grasses | 0.03 – 1 |
| Polyphénols | 1 – 1.5 |

Remarque : Les résidus secs de la margine présentent des caractéristiques qui en font un produit approprié pour l'alimentation animale. Ces résidus sont composés de :

- 6 % de protéines
- 1 % de lipides
- 0.1 % de fibres
- 82 % de substances non azotées [20].

I. 7.3.1. Fraction minérale :

Les margines comportent des quantités significatives de sels minéraux. Une proportion de 80% de ces sels sont solubles (phosphate, sulfates et chlorures) et 20% sont insolubles (carbonates et silicates) [25].

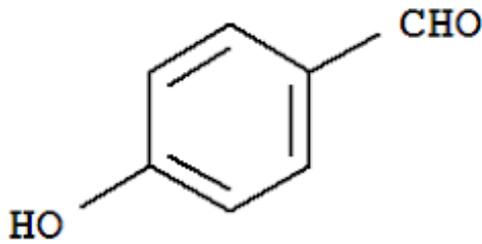
I. 7.3.2. Fraction organique :

Les margines comportent deux fractions organiques : une fraction insoluble constituée essentiellement de pulpes d'olives qui représente la matière en suspension et colloïdale et une fraction soluble dans la phase aqueuse qui contient les sucres, les lipides, les composés azotés, les vitamines, les acides organiques et les composés phénoliques [27].

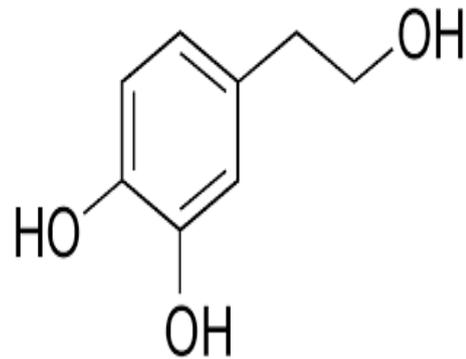
I. 7.3.3. Les composés phénoliques :

Les composés phénoliques forment un très vaste ensemble de substances présentant, au moins, un noyau benzoïque auquel est directement lié un ou plusieurs groupes hydroxyles libres ou engagés dans une autre fonction ester, éther ou hétéroside. Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très Variable. Plus de 50 différents composés phénoliques ont été identifiés dans les margines [28, 29]. 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 caractéristiques organoleptiques de l'huile d'olive vierge dépendent de la présence des composés phénoliques et des substances volatiles [30].

Exemple :



p-hydroxybenzaldéhyde



l-hydroxytyrosol

I.7.4. Impact des effluents d'huileries d'olive sur l'environnement :

Les margines sont considérées parmi les effluents les plus polluants des industries agroalimentaires dans les pays du bassin méditerranéen, Ces eaux fortement polluées causent de sérieux dégâts environnementaux Leur pouvoir polluant est dû principalement à des causes diverses. L'absence de méthodes de traitements adaptées pousse les propriétaires de moulins à huile à rejeter ces eaux dans la nature sans aucun contrôle et surcharger le réseau d'égouts avec des substances toxiques [31].

Le tableau I-4, résume les conséquences de ces rejets non seulement sur l'environnement, mais aussi au niveau des stations d'épuration et égout.

Tableau I-4 : Conséquences environnementales des rejets de margine dans le milieu naturel.

| | Causes | Effet | Référence |
|------------------------------------|--|--|--|
| Sols | <ul style="list-style-type: none"> • Composés phénoliques • Acidité • Huiles et MG • MES | <ul style="list-style-type: none"> • Sols obturés et suffoqués • Mauvaise odeur • Pollution de l'aquifère • Coloration des eaux naturelles • Effet phytotoxique sur la population microbienne | <ul style="list-style-type: none"> [32] [33] [32] [32] [23] |
| Espèces aquatiques | <ul style="list-style-type: none"> • Matière organique • Huile et MG • Composés phénoliques | <ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de la demande en O₂ • Formation des croutes • Dégradation de l'esthétique • Toxicité de la microflore | <ul style="list-style-type: none"> [33] [33] [33] [34] |
| Egouts | <ul style="list-style-type: none"> • Acidité • MES | <ul style="list-style-type: none"> • Destruction de l'écoulement • Putréfaction | <ul style="list-style-type: none"> [33] |
| Station d'épuration des eaux usées | <ul style="list-style-type: none"> • Acidité • MES • Huile et matière grasse • Matières organique • polyphénols | <ul style="list-style-type: none"> • Perturbation persistances de l'activité des boues | <ul style="list-style-type: none"> [33] |

I.8. Traitement de margine :

Bien qu'il n'existe pas encore de solution parfaite permettant le traitement des margines, certains procédés semblent être plus efficaces que d'autres. 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 [15].

Dans cette partie, on va exposer certaines principales technologies disponibles pour le Traitement et / ou l'épuration des déchets générés dans la production de l'huile d'olive.

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 physique.
- Procédés chimique.
- Procédés biologiques. [35]

I.8.1. Procédés physiques :

Les procédés de traitement physique des margines sont des opérations de séparation de matières minérales et organiques solubles et insolubles de leur phase aqueuse.

I.8.1.1. Processus thermiques:

A). Evaporation:

- Evaporation naturelle :

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 [36]. 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 [37].

- Evaporation forcée :

C'est un procédé qui consiste à introduire des panneaux évaporateurs au niveau des bassins de stockage des margines pour faciliter leur évaporation. Le principe est identique à celui de l'évaporation naturel. Cette technique permet d'améliorer les rendements et surtout de réduire la surface et le volume des installations de traitement [38].

B). Séchage :

Le procédé décrit par Ranalli 1991b [39] consiste en un séchoir rotatif à axe horizontal qui utilise les noyaux broyés ou les grignons asséchés comme combustible. Le séchage est assuré par les fumées issues de la chambre de combustion. A l'aide d'un ventilateur, ces

fumées sont dépoussiérées dans un cyclone puis refoulées vers une cheminée. L'ensemble est séché à environ 100°C. Ce séchage apporte un accroissement d'environ 1% de la teneur en huile.

Ce procédé a été également amélioré par d'autres techniques, notamment l'addition de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 6% au mélange (margines + grignons) suivi d'un séchage à fond et d'une extraction de l'huile par l'hexane [40].

C). Incinération :

L'incinération est une technique coûteuse complexe et extrêmement gourmande en énergie. Elle paraît d'autant moins appropriée lorsque les margines sont composées à plus de 80 % d'eau. Elle permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de brûler ensuite les matières organiques [41].

I .8.1.2. Techniques membranaires :

Les margines peuvent être aussi traitées par des techniques membranaires. Ces processus se basent sur l'utilisation de membranes de filtration qui permettent la séparation des substances dissoutes selon la taille des particules et la charge électrique.

A). Ultrafiltration :

Ce procédé repose sur la filtration à travers une membrane permettant la rétention de macromolécules de masse moléculaire supérieure à 500. 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 [42, 43 ; 44].

B). Osmose inverse :

L'osmose inverse permet de séparer une solution en deux phases : l'une concentrée et l'autre diluée sous une pression allant jusqu'à 80 bar. Des essais de traitement des margines ont été réalisés par cette technique [42 ; 43], les margines obtenues étaient limpides et incolores. [44]

C). Electrodialyse :

L'électrodialyse est un procédé électro-membranaire fondé sur la dissociation des molécules ionisées en les transférant à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'effet d'un champ électrique. Cette technique est utilisée pour la récupération des composés

phénoliques des margines [44], ou pour la réduction de leur contenu en ces composés afin de faciliter le traitement biologique ultérieur [45].

I .8.2. Procédés biologiques :

La biodégradation pourrait être définie comme étant la décomposition de la matière par le biais d'un agent biologique en particulier, les micro-organismes. Ces derniers jouent un rôle très important dans le processus de dépollution et permettent la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine [44].

La dégradation biologique à l'opposé des procédés physico-chimiques est considérée comme une méthode plus saine, efficace et moins coûteuse pour la réduction des polluants [46 ; 47].

I .8.2.1. Traitement anaérobie des margines :

Le traitement anaérobie peut être aussi utilisé pour le traitement des margines, tel qu'il demande peu d'énergie et produit peu de rejets que le traitement biologique aérobie.

Le compost produit est utilisable pour l'agriculture, ce qui diminue le cout supplémentaire de traitement des boues. Les métabolites produits sont : le gaz carbonique, le méthane et de l'eau. Selon Martin et al. 1991, la digestion anaérobie est performant. Elle permet une réduction de la DCO de l'ordre de 40% A 85%. [48].

I .8.2.2. Traitement aérobie des margines :

Les effluents d'huileries d'olive sont caractérisés par la présence en grandes quantités des matières organiques pour cela ils ne peuvent pas être traités directement par une voie aérobie. De ce fait plusieurs auteurs ont recommandé de les diluer avant leur traitement, soit avec l'eau [49], soit avec des eaux usées domestiques [50]. Plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement et prétraitement des effluents d'huileries d'olive par voie aérobie en utilisant des souches de microorganisme telles que les Basidiomycètes, *Pleurotusostreatus* et *Aspergillus* en raison de leur grand pouvoir de dégrader les composés phénoliques [51]. Les tests de toxicité ont montré une diminution de la toxicité des effluents d'huileries d'olives après le traitement par ces microorganismes. En effet, les microorganismes aérobies dégradent les composés organiques par oxydation avec l'oxygène de l'air et utilisent la plupart de ces composés organiques présents dans le milieu pour leur nutrition et leur reproduction. Toutefois, les concentrations élevées en matière organique peuvent être tolérées lorsque le temps de rétention est long et/ou avec un pourcentage de recyclage élevé. Les effluents

d'huileries d'olive étant très chargés en matière organique ne peuvent pas être traités directement par ces procédés. L'inconvénient majeur du traitement aérobie est la consommation importante d'oxygène. Dans le but de réduire de cette consommation ainsi que la toxicité des effluents d'huileries d'olive vis-à-vis des microorganismes épurateurs, des prétraitements physiques, chimiques ou physicochimiques de ces déchets ont été recommandés par plusieurs auteurs.

