

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Génie de l'environnement

Mémoire

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE : MASTER

FILIERE : Génie des procédés.

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement.

Par :

- **BENYAHIA Houda.**
- **BOUKHELIF YAHIA Aya**

Intitulé

**Traitement des margines par coagulation-floculation et
Electrocoagulation.**

Soutenu le : 22/06/2024.

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	Grade	Qualité	Etablissement
Mme.H.Zouaoui	MAB	Présidente	Univ-BBA
Mme.N.Maghraoui	MAA	Examinatrice	Univ-BBA
Mme. H. FAID	MCA	Encadrant	Univ-BBA

Année Universitaire : 2023/2024

Dédicace

C'est tout plein de joie que je dédie ce travail à :

La mémoire de mes grands parents ;

La mémoire de ma grand-mère ;

*A ce qui m'ont été une source d'inspiration et de volonté :
mon exemple de vie, mon très chère père et ma très chère mère
pour leur sacrifices et encouragement durant toute la période de
mes études ;*

A ma grand-mère;

Je le dédie a mon frangin et mes frangines;

A toute ma grande famille, oncles et tentes ;

A tous mes amis;

*A tous mes collègues de M2 génie des procédés et de
l'environnement et toutes les personnes qui sont chères a mon
cœur ceux dont les noms ne figurent pas sur cette liste.*

HOUDA

Remerciements

En premier lieu et avant tout, je remercie le dieu le tout puissant et le créateur qui m'a aidé à réaliser ce modeste travail ;

Je témoigne ma profonde gratitude, mes profonds et sincères remerciements à Mme FAID mon promoteur ses orientation, ses efforts et sa patience fournis durant ce travail ;

J'adresse mes vifs remerciements à tous mes professeurs sans exception ;

Je tiens aussi à remercier tout le personnel du Groupement Berkine HMD et ELM pour toute l'attention et l'aide qu'ils m'ont accordées durant mon stage pratique et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

HOUDA

Dédicace :

À celui qui m'a le mieux éduqué et pris soin de mes sentiments, et à la plus belle des bénédictions d'Allah (mon père)

À l'incarnation de la tendresse et du sacrifice (ma mère)

j'aurais remercié assez pour leurs sacrifices et leur présence Durant avant tout à la lumière de mes études et toute ma vie.

À celui dont l'âme est partie mais dont le souvenir est toujours présent (mon frère)

Aux mains qui me tendent la perche lorsque je trébuche (Leila, Oumnia, Israa, ilef) et Mes petites nièces (Ritedj et RITEL)

Aux compagnons du premier et du dernier pas (Houda, Bouthaina, Abla, Aya)

À moi-même qui ai patienté et travaillé dur jusqu'à ce que je réussisse

À celle qui a partagé avec moi le voyage de la recherche et du savoir (Houda)

Remerciements

On dit souvent que le trajet est plus important que la destination. Ce parcours en effet ne s'est pas réalisé sans défis, et sans soulever bon nombre de questionnement nécessitant plusieurs heures de travail afin d'être solutionner.

Je tiens tout d'abord à dédier ce modeste travail à mes chers parents pour leur soutien et leur présence, rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Pour mes sœurs, merci pour votre soutien.

**A mes tantes et mes cousines je vous remercie pour vos encouragements
A ma famille, à mes amis et tous ceux qui me sont chers À mon amie Houda, merci pour ces années passées ensemble. Les souvenirs que l'on a seront gravés en moi à tout jamais. Aux amis qui font partie de la famille ;**

A toute personne qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie.

Liste des Tableaux.....	I
Liste des Figures.....	II
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1 Introduction	Error! Bookmark not defined.
I.2 Procédés d'extraction d'huile d'olive	Error! Bookmark not defined.
I.2.1 Procédé classique ou traditionnel	Error! Bookmark not defined.
I.2.2 Procédé discontinu ou système à presse	Error! Bookmark not defined.
I.2.3 Procédés en continu ou système à centrifugation.....	Error! Bookmark not defined.
I.2.4 Procédés d'extraction par centrifugation à trois phases .	Error! Bookmark not defined.
I.2.5 Procédés d'extraction par centrifugation à deux phases .	Error! Bookmark not defined.
I.3 Les margines	Error! Bookmark not defined.
I.4 Les compositions des margines	Error! Bookmark not defined.
I.4.1 Composition minérale.....	Error! Bookmark not defined.
I.4.2 Composante organique	Error! Bookmark not defined.
I.4.3 Les phénols	Error! Bookmark not defined.
I.5 La toxicité des margines et leur impact sur l'environnement	Error! Bookmark not defined.
I.6 Impact des margines sur l'environnement	Error! Bookmark not defined.
I.7 Différentes méthodes de traitement	Error! Bookmark not defined.
I.7.1 Traitement physique des margines	Error! Bookmark not defined.
I.7.2 Procédés chimique.....	Error! Bookmark not defined.
I.7.3 Traitement physico-chimique.....	Error! Bookmark not defined.
I.7.4 Traitement thermique.....	Error! Bookmark not defined.
I.8 Valorisation et traitement des margines	20
I.8.1 Production d'énergie renouvelable	20
I.8.2 Agriculture	20
I.8.3 Industrie	20
I.8.4 Autres valorisations	20

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1 Introduction	Error!
Bookmark not defined.	
II.2 Echantillonnage	Error! Bookmark not defined.
II.3 Produits utilisés	Error! Bookmark not defined.
II.4 Caractérisation des margines	Error! Bookmark not defined.
II.5 Traitement par coagulation	Error! Bookmark not defined.
II.5.1 Traitement coagulation-floculation par jar-test.....	Error! Bookmark not defined.