L'utilisation de deux procédés à la fois a permis d'avoir de meilleurs résultats par rapport à l'utilisation d'un procédé biologique direct [52].

I .8.3. Procédés chimiques :

Le traitement chimique des margines est réalisé afin de réduire l'intensité de leur coloration [53 ; 54]. Il peut être utilisé en tant que prétraitement ou traitement de finition après épuration biologique. Ces techniques sont basées généralement sur les phénomènes de coagulation-floculation ou d'adsorption.

I .8.3.1. Coagulation-floculation :

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 certains coagulants. Ce type de traitement reste le plus global et certainement le moins coûteux par rapport à la masse de matières éliminées [55]. [56] a obtenu des réductions de 35% et de 31% de la matière organique en utilisant respectivement des sels de fer et des sels d'aluminium. La coagulation par la chaux a donné une réduction de la DCO de 40 à 50% [57]. Ce processus peut être utilisé après traitement biologique pour éliminer les matières en suspension et les polluants résiduels [22].

I .8.3.2. Adsorption :

L'adsorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires est le charbon actif. Cependant, il est non seulement une matière relativement chère, mais après saturation, le coût de régénération pour sa réutilisation est élevé. D'autant plus que l'adsorption sur charbon actif est généralement limitée pour l'élimination des substances non polaire [58]. Ainsi, d'autres adsorbants organiques et inorganiques de substitution ont été étudiés ces dernières années. [59] ont montré que le prétraitement des margines par adsorption sur bentonites permet d'obtenir une bonne réduction de la DCO allant jusqu'à 61,6% à pH 6, 5. ont utilisé aussi ce processus d'adsorption sur des argiles de Fès. Ils ont obtenu après optimisation du système un taux d'abattement de la DCO de l'ordre

de 86%. Ce même procédé a été réalisé par [60] sur une argile activée (bentonite jordanienne), les pourcentages d'élimination des polyphénols et de la DCO sont de l'ordre de 81% et 71% respectivement. La réalisation de ce procédé à grande échelle rencontre plusieurs difficultés, vu l'importance de la quantité d'argiles utilisée. Vu la forte charge organique contenue dans les margines, ces procédés chimiques nécessitent généralement l'ajout de grandes quantités de réactifs. Ce qui pose le problème de la production des boues putrescibles et du coût élevé des réactifs.

I.9. Conclusion :

Les margines présentent une source de pollution pour l'environnement, d'où la nécessité de leurs traitements ou de leurs valorisations. Jusqu'à nos jours, le traitement des margines constitue un problème complexe vue la qualité et la quantité des substances chimiques qu'elles renferment.

Chapitre II
Le Phénomène
d'adsorption

II .1. Introduction :

L'adsorption est un phénomène qui a été observé pour la première fois par C.W.Scheele pour les gaz et par Lowitz en 1785 et Kraemer en 1930 pour les solutions [1]. Aujourd'hui, elle est reconnue comme un phénomène significatif dans la majorité des processus physique, biologique et chimique. L'adsorption, particulièrement par le charbon actif est devenue une opération très utilisée pour la purification des eaux, eaux usées et dans une gamme variée de problèmes environnementaux.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer son principe, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II .2. L'adsorption :

Aujourd'hui, la technologie de séparation ou bien le traitement par adsorption est la technologie la plus importante. Ce procédé permet d'éliminer une très grande diversité des composés toxiques dans notre environnement. Elle définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ion métallique, molécule organique ...) d'une manière plus ou moins réversible et sélective (soit thermodynamique soit cinétique) grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées.

II .3. Le principe :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbats sont appelés sites actifs [2].

L'adsorption étant un phénomène de surface, il est nécessaire de disposer de grande surface spécifique (surface d'adsorption par unité de masse ou de volume), ce qui conduit à mettre en œuvre des adsorbants microporeux. Bien entendu, les propriétés physico-chimiques de ces matériaux (polarité, fonctions chimiques de surface) jouent un rôle déterminant dans les énergies de liaison avec les adsorbats [3].

II .4. Les types d'adsorption :

Il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature (Tableau II-1).

II .4.1. L'adsorption chimique ou chimie-sorption :

L'adsorption chimique (ou encore adsorption activée) résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbât [3]. La chimisorption est spécifique des fonctions compatibles adsorbât/adsorbant et les interactions sont beaucoup plus fortes que celles ayant lieu lors de la physisorption avec une énergie supérieure à 100 kJ.mol^{-1} ; ces fortes énergies rendent l'adsorption chimique difficilement réversible. Elle se caractérise par des vitesses d'adsorption lentes et une désorption difficile. De plus, au contraire de la physisorption, l'adsorption chimique ne permet la fixation des molécules qu'en monocouche. En effet, la chimisorption est monomoléculaire à cause des liaisons de valence entre les molécules d'adsorbât et les sites actifs de surface de l'adsorbant, excluant ainsi la possibilité d'adsorption d'autres couches. De ce fait, la capacité maximale d'adsorption du matériau est limitée [4].

II .4.2. L'adsorption physique:

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS" (Figure II-1). La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre $5 \text{ et } 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [3 ; 5].

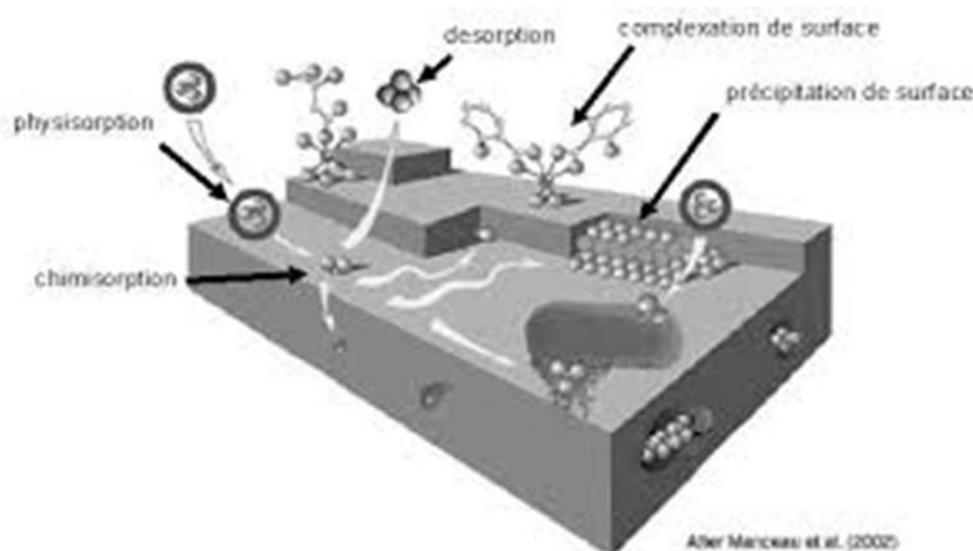


Figure II-1 : Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [3].

Tableau II-1 : Les différences entre les deux types d'adsorption [6].

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|--------------------------|--|---------------------------------------|
| Energie d'adsorption | 5 à 10 Kcal/mole | 20 à 100 Kcal/mole |
| Température de processus | Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat | Elevée |
| Nature de liaison | Physique (Van der Waals) | Chimique |
| La désorption | Plus ou moins parfaite | Difficile |
| Energie d'activation | Non appréciable | Peut être mise en jeu |
| La cinétique | Très rapide | Lente |
| Etat de surface | Formation de multi-couches | Conduit tout ou plus à une monocouche |

II .5. Description du mécanisme d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure II-2).

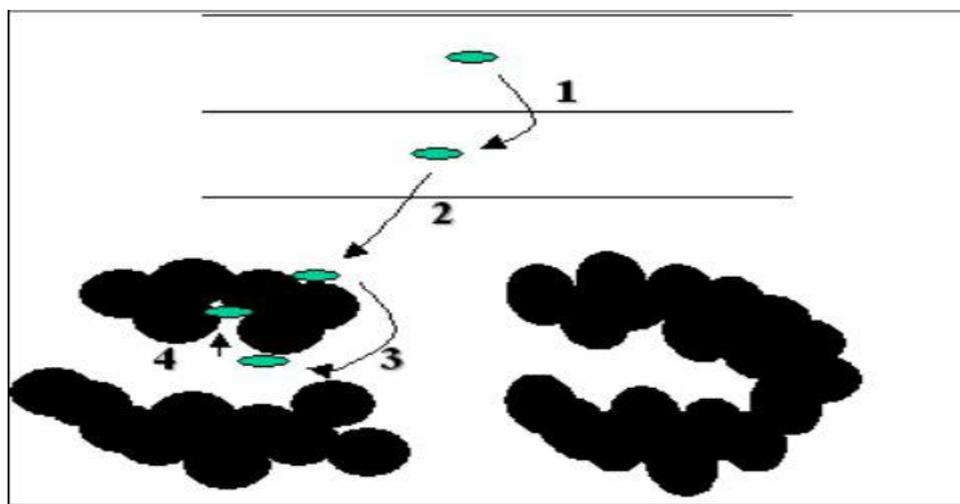
**Figure II-2** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

Tableau II-2 : Les différentes étapes de l'adsorption

| Étapes | Description | Nature |
|---------|--|-------------|
| étape 1 | diffusion externe : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection). | Très rapide |
| étape 2 | diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f). | Rapide |
| étape 3 | La diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. | Lente |
| étape 4 | Adsorption dans une micropore | Très rapide |

II .6. Facteurs influençant l'adsorption :

II .6.1. Influence de la surface spécifique :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnel à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus la quantité de molécules adsorbées est grande. Il faut que le diamètre de pore soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [7].

II .6.2. Concentration :

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative [8].

II .6.3. La température :

L'augmentation de la température engendre sensiblement le développement des micropores entraînant une augmentation de la capacité d'adsorption des charbons actifs, Mais lorsque la température s'élève au delà de 500 °C, une partie des micropores formés sont détruits, cette diminution du nombre de micropores s'accompagne d'une réduction sensible de la capacité d'adsorption du charbon actif [7].

II .6.4. Vitesse d'adsorption :

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse [8].

II .6.5. Orientation des molécules:

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H [6].

II .6.6. Nature de l'adsorbant :

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [8].

II .6.7. Nature de l'adsorbat :

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord 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 et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de trabe et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [6].

II .7. Les modèles de l'adsorption :

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e).

Il s'agit de la relation $Q_e = f(C_e)$, que l'on appelle isotherme. La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) est exprimée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{X}{m}$$

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ; m : masse d'adsorbant (g).

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale et la concentration finale. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (Q_e) est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e)$$

Avec : V : volume de la solution (L) ; m : masse de l'adsorbant (g) ; C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ; C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir mais dans de surface hétérogène. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches [6 ; 9 ; 10 ; 11].

II .7.1. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir a été proposé en 1916, il est basé sur les hypothèses suivantes:

- La surface du solide est homogène.
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre eux.
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche monomoléculaire.
- L'énergie d'adsorption est constante.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$X/m = k_L(X/m)_m C_e / (1+K_L C_e) = Q_e = k_L Q_m C_e / (1+K_L C_e)$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l) ;

(X/m) , Q : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g) ;

$(X/m)_m$, Q_m : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g);

K_L : paramètre de Langmuir.

L'équation est intarissable de la manière suivante :

$$1/ (X/m) = 1/ K_L(X/m)_m C_e + 1/ (X/m)_m$$

$$C_e/ (X/m) = 1/ K_L(X/m)_m + C_e/ (X/m)_m$$

En traçant la droite $C_e/ (X/m) = f (C_e)$, on obtient une droite de pente $(1/(X/m)_m)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/ K_L(X/m)_m$, d'où on tire la valeur de la capacité maximum de la monocouche, en ce qui concerne l'adsorption en phase liquide et le paramètre de Langmuir.

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$R_L = 1/1+K_L C_0$$

D'où : lorsque $0 < R_L < 1$: les conditions d'adsorption sont favorables, les conditions sont défavorables lorsque $R_L > 1$, linéaire pour $R_L = 1$ et irréversible si $R_L = 0$ [6 ; 11].

Plusieurs types d'isothermes qui sont reliés à divers modes de fixation de l'adsorbant sur l'adsorbant (Figure II-3).

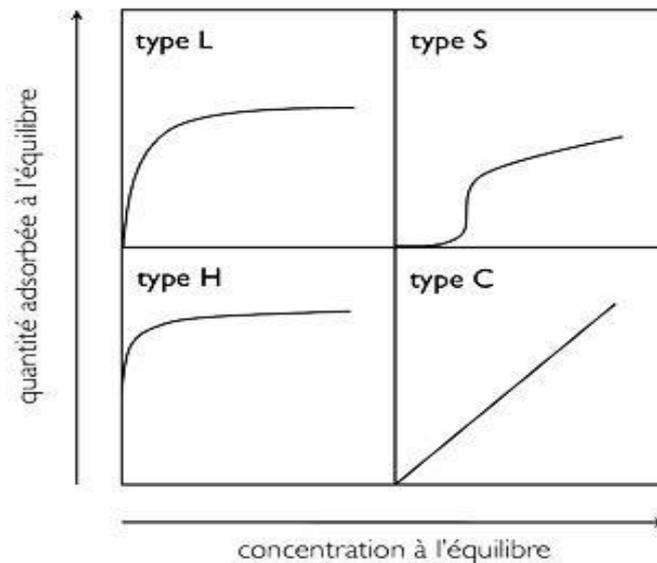


Figure II-3 : Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.

Type S: Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L: Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide ; elle se fait en monocouche [6]. La courbe suppose une saturation progressive de l'adsorbant [9].

Type H: C'est un cas particulier de l'isotherme L, où la courbe ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C: Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage [6 ; 9].

II .7.2. Modèle de Freundlich :

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution ; il est basé sur les hypothèses suivant :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents;
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules;
- La présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant ;
- La surface de l'adsorbant est hétérogène;

- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est [10 ; 6] :

$$X/m = k_F C_e^{1/n}$$

D'où :

(X/m) : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l);

K_F et n : paramètres caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

K_F : est la constante de Freundlich qui est relative à la capacité maximale d'adsorption.

$1/n$: est une constante adimensionnelle qui donner une indication sur l'intensité de l'adsorption.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\ln (X/m) = 1/n \ln C_e + \ln K_F$$

En traçant la droite $\ln (X/m)$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente ($1/n$) et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n .

Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants :

- Isotherme est linéaire de type C : $1/n_F=1$;
- Isotherme est convexe de type S : $1/n_F>1$ et l'adsorption est défavorable ;
- Isotherme concave de type L : $1/n_F<1$ et l'adsorption est favorable ;
- Isotherme de type H : $1/n_F\ll 1$ [6 ; 10].

II .7.3.Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) :

La théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET) 1938 est une extension de la loi de Langmuir (Adsorption d'une monocouche) ; elle repose sur l'adsorption physique en multicouches Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées, représentée sur la figure II-4.

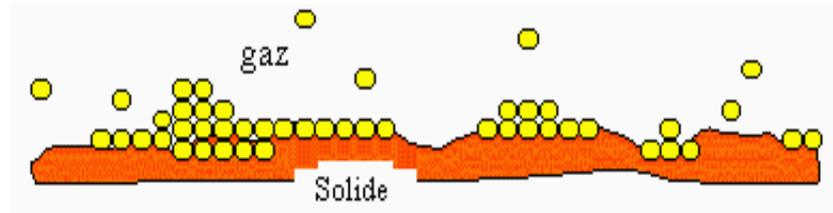


Figure II-4 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

L'isotherme de (BET) repose sur les hypothèses ci-dessous :

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption relie à la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$C/Q_e (C_0 - C) = 1/Q_m K + K - 1/Q_m K (C/C_0)$$

Où :

Q_e : La capacité de rétention au temps t ;

Q_m : La capacité de rétention monomoléculaire ;

C : La concentration au temps t ;

C_0 : La concentration initiale ;

K : Constante d'adsorption de BET.

L'isotherme B.E.T. a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux (Figure II-5) [6 ; 9].

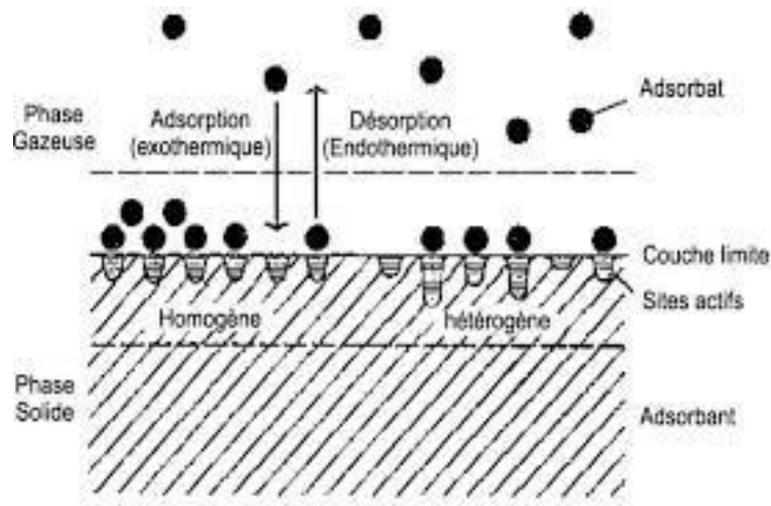


Figure II-5 : les différents sites actifs d'adsorbant.

II .8.Etude thermodynamique de l'adsorption [3 ; 8 ; 12] :

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus Thermique. Soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$k_d = Q_e/C_e$$

Avec :

k_d : constante thermodynamique de distribution d'adsorption ; Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g-1); C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = - R T \text{Ln } K_d ; \text{Ln } K_d = -\Delta G/R T$$

Avec :

ΔH : variation de l'Enthalpie (cal/mole) ; ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K⁻¹) ;
R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K) ; T : température absolue (K).

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\text{Ln } K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T}$$

Le tracé de la droite Ln K_d en fonction de 1/T permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50$ KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique donc chimisorption.

II .9. L'adsorbat :

II .9.1. Définition :

Les adsorbats sont des matériaux (ions ou molécule) ayant des molécules de petite taille soluble dans le solvant mieux. Les trois adsorbats couramment utilisés sont le méthanol, l'eau et l'ammoniac. Leurs caractéristiques les plus importantes sont : la chaleur latente, le volume spécifique, la pression de saturation, la stabilité chimique avec l'adsorbant et l'impact sur l'environnement [13].

II .9.2. Les propriétés de l'adsorbat [14] :

| | |
|------------------------|---------------------------|
| *masse moléculaire | *réactivité chimique |
| *structure moléculaire | *désirabilités dans l'eau |
| *point d'ébullition | *solubilité dans l'eau |
| *température critique | *limites d'explosivité |
| *chaleur d'adsorption | *caractère corrosif, etc. |
| *mouillage | |

II .10. L'adsorbant :

II .10.1. Définition :

Les adsorbants sont des matériaux poreux qui ont des tailles des pores variant en générale entre quelque angström à une centaine d'angström et une surface spécifique (surface/unité de masse) supérieure à 100 m² /g.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption [15].

II .10.2. Les différents types d'adsorbant :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées (Tableau II-3).

Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice [16].