Table des matières

II.5.2	Essai de coagulation (Jar-Test)	Error! Bookmark not defined.
II.5.3	Réactifs	Error! Bookmark not defined.
II.5.4	Mode opératoire	Error! Bookmark not defined.
II.6	Electrocoagulation	Error! Bookmark not defined.
II.6.1	Définition	Error! Bookmark not defined.
II.6.2	Principe	Error! Bookmark not defined.
II.7	Les principales réactions susceptibles de se produire aux électrodes de fer	Error! Bookmark not defined.
II.8	Traitement des margines par électrocoagulation	Error! Bookmark not defined.
II.9	Manipulation	Error! Bookmark not defined.
II.9.1	Condition du travail	Error! Bookmark not defined.
II.9.2	Protocole	Error! Bookmark not defined.
II.9.3	L'Essai de l'électrocoagulation.....	Error! Bookmark not defined.
II.9.4	Dosage des poly-phénols totaux.....	Error! Bookmark not defined.
Chapitre III : Résultats et discussions		
III.1	Introduction	Error! Bookmark not defined.
III.2	Paramètres physico-chimique	Error! Bookmark not defined.
III.3	Les paramètres des margine avant et après le traitement par jar test	Error! Bookmark not defined.
III.4	Traitement des margines par électrocoagulation ...	Error! Bookmark not defined.
III.4.1	Essai d'électrocoagulation	Error! Bookmark not defined.
Conclusion générale		35

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Composition minérale des margines	8
Tableau I.2. Procédés des traitements des margines	13
Tableau I.3. Les avantages et les inconvénients des différents traitements	19
Tableau II.1. Les principales analyses effectuées sur l'échantillon.....	21
Tableau II.2. Les masses de coagulent.....	22
Tableau III.1. Expression des résultats de poly phénol.	30
Tableau III.2. Les paramètres après Traitement par jar test pour obtenir la masse optimale de FeCl_3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$	31
Tableau III.3. Les paramètres après Traitement par jar test.....	33
Tableau III.4. Les paramètres des margine avant et après l'électrocoagulation	34
Tableau III.5. Comparaison de deux traitements.....	35
Tableau III.6. Les abattements des différents paramètres de coagulation-floculation et électrocoagulation	33

Liste des figures

Figure I.1. Les processus d'extraction de l'huile d'olive	4
Figure I.2. Procédé discontinu ou système à super presse.....	5
Figure I.3. Système d'extraction par centrifugation à trois phases	6
Figure I.4. Procédés d'extraction par centrifugation à deux phases.....	6
Figure I.5. Les margines	7
Figure I.6. Les phénols	9
Figure I.7. Les phénols polycycliques	9
Figure I.8. Acides phénoliques.....	10
Figure I.9. Alcools phénoliques	11
Figure I.10. Les flavonoïdes	11
Figure I.11. Schéma général du principe de l'électrocoagulation et bio méthanisation pour le traitement des margines	15
Figure I.12. Phénomène de coagulation-floculation chimique	17
Figure I.13. Bassin d'évaporation naturelle des margines.....	17
Figure I.14. Schéma explicatif de l'évaporation forcée.....	18
Figure II.1. Coagulation-floculation chimique	23
Figure II.2. Essai de JAR-TEST	24
Figure II.3. Traitement par électrocoagulation	25
Figure II.4. Schémas du procédé d'électrocoagulation	28
Figure II.5. : L'électrode de fer.....	28
Figure II.6. Résultats après le traitement.....	28
Figure III.1. La courbe d'étalonnage $C_{\text{Poly phénol}} = f(A)$ donne directement la teneur en polyphénol exprimée en mg/l de margine	30
Figure III.2. La variation de conductivité en fonction de coagulant FeCl_3	31
Figure III.2. La variation de pH en fonction de coagulant FeCl_3	32
Figure III.2. La variation de Turbidité en fonction de coagulant FeCl_3	32
Figure III.5. Pourcentage d'élimination en fonction du traitement.....	31

Introduction Générale

L'oléiculture trône fièrement comme première richesse arboricole de l'Algérie, nourrissant et soutenant de nombreuses familles. En effet, selon les données de l'Institut Technique des Arbres Fruitiers et de la Vigne Algérien (**ITAFV, 2019**). Si l'huile d'olive vierge et l'huile de grignon constituent les produits phares de l'industrie oléicole, il ne faut pas négliger les deux résidus générés par sa transformation: le margine (liquide) et le grignon (solide) (**Nefzaoui A, 1991**). Si l'olive est un trésor de composés phénoliques, l'huile n'en capture qu'une infime partie, environ 2%. Le reste, soit 98%, se retrouve dispersé dans les margines (53%) et les grignons (45%), ces sous-produits de la transformation (**Rodis P.S, Karathanos V.T, Mantazavinou A, 2002**).

Autrefois, les quantités d'huile d'olive produites étaient bien moindres qu'aujourd'hui. La nature parvenait ainsi à absorber et épurer aisément les déchets issus de cette activité traditionnelle (**Benyahia N, Zein K 2003**). Si les techniques modernes d'extraction de l'huile d'olive permettent d'optimiser le rendement, elles génèrent également plus de résidus que les méthodes traditionnelles. En effet, les installations dotées d'équipements relativement récents peuvent produire jusqu'à 150 kg de margines pour 100 kg d'olives, contre 40 kg pour les procédés traditionnels. Cependant, cette quête du rendement se fait au détriment de la qualité de l'huile obtenue, généralement inférieure à celle issue des méthodes ancestrales (**Dagga F.ABU et al 2003**).

Les margines, riches en azote, peuvent s'infiltrer dans les sols et atteindre les nappes phréatiques, la source de notre eau potable. Cette contamination par les nitrates peut avoir des conséquences graves sur notre santé, notamment des problèmes respiratoires et des cancers.

De plus, l'épandage des margines perturbe l'équilibre des écosystèmes en modifiant la composition du sol et en affectant la biodiversité.

Il est donc urgent de trouver des alternatives à cette pratique néfaste. Le traitement et la valorisation des margines sont des solutions plus respectueuses de l'environnement et de la santé (**Nefzaoui A, 1991**). Partant du constat des risques environnementaux et sanitaires liés à l'épandage des margines, de nombreux chercheurs à travers le monde se sont tournés vers des solutions plus durables : le traitement et la valorisation de ces déchets (**Leger Cet al ; 2000**).

Pour éliminer ou réduire la pollution causée par les margines, plusieurs techniques physique, physico-chimique, d'oxydation avancée, biologique, traitement valorisant..., ont été développées et utilisées (**Sifoun N. 2008**).

Introduction Générale

Ce mémoire a pour objectif principal d'étudier les propriétés physico-chimiques des rejets liquides des huileries, communément appelés margines. Ces margines, en raison de leur composition complexe, posent des problèmes environnementaux importants. Afin de les traiter, deux méthodes seront étudiées et comparées : l'électrocoagulation et la coagulation. L'efficacité de chaque méthode sera évaluée dans le contexte des margines.

Pour mener à bien cette étude, le mémoire est structuré en trois chapitres principaux :

- ❖ **Chapitre I** : Synthèse bibliographique
- ❖ **Chapitre II** : Techniques expérimentales
- ❖ **Chapitre III** : Résultats et Discussions

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

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.2 Procédés d'extraction d'huile d'olive

Pendant des siècles, l'huile d'olive a été produite à l'aide de presses mécaniques, allant des presses à vis et à piston traditionnelles aux presses hydrauliques plus modernes. La presse à poutre, largement répandue dans les cultures méditerranéennes, en est un exemple emblématique.

A partir de la fin des années 60 et du début des années 70, un tournant majeur s'est opéré avec l'introduction des systèmes d'extraction par centrifugation, appelés systèmes continus. Bien que des expérimentations aient eu lieu dès la fin du XIXe siècle, c'est à cette époque que ces techniques ont connu un essor fulgurant.

Cette transition, d'abord progressive, s'est généralisée dans les pays producteurs, remplaçant largement les méthodes traditionnelles. Aujourd'hui, plus de 80% de l'huile d'olive est produite à l'aide de ces systèmes centrifuges modernes (FAO., 1983).

La production d'huile d'olive génère une quantité considérable de déchets, surtout dans les régions méditerranéennes. (Dermeche S et al ; 2013). La gestion inadéquate de ces déchets peut causer de graves dommages à l'environnement. Ces déchets sont:

- **Déchets solides** : Grignons (noyaux).
- **Déchets liquides** et peaux d'olives): Margines (eaux résiduelles).

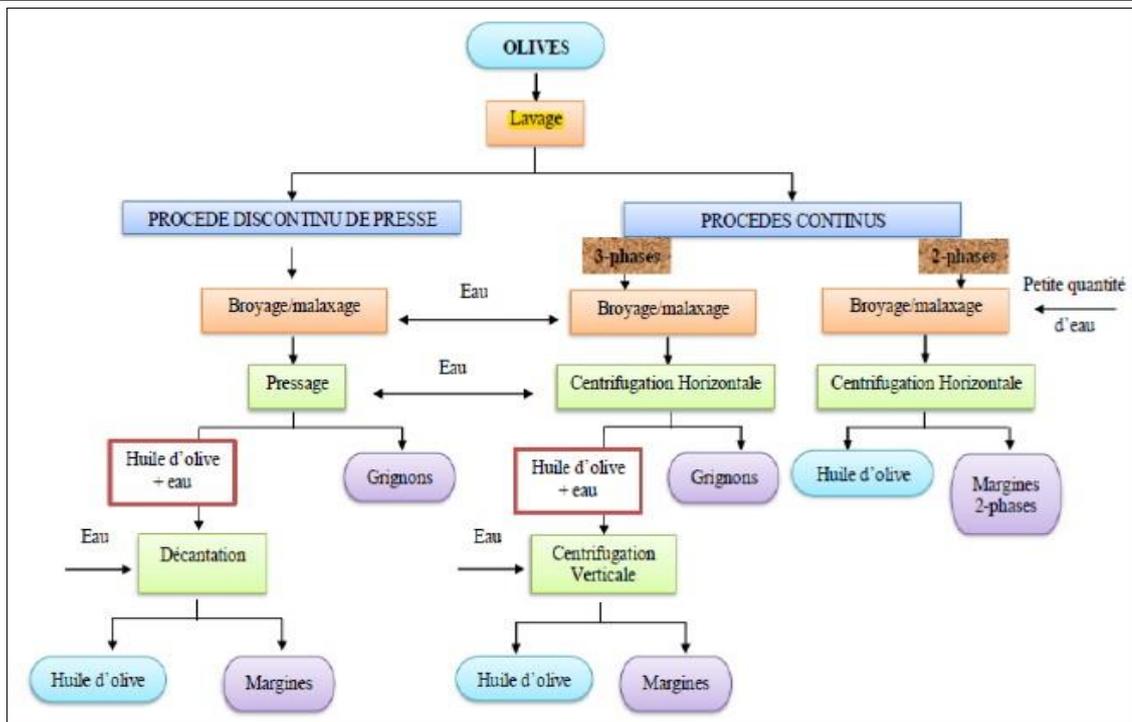


Figure I.1 : Processus d'extraction de l'huile d'olive (Morillo et al. 2009).