Tableau II-3 : Caractéristiques physique de l'adsorbant [17].

| Adsorbant | Taille des pores (A°) | Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) | Porosité interne | Masse volumique apparente (kg.m ⁻³) |
|--------------------------------|-----------------------|---|------------------|---|
| Charbon actifs | 10 à 40 | 400 à 2000 | 0.4 à 0.8 | 300 à 600 |
| Tamis moléculaires carbonés | 30 à 80 | 300 à 600 | 0.35 à 0.5 | 500 à 700 |
| Zéolithes | 30 à 80 | 500 à 800 | 0.3 à 0.4 | 600 à 750 |
| Gel de silice | 20 à 50 | 600 à 800 | 0.4 à 0.5 | 700 à 800 |
| Alumines activées | 10 à 60 | 200 à 400 | 0.3 à 0.6 | 800 à 950 |
| Adsorbants à base de polymères | 40 à 200 | 100 à 700 | 0.4 à 0.6 | 400 à 700 |

II .10.3. La surface spécifique :

La surface spécifique ou aire massique (en m².g⁻¹) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Elle est clair que l'on cherche à conférer aux

absorbants une grande surface spécifique [18]. Elle possède une influence très marquée sur la capacité d'adsorption.

Cette surface peut être classée en deux types : surface externe et surface interne (figure II-6).

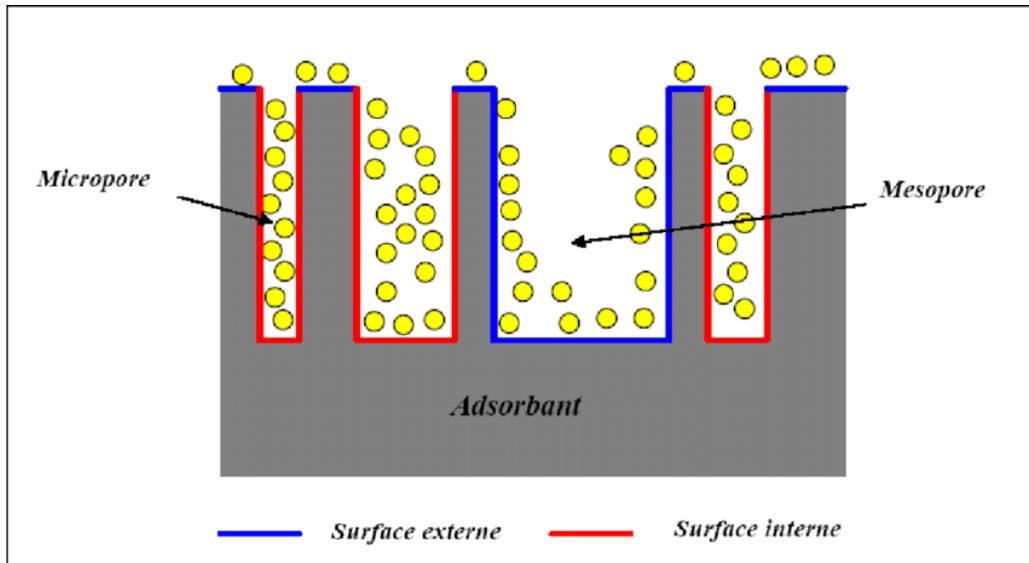


Figure II-6 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

II .10.4. La distribution de taille des pores :

La distribution est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 1 a classé les milieux poreux selon leur taille de pore (de diamètre D) comme suit [19]:

- Micropore : $D < 2\text{nm}$
- Mésopore : $2\text{nm} \leq D \leq 50\text{nm}$
- Macropore : $D > 50\text{nm}$

II .11. Critère de choix de l'adsorbât et l'adsorbant :

Le couple adsorbant/adsorbât qu'il faut être compatible avec l'environnement, est l'un des facteurs les plus importants des systèmes de réfrigérations et les pompes à chaleur à adsorption [20].

Pour les adsorbats les caractéristiques citées précédemment doivent être vérifiées. De l'autre côté les adsorbants doivent posséder les caractéristiques suivantes [20 ; 21] :

- Une capacité d'adsorption élevée,

- Une grande conductivité thermique,
- Un coût bas,
- Stabilité thermique et facilité de régénérations,
- Dureté et résistance mécanique.

Un autre critère très important pour la réaction d'un couple adsorbant/adsorbat appropriée est la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. (Physisorption et chimisorption).

II .12. Le charbon actif :

Le charbon actif également appelé charbon activé est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Il est connu et apprécié pour son rôle d'adsorbant ou d'agent d'adsorption. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse [22 ; 23].

Le conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs : « Ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ; Ces matériaux issus d'un procédés industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne ; Ils sont en conséquence appelés adsorbants » [20].

II .12.1. Les types de forme des charbons actif :

Il existe deux formes principales de charbon actif (Tableau II-4):

Charbon Actif Granulaire (CAG) - ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.

Le Charbon Actif en Poudre (CAP) - pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.

Tableau II-4 : Comparaison entre CAP et CAG [24].

| Avantage | Inconvénient |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Le CAP coûte moins cher que le CAG ; • Des quantités supplémentaires de CAP peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires; • L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. | <ul style="list-style-type: none"> • Le CAP ne peut pas être régénéré ; • Une quantité très importante de CAP est nécessaire pour enlever toutes les traces d'impureté ; • La concentration maximum applicable est limitée à 80 mg/L. |

Il existe aussi **une troisième** forme appelée **le Charbon Actif Extrudé** de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm (Figure II-7). Le charbon Actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [25].



A) Extrudé

b) Poudre CAP

c) Granulaire CAG

Figure II-7 : Les types de forme des charbons actifs.

II .12.2. La structure poreuse d'un charbon actif :

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes, (figure II-8) [26]:

Les micropores, Les mésopores et Les macropores [27].

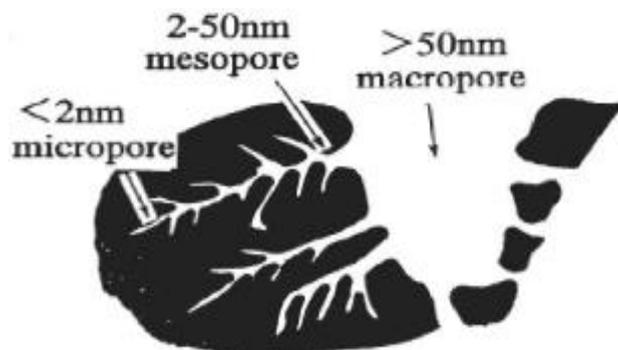


Figure II-8 : Structure des pores du charbon actif [28].

II .13. La préparation de charbon actif :

Le charbon actif peut être obtenu au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation.

II .13.1. La carbonisation :

La carbonisation (ou pyrolyse) est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que les carbones sont éliminées (des hétéro-éléments). Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 400 et 800°C [5] sous atmosphère inerte (Absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [3].

II .13. 2. Activation :

L'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant. L'étape d'activation a pour but de développer, améliorer la porosité et de nettoyer les pores du produit résultant de la carbonisation. Lors de la carbonisation la structure des pores est remplie avec des produits bitumineux. Quand ce dernier est décomposé, il bloque les pores. Généralement, l'activation conduit à une très forte augmentation de sa surface spécifique il existe deux méthodes pour faire l'activation du charbon : activation physique et activation chimique. [8].

II.13.2.1. Activation physique :

Elle concerne la gazéification partielle du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau (H₂O) dioxyde de carbone (CO₂) ou d'oxygène (O₂) à des températures entre 850 et 1000°C. La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement de pores). [5 ; 8].

II.13.2.2. Activation chimique :

L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C [5 ; 8] , puis est lavé et séché. La nature de l'atmosphère gazeuse (vapeur d'eau, CO₂, CO, gaz inertes) peut également jouer un rôle important dans les mécanismes d'activation [3].

Suite à l'activation, les pores du charbon actif ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

II .14. Conclusion :

Le procédé d'adsorption est une technique bien connue aujourd'hui. La capacité d'adsorption est intimement liée au rapport spécifique : surface/poids de l'adsorbant. L'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie est incontestablement le charbon actif. Ce dernier est obtenu `a partir du chauffage du bois à très haute température en absence de l'air, le coke de pétrole ou les noix des certains fruits ...etc. ainsi une carbonisation à l'aide d'un agent activant.

Partie expérimentale

Chapitre III
Matériels et méthodes

III.1. Introduction :

Dans le cadre de l'étude du traitement des effluents d'industries agro-alimentaires de la ville d'Annaba, nous avons réalisé la présente étude sur les effluents d'une huilerie de cette ville (Figure III-1).

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail ainsi que les différentes méthodes utilisées. Pour cela, trois axes ont été envisagés :

- **La première partie :** Les différentes étapes de prétraitement de la margine et sa caractérisation.
- **La deuxième partie :** Descriptions des étapes de préparation de charbon actif et les différentes techniques de caractérisations de charbon actif préparé.
- **La troisième partie :** Le protocole expérimental d'adsorption et la caractérisation de la margine après l'adsorption.

III.2. La margine :

Prélèvement de l'échantillon :

Les margines que nous avons étudiées lors de ce travail appartiennent à la région de Ain el barda Annaba (exactement à moulin d'olive à trois phase EL HAJJ BEN SASSI).

Le prélèvement d'échantillon a été effectué durant la campagne oléicole (Novembre 2019 - Mars 2020). Les échantillons étaient prélevés à partir du bassin de stockage des margines et doivent être homogènes, et obtenu sans modification de leurs caractéristiques. Nos échantillons ont été prélevés dans des récipients propres rincés plusieurs fois avec la margine à analyser puis fermés hermétiquement sans laisser de bulles d'air dans le flacon. Ensuite, transportés le plus tôt possible au laboratoire afin de les conserver à 4 °C pour un contrôle physico-chimique et biologique.