I.2.1 Procédé classique ou traditionnel

L'extraction traditionnelle de l'huile d'olive est un processus en plusieurs étapes :

- **Broyage** : Les olives sont broyées à l'aide de meules en pierre de granit rotatives, dans un bac en pierre également. Ce broyage, manuel ou effectué par un animal, produit une pâte composée de matière solide (débris de noyaux, peau, parois cellulaires...) et de liquide (huile et eau de végétation, l'eau contenue dans les cellules de l'olive).
- **Séparation des phases : Extraire l'huile et générer des sous-produits** : La pâte obtenue est étalée sur des scourtins (disques en fibres végétales) et pressée pour extraire l'huile. Ce pressage produit deux sous-produits :
 - **Grignons d'olives** : résidus solides restants après la première pression ou centrifugation, constitués de peau, pulpe, amande et fragments de noyaux.
 - **Margines** : résidu liquide aqueux brun séparé de l'huile par décantation après pressage ou centrifugation. D'une odeur agréable mais au goût amer, ce liquide riche en matières organiques pose un problème de pollution pour l'industrie oléicole.

I.2.2 Procédé discontinu ou système à presse

Ces systèmes ancestraux reposent sur l'utilisation de broyeurs et de la pression pour extraire l'huile des olives. Les olives sont d'abord broyées sous des meules rotatives, produisant une pâte épaisse après environ une demi-heure. Cette pâte, composée de grignon (pulpe d'olive)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

et d'un moût riche en huile et en eau, est ensuite pressée pour séparer la phase solide (grignon) de la phase liquide (moût). L'huile est finalement isolée du moût par décantation naturelle, où elle se sépare de l'eau en raison de sa densité plus faible (Halah AISSAM ; 2003).



Figure I.2 : Procédé discontinu ou système à super presse.

I.2.3 Procédés en continu ou système à centrifugation

Contrairement au procédé discontinu, l'extraction continue de l'huile d'olive se déroule en plusieurs étapes successives automatisées. Les olives sont d'abord lavées pour éliminer les impuretés, puis broyées en une pâte fine. Cette pâte est ensuite mélangée à de l'eau chaude et malaxée pendant un certain temps afin de favoriser la libération de l'huile.

La séparation des phases liquide et solide se fait ensuite par centrifugation. La centrifugeuse, grâce à sa rotation rapide, sépare la partie solide (grignon) de la partie liquide (moût). Le moût, riche en huile et en eau, subit à son tour une seconde centrifugation pour isoler l'huile des margines (eau et impuretés) (Aissam H ; 2003).

Il existe deux types du procédé d'extraction continu: système par centrifugation à trois phases et système par centrifugation à deux phases.

I.2.4 Procédés d'extraction par centrifugation à trois phases

La séparation de l'huile et de la masse s'effectue par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse horizontale appelée "décanteur". Ce processus, en continu, permet d'obtenir trois éléments distincts : l'huile, la margine et le grignon (résidu solide).

Contrairement aux centrifugeuses à trois phases, qui nécessitent l'ajout d'eau pour fluidifier la pâte d'olives, augmentant ainsi la consommation d'eau et le volume de margines, le décanteur fonctionne sans eau additionnelle.

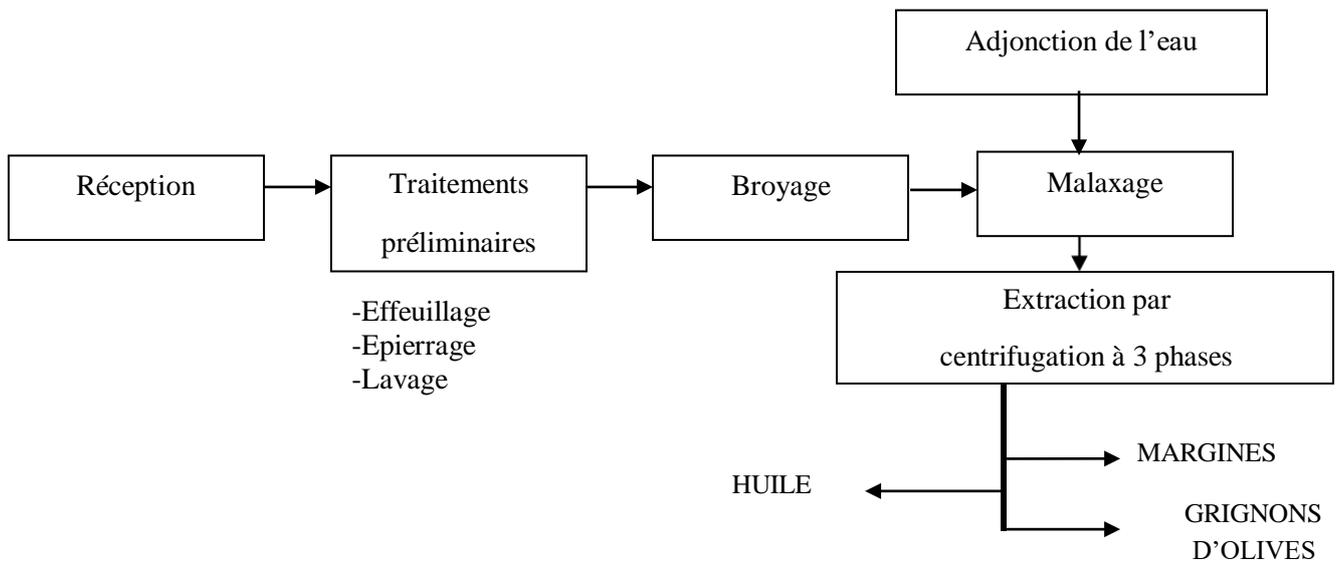


Figure I.3 : Système d'extraction par centrifugation à trois phases.

I.2.5 Procédés d'extraction par centrifugation à deux phases

Ce procédé d'extraction d'huile d'olive reprend les étapes préliminaires d'effeuillage, d'épierrage, de lavage et de broyage des olives, communes au système à trois phases. Il se distingue cependant par l'utilisation d'un nouveau décanteur à deux phases, intégrant une centrifugation qui sépare directement l'huile des grignons d'olives humides.

L'innovation majeure réside dans l'absence d'eau ajoutée pour séparer les phases huileuses et solides. Cette approche permet d'obtenir des rendements en huile légèrement supérieurs à ceux des systèmes traditionnels à trois phases et à presse, tout en évitant l'augmentation du volume des margines.

La figure 4 illustre les différentes étapes du processus d'extraction d'huile d'olive par ce système continu à deux phases (CHOUCHENE Ajmia ; 2012)

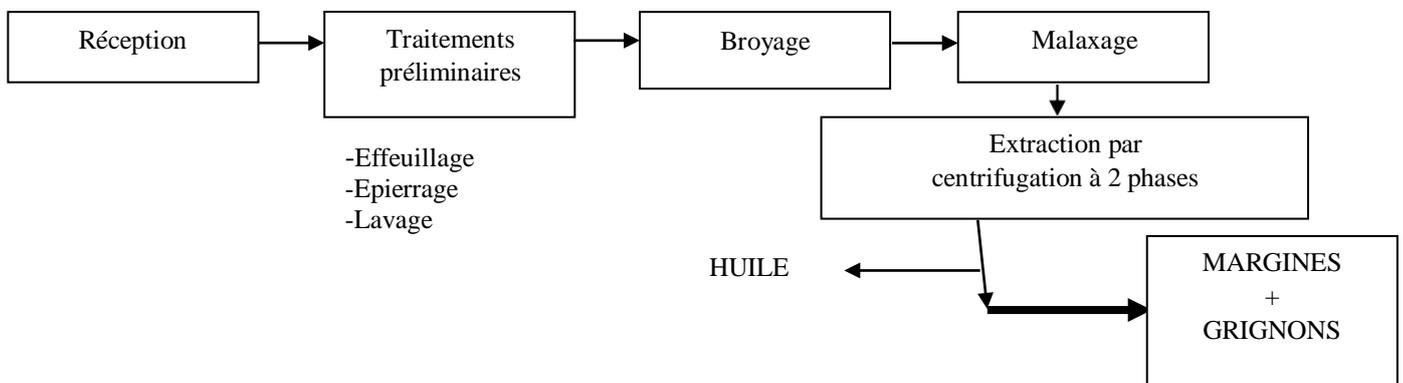


Figure I.4 : Procédés d'extraction par centrifugation à deux phases.

I.3 Les margines

Les margines générées durant l'extraction de l'huile d'olive représentent un problème environnemental majeur en raison de leur teneur élevée en matière organique, cette pollution est principalement causée par la présence de macromolécules telles que: les polysaccharoses, les lipides, les protéines et un nombre de molécules aromatiques monocycliques et polymériques. En plus des tanins, polyalcools, pectines de l'huile résiduelle et acides organiques carbohydrates (**Arienzo M., Copasso R., 2000**). La présence des sels de potassium, magnésium, phosphate, carbonate, sodium, calcium et le fer), est responsable de la charge minérale (**Office National des Produits Oléicoles du Centres, 1997**).

Leur acidité moyennement élevée et leur concentration élevée de matière solide totale. Elles se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre à noir due de la présence de polyphénols et est fonction de l'état de dégradation des composés phénoliques et des olives dont ils dérivent Nauséabonde, d'aspect trouble et une odeur spécifique d'huile d'olive Son goût est amer (**Karapinar M, Worgan M.J.T, 1989**).



Figure I.5: Aspect des margines.

I.4 Les compositions des margines

La composition des margines est complexe et variable, mais elle comprend généralement les composants suivants :

Eau : Le composant majoritaire, représentant environ 90 à 95 % du volume total.

Matière organique : Environ 5 à 10 % du volume total, comprenant des sucres, des acides organiques, des polyphénols, des lipides, des protéines et des pigments.

Minéraux : Environ 0,5 à 1 % du volume total, comprenant du potassium, du phosphore, du calcium, du magnésium et du sodium (**E. OUABOU et al ; 2014**).