Figure III -1 : Huilerie d’olive EL HAJJ BEN SASSI (Ain El Barda).

III.2.1. Les différentes étapes pour prétraitement de margine :

- ❖ Filtration de margine



Figure III -2 : Dispositif de filtration de margine.

- ❖ Centrifugation de margine filtré à 2000 tr/mn pendant 20 mn à l’aide d’une centrifugeuse de type sigm.



Figure III- 3 : Appareil de centrifugation de margine

- ❖ Traitement la margine par l'Hexane à l'aide d'une ampoule à décanté (mélange 100 ml d'hexane avec 500 ml de margine) pour éliminer la matière grasse.

On conserve la margine traité dans le congélateur pour éviter sa fermentation.

III.2.2. Caractéristiques de la margine :

Les caractérisations de nos margines a été basée sur l'étude des paramètres suivants : pH, l'acidité, Conductivité, Turbidité, Matières en suspensions (MES), Taux de matière grasse, l'humidité et de matière sèche, Demande biologique en oxygène (DBO₅) et Demande chimique en oxygène (DCO).

III.2.2.1. Détermination du pH :

On peut mesurer la valeur du pH avec un pH-mètre (multi paramètre) de type HANNA (HI 9829) instruments préalablement étalonné avec des solutions tampon pH 4.7 et 10 [1].

Mode opératoire : 400 ml de margine ont été transvasés dans un bécher de 500 ml, puis on a plongé la sonde dans la solution et on a agité pendant 30 secondes jusqu'à ce que le pH-mètre indique une valeur stable du pH (Figure III-4).



Figure III- 4 : Appareil de PH-mètre.

III.2.2.2. Détermination de l'acidité :

L'acidité est mesurée par un PH mètre étalonné avec des solutions tampons 4 et 7. On peut mesurer aussi la valeur d'acidité avec un pH-mètre (multi paramètre) de type HANNA (HI 9829).

Mode opératoire : on a mesuré 10 ml de margine à l'aide d'une pipette graduée puis on l'introduit dans un bécher de 100 ml. Le titrage a été réalisé par une solution de NaOH (0.1N) et on a continué le titrage jusqu'à pH 8 [2].

L'acidité en °D = 10V

(V : volume de NaOH versé)

III.2.2.3. Détermination de la conductivité :

La conductivité a été mesurée par un conductimètre (multi paramètre de type HANNA (HI 9829), elle est exprimée en mS.cm^{-1} [1].

III .2.2.4. Détermination de la turbidité :

La turbidité désigne la teneur d'un fluide en matières qui le troublent. On a mesuré la turbidité en Unités de Turbidité Néphalométriques (NTU) à l'aide d'un turbidimètre de type AQUALYTIC AL450T-IR (Figure III-5). [3].

Mode opératoire : on a mis la margine à l'aide d'une pipette gagee dans le flacon jusqu'un le très, on la rebouché et on a commencé la mesure jusqu'une valeur stable.



Figure III- 5 : Dispositif de la détermination de la turbidité.

III .2.2.5. Détermination de la matière en suspension (MES) :

La notion de matière en suspension désigne l'ensemble des matières solides insolubles visibles à l'œil nu présentes en suspension dans un liquide. Elle est déterminée par filtration sur des porosités $0.45 \mu\text{m}$ de diamètre [3].

Mode opératoire : La teneur en MES a été déterminée par différence de poids du filtre avant et après filtration et séchage à l'étuve à 105°C pendant 24h.

$$MES = \frac{PF - PS}{PF}$$

PF : poids du filtre avant séchage

PS : poids du filtre après séchage

III .2.2.6. Détermination de taux de matière grasse MG :

Consiste à détermination le pourcentage de matière grasse totale dans la margine. [4]

Mode opératoire : on a mesuré 100 ml de margine à l'aide d'une éprouvette puis on la laissé décanter pendant 24 heures, on a déduit le taux d'huile résiduelle remonté exprimée en g/l.

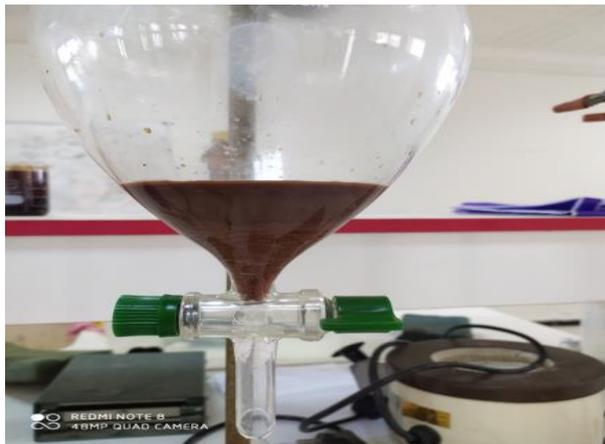


Figure III- 6 : Ampoule à décanter pour la détermination de taux de matière grasse MG du margine.

III 2.2.7. Détermination de l'humidité et de matière sèche :

On calcule la différence entre le poids de l'échantillon humide et celui de l'échantillon séché [2].

Mode opératoire : à l'aide d'une balance électrique on a mesuré 20 g de margine qui a été séché à 105°C pendant 24 h, puis refroidi dans un dessiccateur. La teneur en eau est exprimée en pourcentage de masse :

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{P - PS}{P - P0} \quad MS(\%) = 100 - \text{Humidité (\%)}$$

P : poids du creuset + échantillon avant séchage.

PS : poids du creuset + échantillon après séchage.

P0 : poids du creuset vide.

III.2.2 .8. Détermination de la DBO₅ :

La demande biochimique en oxygène (DBO₅) est une expression pour indiquer la quantité d'oxygène qui est utilisée pour la destruction de matières organiques décomposables par des processus biochimiques (Figure III.7). La teneur en oxygène a été déterminée selon la méthode suivante dans une enceinte thermo statée à 20°C (AFNOR, T 90- 103), en obscurité et pendant 5 jours [3].

Mode opératoire :

- Mesurer la quantité désirée avec le ballon jaugé de trop-plein et verser dans la bouteille propre ;
- Introduire le barreau magnétique dans chaque bouteille ;
- Mettre 4 pastilles d'hydroxyde de sodium dans chaque bouchon intérieur ;
- Visser sans fermer hermétiquement le bouchon ;
- Mettre sur le système d'agitation à 20°C ;
- Laisser s'établir l'équilibre pendant 30 min et fermer hermétiquement le bouchon ;
- On les mit à incuber à 20°C à l'obscurité pendant 5 jours.

Les valeurs de DBO₅, sont exprimées comme suite :

$$DBO_5 \text{ (mg d'O}_2\text{/l)} = \text{Valeurs lues} * \text{facteur dilution}$$

Remarque :

La dilution des margines par des eaux usées urbaines a été réalisée dans le but d'améliorer l'activité biologique dans le filtre.

Les échantillons de margines ont été préalablement dilués,ensemencés par des eaux usées urbaines et leur pH a été ajusté à pH neutre.

Le facteur de la dilution = 50



Figure III- 7 : Appareillage de détermination de la DBO₅.

III .2.2.9. Détermination de la DCO :

La demande chimique est la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation chimique de toute la matière organique biodégradable ou non contenue dans une eau. Elle a été effectuée par la méthode de dichromate de potassium. Le principe de cette méthode est basé sur une oxydation à ébullition (150°C pendant 2 heures) des matières réductrices par un excès de dichromate de potassium en milieu acide (H₂SO₄), et en présence du sulfate d'argent comme catalyseur et du sulfate de mercure comme complexant des chlorures (Figure III-8) [1].

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

$$\text{DCO (mg d'O}_2\text{)} = \text{la valeur de DCO} * \text{facteur de dilution}$$

Le facteur de la dilution =10

Mode opératoire :

- On prend 1 ml de l'échantillon puis la diluée 10 fois avec l'eau.
- On met l'échantillon prélevé dans des flacons de verre. (DCO/SBS : 0-15000mg/ppm).
- On pose les flacons dans un DCO-mètre a 150°C pendant 2 heures. Après on met les flacons dans un spectrophotomètre ; ensuite on lit les résultats.



Figure III- 8 : Appareillage de détermination de la DCO.

III .2.2.10. Déterminer de la matière oxydable :

La relation empirique de la matière organique en fonction de la DBO₅ et DCO est la suivant [5] :

$$\text{MO} = (2\text{DBO}_5 + \text{DCO}) / 3 \text{ mg. O}_2 / \text{l}$$

III.3. Charbon actif :

La matière première utilisé dans ce travail est le grignon d'olive, a été collecté en 2020 dans la région de Ain el barda « Annaba» (exactement à moulin d'olive EL HAJJ BEN SASSI) (Figure III-9).



Figure III -9 : Les grignons d'olives.

III.3.1. Préparation de la matière première :

Pour la préparation du charbon actif nous avons retenus un traitement physico-chimique en se basant des données bibliographiques que nous avons dites plus tôt.

Les grignons d'olive collectés sont lavés à l'eau de robinet afin d'éliminer toute sorte de poussières et d'impureté adhérente, puis on a rincé cet échantillon par l'eau distillée. Après le rinçage avec l'eau distillée, la matière est séchée à 105 °C pendant 24 h à l'aide d'une étuve. Ensuite l'échantillon proyer avec un broyeur ancien.

III.3.2. La carbonisation :

Les grignons d'olives sont calcinés (la matière première) dans un Four de type Controlab TS9021 (30-600°C) pour un palier de 50°C pendant 30 mn. Cette étape conduit à la création des pores dans la surface de charbon (Figure III-10).



Figure III-10 : Le four et les grignons d'olives carbonisés.

III.3.3. L'activation chimique :

Une fois carboniser, le mélange est broyé, puis tamisé à l'aide d'un tamis de laboratoire jusqu'à l'obtention des particules de taille souhaitée, et pour notre étude on a choisi les ouvertures de mailles (100 μm , 300 μm , 500 μm).