I.4.1 Composition minérale

Les éléments minéraux clés des marges marines sont les cations salins majeurs (calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), sodium (Na^+) et potassium (K^+)), les chlorures (Cl^-) et les phosphates (PO_4^{3-}). Ces ressources précieuses en nutriments minéraux, notamment le potassium et le phosphore, peuvent être valorisées comme engrais (**Barbera et al, 2013 ; Dermeche et al, 2013**).

Tableau I.1 : Composition minérale des margines (Aharonov-Nadborny et al., 2018).

Paramètres	Valeurs
Chlorure (mg / L)	580 ± 90
P- phosphate (mg / L)	100 ± 25
N-nitrate (mg / L)	20 ± 5
N-ammonium (mg / L)	10 ± 3
K (mg / L)	4 200 ± 650
Na (mg / L)	375 ± 60
Ca (mg / L)	260 ± 40
Mg (mg / L)	187 ± 30
Fe (mg / L)	5 ± 1
Mn (mg / L)	1,5 ± 0,1
Cu (mg / L)	0,2 ± 0,1
Zn (mg / L)	3 ± 1

I.4.2 Composante organique

La marge présente une teneur importante en matières organiques. En effet, les valeurs de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) et de la DBO (Demande Biologique en Oxygène) sont élevées.

Ces valeurs indiquent une faible biodégradabilité de la matière organique, ce qui signifie qu'elle se décompose lentement et difficilement. (**Azbar et al, 2004**). Une grande diversité de substances organiques est présente en quantité notable dans les marges, parmi lesquelles on trouve les hydrates de carbone, les protéines, les acides gras, les caroténoïdes et les phénols (**Gullon et al., 2020**).

I.4.3 Les phénols

Les phénols sont une vaste classe de composés organiques aromatiques caractérisés par un anneau benzénique portant un groupe hydroxyle ($-\text{OH}$). Ils se trouvent abondamment dans les

Chapitre I : Synthèse bibliographique

plantes et jouent un rôle important dans la défense des plantes contre les herbivores et les agents pathogènes. Les phénols ont également de nombreuses applications industrielles, notamment dans la production de plastiques, de résines et d'additifs alimentaires.

Il existe deux grandes classes de phénols :

- **Les phénols simples** : Ce sont des phénols qui n'ont que des substituants sur l'anneau benzénique. Les exemples incluent le phénol, le catéchol et le résorcinol (**Frédéric Elie ; 2022**).

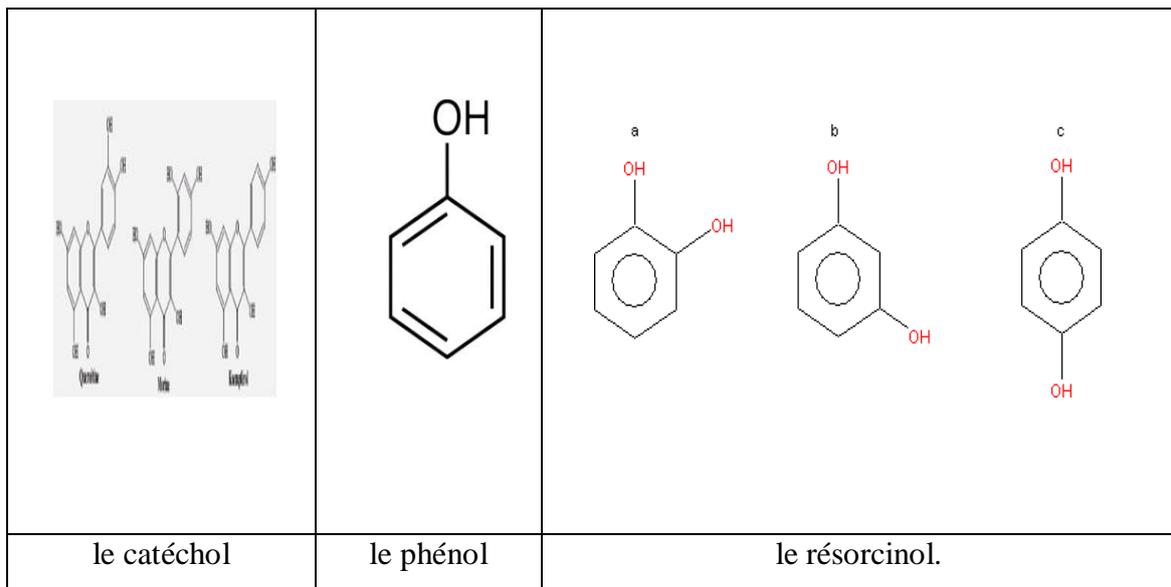


Figure I.6: Les phénols (Frédéric Elie ; 2022).

- **Les phénols polycycliques** : Ce sont des phénols qui ont deux ou plusieurs anneaux benzéniques fusionnés ensemble. Les exemples incluent le naphthalène, l'anthracène et le phénanthrène.