Les grignons carbonisés et broyés subissent une opération très importante qui est l'activation chimique aux moyens d'agents activant appropriés et selon différentes proportions. Notre choix s'est incliné sur l'acide phosphorique H_3PO_4 (1N) en raison de distribution poreuse très étendue.

Le mélange de 1g d'acide phosphorique avec 1g de charbon (poudre fine obtenue précédemment) est introduit dans un ballon (250 ml) muni d'un réfrigérant. On soumet l'ensemble à une agitation thermique en le laissant bouillir pendant 3 heure (la température de la solution est maintenue à 100°C), le charbon activé est séparé par filtration simple de la solution.

III.3.4. Lavage :

Après refroidissement, le charbon actif est lavé ensuite abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'agent activant ainsi que la fraction soluble des cendres et ce en mesurant le pH après chaque lavage jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

III.3.5. Séchage :

Le charbon actif proprement dit est ensuite séché à une température de 105°C pendant 24 h à l'aide d'une étuve.

III.3.6. Les méthodes de caractérisation du charbon actif préparé :

Une fois le charbon actif préparé, nous effectuons plusieurs analyses physiques et chimiques dessus, puis nous les comparons avec celles du charbon actif commercial.

III.3.6.1. Analyse physico-chimiques

III.3.6.1.1. Détermination de pH :

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution.

Mode opératoire : dans un ballon muni à un réfrigérant, on met une masse de charbon actif non activé (2g). À laquelle on ajoute de l'eau. On procède ensuite à un chauffage à reflux pendant 30 min puis au refroidissement. Le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre

III.3.6.1.2. Indice d'iode :

L'indice d'iode est un test simple et rapide donnant une indication sur la surface spécifique de l'adsorbant. L'indice d'iode est déterminé selon la méthode ASTM D4607-94 (2006) qui dérive de la norme AWWA [6].

L'indice d'iode est défini comme la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g d'adsorbant.

La méthode analytique adoptée repose sur la technique volumétrique (iodométrique). Elle repose sur des phénomènes redox liés à la transformation de I_2 en I^- ou inversement. L'iode élémentaire est réduit en I^- selon la réaction suivante : $I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2 I^-$

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = 126,93 \cdot X \frac{A}{M}$$

Avec : A le facteur de correction obtenu après le calcul de la normalité du filtrat résiduel et m la masse (g) de charbon actif, X d'iode adsorbé.

III.3.6.1.3. Indice du bleu de méthylène :

La détermination de l'indice du bleu de méthylène donne une information sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'indice de bleu est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 0.1 g de charbon anhydre. C'est un indicateur de pouvoir adsorbant vis à vis de pigment (décoloration).

La méthode de détermination de l'indice de bleu de méthylène est une méthode de caractérisation consiste à étudier la décoloration d'un composé en solution par adsorption sur charbon actif du soluté [6].

Indice du bleu de méthylène (mg/g) = $(C_I - C_R) \cdot V/m$

D'où : C_I : concentration initiale de la solution de bleu de méthylène (mg L^{-1}),

C_R : concentration résiduelle (mg L^{-1}) de la solution de BM,

V : volume de la solution de BM (ml), m : masse du charbon actif utilisée (g).

III.3.6.2. Humidité :

C'est le poids de l'eau contenue dans le charbon, exprimé en pourcentage %. Le charbon actif est généralement défini sur une base d'humidité. Il est déterminé selon le protocole suivant : On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repèse [7]. Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{M3 - M2}{M3 - M1} \times 100$$

M1: la masse initiale du CA utilisée en (g).

M2: La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M3: La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

III.3.6.3. Taux de cendre :

Le taux de cendre ou la teneur en cendres est indiquée en pourcentage en poids et donne des renseignements sur la teneur en minéraux dans le charbon actif. Le taux de cendre a été déterminé par la méthode décrite par [7]. Un échantillon de 0.5 g de charbon est placé dans un creuset. Ce creuset est introduit dans un four à moufle réglé à 650°C pendant 2 h. A la sortie du four, le creuset est refroidi à température ambiante. On pèse à nouveau le creuset. Le taux de cendre est déterminé comme suit :

$$C (\%) = \frac{m3 - m2}{m1} \times 100$$

Où $m1$: la masse de charbon utilisée en (g)

$m2$: la masse du creuset vide avant carbonisation en (g)

$m3$: la masse du creuset rempli après carbonisation en (g)

III.3.6.4. Le Degré d'activation :

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les adsorbants [8]. Il traduit la perte de masse lors de la pyrolyse. Cette perte de masse indique le degré d'activation. Habituellement appelé Burnouf. L'expression du rendement massique est donnée par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100$$

III.3.6.5. Surface spécifique :

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbant donné. A été déterminée par la méthode d'adsorption de bleu de méthylène décrite par [9].

III.3.6.6. Densité apparente :

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif [8]. Elle est exprimée en $\text{kg}.\text{m}^{-3}$.

III.3.6.7. Analyse granulométrique :

Cette technique permet de mesurer la distribution de taille des particules. Les mesures effectuées sont basées sur le principe de la diffusion simple et de la diffraction laser [9].

III.3.6.8. Analyse par spectroscopie IRTF :

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Elle est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge (nombre d'ondes 400 à 4000 cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules [9].

III.4. Etude de la capacité d'adsorption du charbon actif préparé :

Après la caractérisation physico-chimique du charbon actif, il est intéressant de mettre en œuvre ses performances dépolluantes vis-à-vis de certains polluants que l'on trouve dans les margines.

Dans un bécher de 500 ml, on met 100 ml de margine brute mélangé avec 0.1g de charbon au cours d'agitation de vitesse 200 tr/mn pendant près de 30 minutes par un Jar test, cette expérience est réalisée à température ambiante. A la fin le mélange est laissé à décanter

pendant 5mn afin d'obtenir la séparation des deux phases, le surnageant est récupéré par filtration.

Après l'adsorption : nous menons sur la margine obtenue la même première étude pour connaître le rôle de l'adsorption dans le traitement du margine.

III.5. Conclusion :

L'objectif de ce chapitre est consacré à la présentation de la méthodologie et aux matériels utilisés dans le prétraitement de la margine, la préparation du charbon actif, l'adsorption et les méthodes de détermination des propriétés physico-chimiques et caractérisation du charbon actif préparé et de la margine.

Chapitre IV
Résultats et
discussion

IV .1. Introduction :

Dans ce chapitre nous nous tournons vers les résultats trouvés et leurs interprétations.

IV .2. Caractérisation physico-chimique des margines :

Les caractéristiques physico-chimiques des margines brutes, utilisées dans notre étude, sont données dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1: les caractérisations physico-chimique des margines étudiée.

| Paramètre | Valeur |
|----------------------|--------|
| PH | 4.40 |
| MES (g/l) | 10.20 |
| Turbidité (NTU) | 114 |
| Conductivité (ms/Cm) | 10.35 |
| Salinité | 5.89 |
| DCO (g/L) | 90.9 |
| DBO5 (mg/L) | 2300 |
| Humidité % | 90 |
| MG % | 2 |
| L'acidité | 62 |
| MS % | 10 |
| MO (mg/l) | 31833 |

D'après les résultats du tableau, nous pouvons dire que :

- ❖ Ces margines ont une acidité élevée $pH=4.40$ en raison de la présence des acides organiques. Ce qui provoque des effets négatifs sur le milieu naturel où elles sont déversées, cette valeur rend le traitement biologique des margines brutes très difficile vu les conditions de développement des micro-organismes [1].
- ❖ L'acidité est due à la présence des matières organiques, acides phénoliques et acides gras. Elle augmente avec la durée du stockage. Ce phénomène peut être expliqué par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques. Ces réactions se manifestent par un changement de la coloration initiale des margines du marron vers un noir très sombre [2].
- ❖ Les margines sont très riches en matières en suspension, leur teneur est de l'ordre de 10.20 g/l. Cette valeur est similaire à celles rapportées par d'autres auteurs [2, 3]. Ce

résultat est expliquée par l'origine de l'échantillonnage des margines, en effet ces derniers sont prélevés depuis des bassins de stockage durée moyenne (de 14 jours) et les MES baissent sous l'effet de la décantation.

- ❖ Les margines étudiées ont une conductivité électrique trop élevée de l'ordre de 10.35 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.
- ❖ La teneur moyenne en matières organiques exprimée en DCO est de l'ordre de 90.9 g d'O₂/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'O₂/l dans les effluents d'abattoir qui sont considérés comme les principaux rejets à caractère organique dominant. Toutefois, notre valeur reste comparable à celles obtenues par plusieurs auteurs pour les margines issues du système de centrifugation.
- ❖ une charge importante de matières organiques comme tous les rejets liquides issus des activités agro-alimentaire. Cette charge est donnée par une DBO₅ de 2300 mg d'O₂ /L de margine brute, qui caractérisé la pollution oxydable totale.
- ❖ Le taux d'humidité est de l'ordre de 90% à cause des propriétés hydrologique de région.

IV .3. Caractérisation des grignons valorisés :

La composition des grignons dépend du système employé lors de l'élaboration de l'huile d'olives.

Après l'élaboration de notre grignon, on procède à sa caractérisation à travers une série d'analyses physico-chimiques.

Tableau IV-2: Caractérisation des grignons valorisé.

| Paramètres | Valeur |
|--|--------|
| Humidité % | 30.76 |
| Taux de cendre% (avant l'activation chimique) | 27.70 |

D'après les résultats du tableau IV-2, nous pouvons dire que :

- ❖ Une humidité de 30.76 % se situent dans la norme (<45%).
- ❖ La teneur en cendres est de 27.7% supérieur à la norme (10%). Les teneurs élevées qu'on rencontre sont dues à l'absence du lavage et à la présence des olives ramassées du sol. Ce qui laisse à suggérer que notre échantillon présente des propriétés d'un bon adsorbant.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons pu rassembler un certain nombre de données bibliographiques très utiles. Ainsi le travail expérimental nous a permis de nous familiariser avec les méthodes modernes de caractérisation et d'élaboration du charbon actif.

Nos travaux avaient pour objectif de démontrer les qualités adsorbantes d'un sous-produit alimentaire le « grignon d'olive » qu'on cherche à valoriser en l'utilisant comme charbon actif pour le traitement des margines.

L'étude physico-chimique de la marge étudiée a montré qu'elle est acide (pH= 4.40). Elle présente une conductivité électrique de 10.35 ms/cm. la demande biologique en oxygène (DBO₅) était de 2300 mg/l brute. Une forte pollution organique évaluée en termes de DCO (90.9 g d'O₂.l⁻¹).

Nous avons aussi noté, que les grignons d'olives peuvent être aisément transformés en charbon actif en utilisant comme nous l'avons fait le protocole de carbonisation et de l'activation chimique.

La caractérisation physico-chimique du charbon actif et les essais d'adsorption pour le traitement de notre marge n'ont pas été faites à cause de l'épidémie du coronavirus.

En perspective nous suggérons : d'approfondir l'étude de la caractérisation physico-chimique des margines à différentes régions et d'élargir le domaine de variation des paramètres étudiés ; il serait envisageable aussi de réaliser d'autres essais qui porteront sur l'activation chimique avec d'autres agents activateurs.

Références Bibliographique

Référence Bibliographique

Référence Chapitre I

[1]-Méthode d'analyse : Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.0, 1999.

[2]-www.planetoscope2012.com/Commerce/1244-production-d-huile-d-olive-dans-le-monde.html

[3]- **Mendil, M. (2009)**. L'oléiculture: Experiences algériennes. Filaha Innove 4, 6, 23p.

[4] -**Vossen, P. (2013)**. Growing olives for oil. R. Aparicio and J. Harwood (eds.). Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties pp.19-56.

[5]- L'Encyclopédie arabe des décisions en Syrie, le numéro de page de recherche dans le volume: 477, un exemplaire réservé le 04 mars 2016 sur le site Waybacken.

[6]- Ministère de l'agriculture et de la réforme agraire en Egypte, Bulletin technique n ° 3/2004, publié par l'Administration générale de la culture agricole. Copyright 19 septembre 2017 sur Wayback Machine

[7]- **Ghezlaoui, M. (2011)**. Influence de la variété, nature du sol et les conditions climatiques sur la qualité des huiles d'olive des variétés Chemlal, sigoise et d'Oléastre dans la wilaya de Tlemcen. Mémoire de Magister. Université Tlemcen, p 213.

[8]- **Bianchi, G. (1999)**. Extraction Systems and olive oil. OCL, 6: 49 - 55.

[9]- **Amirante, P. Dugo, G et Gomez T. (2002)**. Influence of technological innovation in improving the quality of extra virgin olive oil. Olivae, 93 :34-42.

[10]- **MADRPM/DERD (2006)**. Technologies d'extraction d'huile d'olive et gestion de sa qualité.

[11]- **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.

[12]-**Alba,J.(1997)**. Elaboration de aceite de pliva virgen.In : Brranco,D.Fernandez-Escobar,R,Rallo,L.(Eds),El cultivo del olivo , 2nd Edition.Mundi-Prensa,Madrid.

[13]-www.memoireonline.com/01/14/8685/m_Bioconversion-enzymatique-des-composes-phenoliques-des-effluents-issus-de-l-extraction-d-huile-d-o10.html

[14]-**Chimi, H. (1997)**. Sous produits de la transformation des olives : possibilités de valorisation et traitement des margines.cours international sur l'amélioration de la qualité de l'huile d'olive.11-30.

[15]- **Ranalli, A. (1991)**. L'effluent des huiles d'olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. *Olivae*. 39: 18-34.

[16]- **Hachicha, R. Hachicha, S. Trabelsi, I. Steve Woodward, B. & Mechichi, T. (2009)**. Evolution of the fatty fraction during co-composting of olive oil industry wastes with animal manure: Maturity assessment of the end product. *Chemosphere*, 75, 1382-1386.

[17]-**Fiorentino et al. (2003).Fiorentino,F .Garofalo,A. De Santi, G. Bono., G.B.Giusto,G.Norrito (2003)**. Spatio- temporel distribution of recruits (o group) of *Merluccius* and *Phycisblennoides* (Pisces ; Gadiformes) in the Strait of Sicily (Central Mediterranean). *Hydrobiologie* 503 :223-236p

[18]-**Bambalov, G. Israilides, C. Tanchev, S. (1989)**. Alcohol Fermentation In Olive Oil Extraction Effulents, *Biological Wastes*, 27, 71-75p.

[19]-**Annaki, A. chouch, M .et Rafiq, M. (1996)**. Influence de la duré du stockage des olivessur l'évolution de la composition des margines. *L'eau. Industrie. Les nuisances*. 218,24-28p.

[20]-**Benyahia, N. Zein, K (janvier 2003)**. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. 2ème Conférence Internationale SwissEnvironmental Solutions for Emerging Countries (SESEC II), Lausanne, Suisse.

[21]-**Lutwin, B.Fiestas Ros De Ursinos J A. Geissen, K. Kachouri, M. Klimm, E. Deladore monpezat, G. xanthoulis, D. (1996)**. Les expériences méditerranéennes dans le traitement et l'élimination des eaux Residuaires des huileries d'olive, Edition (GTZ) GmbH, Eschborn, Republique federale d'Allemagne.

[22]- **Fiestas Ros de Ursinis J A . Borja, R. (1992)**. Use and treatment of olive mill wastewater : current situation and prospects in spain. *Grasas y aceites*, 2: 101-106.

[23]-**Bambalov, G. Israilides , C. Tanchev, S. (1989)**. Alcohol Fermentation In Olive Oil Extraction Effulents, *Biological Wastes*, 27, 71-75p.

- [24]- **Eroglu, E. Eroglu, I. Gunduz, U. & Yucel, M. (2009)**. Treatment Of Olive mill Wastewater by different physicochemical methode and the utilisation of their liquide effulents for biological hydrogen production. *Biomass bioenerg*, 334, 701-5p.
- [25]-**Salvemini, F. (1985)**. Composizione chimica e valutazionebiologica di un mangimeottenutoessicandotericamente le acque di vegetazione delle olive. *Riv. Delle SostanzeGrasse*, 112 : 559-564p.
- [26]-**Nassima Leulmi (2011)**. La valorisation nutritionnelle des margines et de leur impact sur la réduction de la méthanogénèsèruminale chez l'ovin.
- [27]-**Capasso, R. De Martino, A.Cristinzio, G. (2002)**. Production, characterization, and effectson tomato of humic acid-like polymerin metal derivatives from olive oil mill waste waters. *JAgric Food Chem*. 50 (14), 4018-24p.
- [28]-**Dermeche, S. Nadour , M. Larroche, C. Moulti-Mati, F. & Michaud, P. (2013)**. Olive Mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48, 1532-1552.
- [29]-**Vazequez, R A. (1978)**. Les polyphénols de l'huile d'olive et leur influence sur les caractéristiques de l'huile, *Revue française des corps gras*, 25 (1), 21-26.
- [30]-**Hamdi, M. Ellouz , P. (1993)**. Treatment of detoxified olive mill wastewater's by anaerobicfilter and aerobic fluized bed processes. *Environ. Technol.*, 14, 183-188p.
- [31]-**El hajjouji, H. (2007)**. Evolution des caractéristiques physico-chimiques, spectroscopiques et écotoxicologiques des effluents d'huileries d'olive au cours de traitements biologique et chimique. Thèse doctorat. Université de Marakech.147p
- [32]-**Kestioglua, K. Yonara, T. Azbarb, N. (2005)**. Feasibility Of Physic-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPS) as a means of Pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process biochemistry* 40, 2409-2416.
- [33]-**Bousdira, L. (2005)**. Contribution à la dépollution des eaux d'huileries d'olive de la région d'El Milia (site de BELLARA) par oxydation catalytique au peroxyde d'hydrogène et par voie électrochimique. Mémoire d'ingénieur d'état en génie de l'environnement. Université de boumerdes.
- [34]-**Aissam, H. (2003)**. Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de doctorat. Université Sidi Mohamed ben abdellah (Maroc), Fès, 94p.

[35]-**Francesco, G L. (1993)**. Evaluations économiques sur l'innovation technologique. Les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie. *Olivae*, 47, 15-20.

[36]-**Benitez, F J, Beltrán-Heredia, J, Torregrosa, J and Acero, L J. (1996)**. Treatment of wastewaters from olive oil mills by UV radiation and by combined ozone-UV radiation. *Toxicol. Environ. Chem.* 61, 173-185.

[37]-**Mantzavinos, (2003)** .Removal of Benzoic Acid Derivatives from Aqueous Effluents by the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide. Original Research Article *Process Safety and Environmental Protection*, 81, 99-106.

[38]-**Hamdi, M. Bouhamed, H. Ellouz, R. (1991)**. Optimisation of *Aspergillus niger* growth on olive mill wastewaters, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 36, 285-288.

[39]-**Ranalli, A. (1991b)** .The effluent from olive mills : Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*, 38, 19-34.

[40]-**Vaccarino, C. Lo Curto, R. Tripodo, M M. Lagana, G. Patente, R. Muano, F. (1986)**. Vegetation water treatment by anaerobic fermentation with fungi. *Simposio Internacional sobre Valorizacion de los subproductos del olivar: Alpechin y Orujo*. 23, 5-6-7 Marzo, Sevilla-Espana.