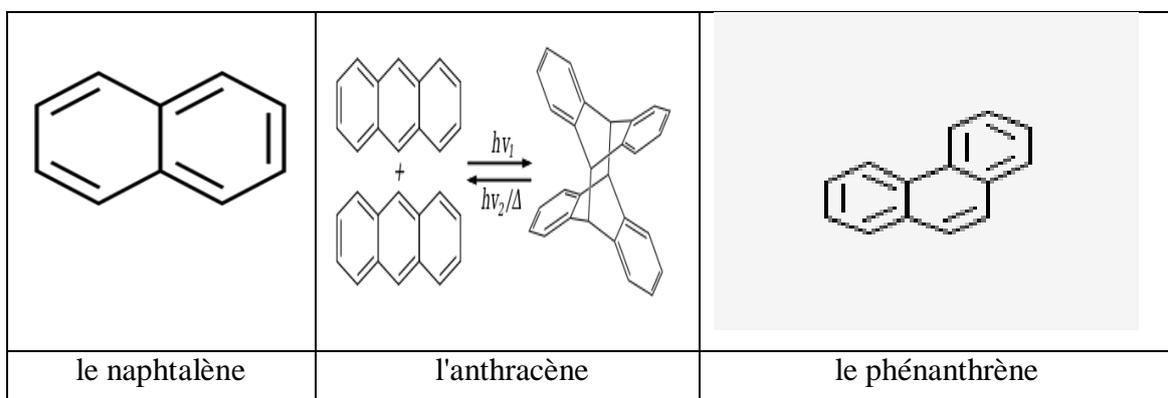


Figure I.7: Les phénols polycycliques (Frédéric Elie ; 2022).

a) Les acides phénoliques

Comprennent les acides p-coumarique, cinnamique, caféique, vanillique (figure I.8), Les acides phénoliques sont des composés bioactifs, ils possèdent des activités antioxydantes, antimicrobiennes, antivirales, anti-inflammatoires (**Obied et al., 2005**),

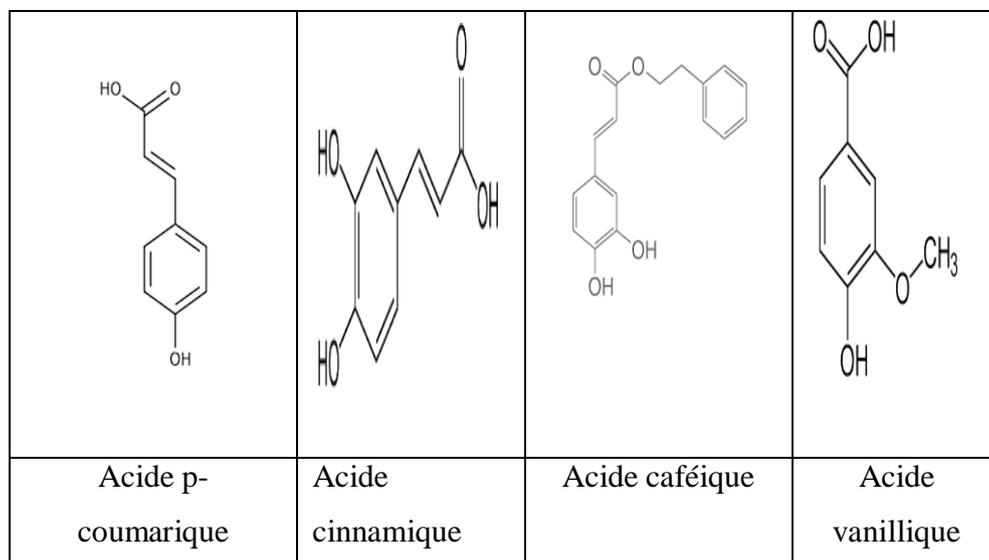


Figure I.8 : Acides phénoliques (Obied et al., 2005).

b) Les alcools phénoliques

Les margines regorgent de composés bénéfiques pour la santé. Parmi les plus abondants, on trouve le tyrosol et l'hydroxytyrosol (Figure I.9). Ce dernier, véritable star des margines, se distingue par ses propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires exceptionnelles.

D'après (**Galanakis et Kotsiou 2017**), un litre de margines brutes donne environ 4 grammes de margines sèches, qui à leur tour renferment 1 gramme d'hydroxytyrosol pur. Ce composé agit comme un bouclier contre les radicaux libres, ces molécules instables responsables du vieillissement et de diverses maladies.

L'hydroxytyrosol neutralise également les métaux lourds, les empêchant d'endommager nos cellules. De plus, il protège nos cellules du stress oxydatif, un phénomène impliqué dans de nombreuses pathologies. Enfin, il inhibe l'enzyme NADPH oxydase, un acteur clé du processus inflammatoire.

L'hydroxytyrosol ne s'arrête pas là ! Des études ont démontré sa capacité à moduler la libération du facteur de nécrose tumorale alpha (TNF- α) et d'autres médiateurs de l'inflammation. Cela signifie qu'il peut contribuer à réduire l'inflammation chronique, un facteur de risque pour de nombreuses maladies chroniques.