[41]-**Yahiaoui, N. (2012)**. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive des sur carbonate de calcium, Hydroxyapatite et Charbon actif ‘’. Thèse de Magister. Université de Mouloud MAMMARI.

[42]-**Reimers Suarez, G. (1983)** .Posibilidades de tratamiento del alpechin por ultrafiltracion y osmosis inversa, *Quimicae Industria*, 273-274.

[43]-**Renzo, C. Amirante, P. (1988)**. Trattamento di osmosi inversa ed ultrafiltrazione, In *proc. Of Inter. Symp, on olive mill wastewater treatment. COI-FAO-APROL, Lecce, Italy*.

[44]-**Ranalli, A. (1991a)**. The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*, 37 , 30-39p.

[45]-**Longhi, P. Vodopivec, B. Fiori, G. (2001)**. Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater. *Annali di Chimica*, 91, 1696-174.

[46]-**Hamdi, M. (1993a)** .Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment : A. Review. *Bioprocess Engineering*, 8, 209-214.

- [47]-**Hamdi, M. (1993c)** .Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olives: l'utilité de la microbiologie industrielle. *Olivae*, 46, 20-24.
- [48]-**Hamdi, M. (1993)**. Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment. A. review. *Bioprocess engineering*. 8,209-214.
- [49]-**El Hajjouji, H. Fakharedine, N. Ait Baddi, G. Winterton, P. Bailly, J R. Revel J C. Hafidi, M. (2007)**. 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*. p : 3513-3520.
- [50]- **Annaki, A. Chaouch, M. Rafiq, M. (1999a)**. Elimination des margines par évaporation naturelle. *L'eau, L'industrie, Les nuisances*, p : 99-107.
- [51]-**Hamdi, M. Kadir, A. Garcia, A L. (1991)**. The use of *Aspergillusniger* for bioconversion of olive mill wastewaters. *AppliedMicrobiology and Biotechnology*. p : 828-831.
- [52]-**L'Année Agricole. (2014)**. Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime, Note stratégique n°98
- [53]-**Chamrani, C. (1994)** .Etude et possibilités du traitement physico-chimique des margines des huileries d'olive du Maroc, Mémoire d'ingénieur d'état. IAV, Rabat. Maroc.
- [54]-**Balice, V. Carrieri, C. Carrieri, G. (1997)**. Trattamento chimico-fisico seguito dal biologico delle aque di vegetazione delle olive, *Ricerca*, 2, 50-53.
- [55]-**Castillo-Rivera, L A. (1999)**. Etude d'effluent difficilement biodégradable: Caractérisation et traitement par procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse de Doctorat. Université AixMarseille I, Marseille, France, 35-54.
- [56]-**Fiestas Ros de Ursinos, J A. (1958)**.Caractéristiques et Elimination des eaux résiduelles des usines à huile. Ière Conférence Internationale des Techniciens oléicoles. 21-27, Mai, TangerMaroc. 5-12.
- [57]-**Mendia, L. Procino, L. (1964)**. Studio sol trattamento delle acque di rificito dei frantvii oleari. Pro. ANDIS conference. Bologna, Italy.
- [58]- **Molina, R. Martinez, F. Juan Antonio Melero David H. Bremner, Anand G. Chakinala. (2006)** .Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-

15/H₂O₂ process: Multivariate study by factorial design of experiments. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 66, 198-207.

[59]-**Beccari, M. Majone, M. Riccardi, C. Savarese, F. Torrisi, L. (1999)**. Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. Wat. Sci. Tech., 40, 347-355.

[60]-**Al-Malah, K. Azzam M O J. Abu-Lail, N I.(2000)**. Olive mills effluent (OME) wastewater posttreatment using activated clay. Separation and Purification Technology, 20, 225-234.

Références Chapitre II

[1]- **E. Kraemer, O. (1930)**. « colloïdes, » Chapter XX in a treatise on physical chemistry, H. S, Taylor (editor), second edition, Vol. II, D. van Nostrand Company, Inc., New York, p.1653.

[2]- **Djidel, T. (2011)**. Etude de la préparation d'un charbon actif a partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels .diplôme de magister.

[3]- **Bounif, R. (2017)**. diplôme de master .Thème Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène

[4]-**Wael Aboussaoud, M. (2014)**.etude du role d'adsorbants alumino-silicates dans un procede d'ozonation d'eaux uses petrochimiques thèse doctorat.

[5]-**Carmen Creangă, M. (2007)**.Elimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) thèse doctorat.

[6]-**Bougdah, N. (2007)** .Etude de l'adsorption de micro polluants organiques sur la bentonite. diplôme de Magister.

[7]- **Rebahi, I. kheloufi, F. (2015)**.Recyclage et traitement des rejets d'huilerie diplôme de magister.

[8]- **Djidel, T. (2011)**. Etude de la preparation d'un charbon actif a partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels. diplôme de Magister.

[9]- **Hemsès, S. (2007/2008)**. Contribution a l'étude de la decoloration des eaux sur grignons d'olives valorises. diplome de magister.

[10]- **Adnanen, S. Bentayeb , K . (2014/2015)**. Etude cinétique et équilibre d'adsorption du noir eriochrome T,colorant anionique, sur un charbon actif commercial. Mémoire de Magister .

[11]- **Khelifi, M O. (2018)**. Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration.Diplôme de Doctorat.

[12]- **J, Mater. A, Aarfane . A, Salhi . M, El Krati . S, Tahiri. M, Monkade. E K , Lhadi . M, Bensitel. (2014)**. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium) ;Sci. 5 (6) 1927-1939 Aarfane et al. issn : 2028-2508 coden jmescn 1927.

[13]- **Mebarki, B. (2017)** .Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire .Doctorat en Sciences en Génie Climatique.

[14]-Traitement des gaz captés sur les lieux de travail : adsorption .ED4263 : « [file:///C:/Users/Lenovo-V110/Downloads/ed4263%20\(6\).pdf](file:///C:/Users/Lenovo-V110/Downloads/ed4263%20(6).pdf) »

[15]- **Ho Y S. Mckay, G. (1998)**. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, The Canadian Journal of Chemical Engineering.76 (4) (822–827)

[16]- **Georges. G.** (Directeur de recherche au CNRS, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - CNRS - ENSIC, Nancy), relu par **Valéry Prévost** (professeur CPGE au Lycée Corneille à Rouen). Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux.

[17]- **M elle Rechache Fatima .M elle Cherief Nafissa** .Diplôme de master chimie inorganique et environnement. Elaboration et caractérisation d'un nouveau matériau à base d'oxyde mixte. Application à l'adsorption pour la dépollution

[18]- **Bougdah , N. skikda (2007)**. étude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite mémoire de magister l'université 20 aout 55.

[19]- **HAL Id:** pastel-00913035 <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00913035>

[20]-**Hasan, Demira, Mobedib, M. Ulkua, S. (2008)**. A review on adsorption heat pump: Problems and solutions .Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 2381–2403.

- [21]- **E.E. Anyanwu** .Review of solid adsorption solar refrigeration II: An overview of the principles and theory .Department of Mechanical Engineering, Federal University of Technology, PMB 1526, Owerri, Imo State, Nigeria.
- [22]-**Brasquet, C. P, Le Cloirec (1997)**. Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments; Carbon 35 (9), 1307-1313
- [23]-**Pavie, R. (1987)**. De nouveaux développements dans l'utilisation du charbon actif en poudre, L'eau, L'industrie, Les Nuisances, CECA, 73(108).
- [24]- **Lenntech. (2004)**. Régénération / Charbon actif [en ligne]. Disponible sur : « <http://www.lenntech.com/français/charbonactif-regeneration.htm>. »
- [25]-« <https://www.chemviron.eu/fr/produits/charbon-actif/> »
- [26]-**Omlin, J. Chesaux, L. (2010)**. Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [27]-**Meljac, L. (2004)**. Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés- modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de Doctorat. Université de Jean Monnet, St-Etienne.
- [28]- **Elabed, A. (2007)**. Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique. Thèse Doctorat .Université Mohammed V, Maroc.

Références Chapitre III

- [1]-**Esmail, A. Abed, H. Firdaous, M. Chahboun, N. Mennane, Z. Berny, E. et Ouhssine, M. (2014)**. J. Mater. Environ. Sci.5 121.
- [2]-**Lamraoui, I. (2018)**. Caractérisation microbiologique et biochimique. D'une eau de végétation (margine). 59 pages.
- [3]-**Rodier. (1996)**. Analyses de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de la mer .8e éditions, Dunod, France.
- [4]- **Aissam, H. (2003)**. Thèse de doctorat, Faculté des sciences, Dhar El Mehaz, Fes.
- [5]-**Gueham, S. Harikeche, (2018/2019)**. S .mémoire. Science et génies de l'environnement. Vérification d'un système de traitement des margines.

[6]-**Robinson, J T.Hansen, R E. (1978).**AWWA Standard for Powdered Activated Carbon.american National Institute,Inc.,Denver,CO ,USA

[7]-**Ahmed, M J. Dhedan, S K. (2012).** Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria. 317 9-14.

[8]-**Fernandez, E. (2002).** Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèses, (Université NEUCHATEL).

[9]-**Khelafi, O. (2018).**Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse doctorat.

Référence Chapitre IV

[1]-**Khoufi, S. F. aloui et S, sayadi. (2000).** Anaerobic digestion of olive mill wastewater after $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pretreatment and reuse adapted. Dans: Proceedings of the International Conference on Wastewater Treatment and Reuse Adapted to Mediterranean Area (WATRAMA), 85-89.

[2]-**Assas, N. Ayed, L. Marouani, L. Hamdi, M (2009).** Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*, International Biodeterioration & Biodegradation 63, 407-413.

[3]-**Al-Malah, K. Azzam, M O J. Abu-Lail, N I (2000).** Olive mills effluent (OME) wastewater posttreatment using activated clay. Separation and Purification Technology, 20, 225-234.