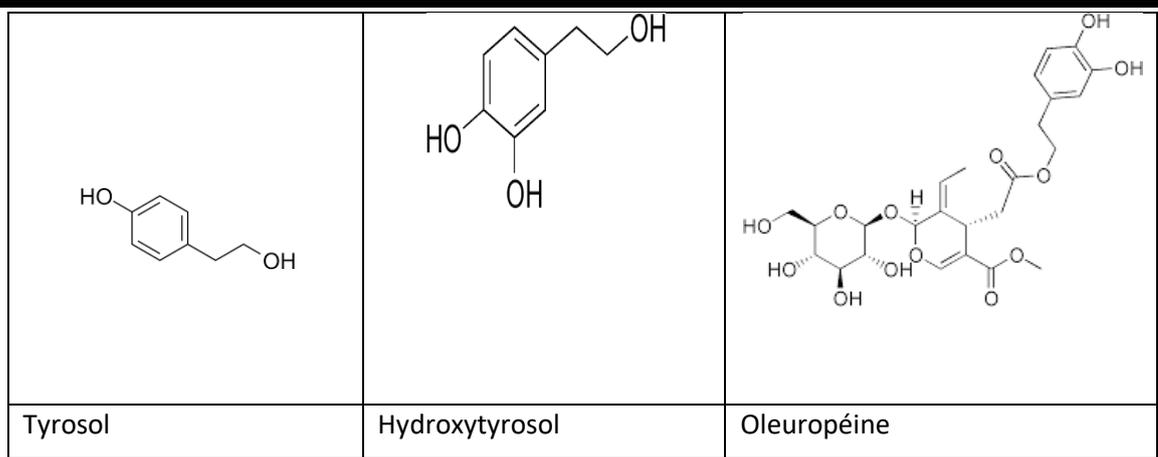


Figure I.9: Alcools phénoliques (Obied et al., 2005).

c) Les flavonoïdes

La margine est riche en flavonoïdes, des composés bénéfiques pour la santé. Parmi ces flavonoïdes, on trouve la quercétine, la rutine, la luteoline (figure I.10), l'apigénine, l'hespéridine, la cyanidine flavone et l'anthocyanine. (Dermeche et al., 2013 ; Galanakis et Kotsiou, 2017)

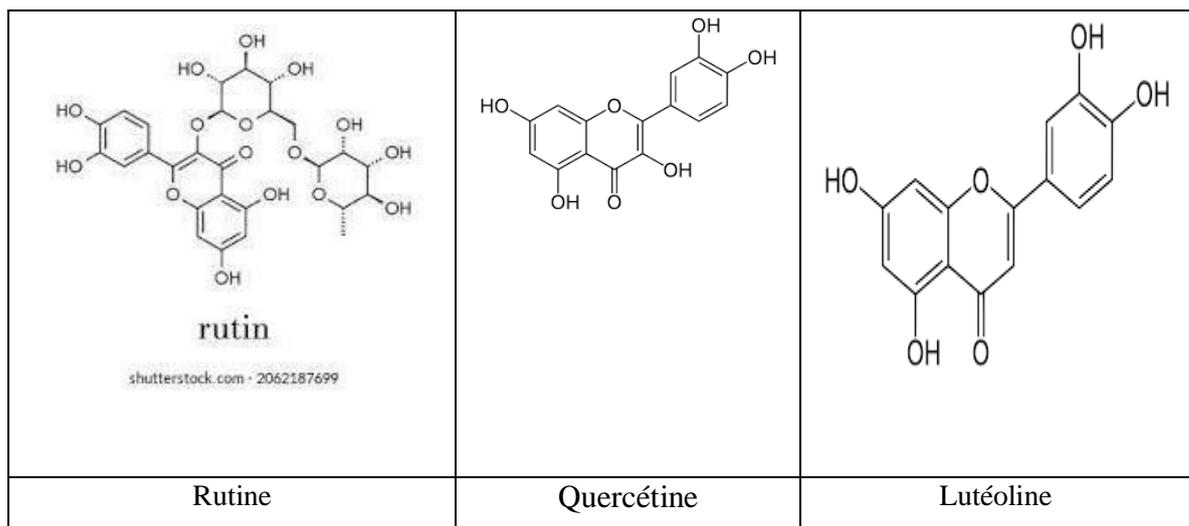


Figure I.10 : Les flavonoïdes.

I.5 La toxicité des margines et leur impact sur l'environnement

Les margines sont considérées comme un effluent toxique en raison de leur forte charge en matière organique et en composés phénoliques. Ces composés confèrent aux margines plusieurs propriétés toxiques:

I.5.1 Demande chimique en oxygène (DCO) élevée: Les margines ont une DCO élevée, ce qui signifie qu'elles consomment beaucoup d'oxygène lorsqu'elles se décomposent naturellement. Cela peut entraîner une désoxygénation des cours d'eau et la mort des poissons et d'autres organismes aquatiques.

I.5.2 Présence de composés phénoliques: Les margines contiennent des composés phénoliques, des molécules toxiques pour de nombreux organismes vivants. Ces composés peuvent perturber le fonctionnement des cellules et provoquer des effets néfastes sur la reproduction et le développement des animaux.

I.5.3 Acidité : Les margines sont acides, avec un pH généralement compris entre 4 et 6. Cette acidité peut acidifier les sols et les cours d'eau, ce qui peut nuire à la vie végétale et animale.

I.5.4 Salinité : Les margines peuvent avoir une salinité élevée, ce qui peut affecter la qualité des sols et des eaux de surface.

I.6 Impact des margines sur l'environnement

Le rejet des margines dans l'environnement sans traitement préalable peut avoir des conséquences graves :

I.6.1 Pollution des eaux : Les margines peuvent polluer les rivières, les lacs et les eaux souterraines, ce qui peut nuire à la vie aquatique et à la santé humaine.

I.6.2 Contamination des sols : Les margines peuvent contaminer les sols, ce qui peut réduire leur fertilité et affecter la production agricole.

I.6.3 Perte de biodiversité : La pollution par les margines peut entraîner la perte de biodiversité en affectant les populations de plantes et d'animaux.

I.6.4 Nuisances olfactives: Les margines dégagent une odeur désagréable qui peut causer des nuisances aux populations riveraines (**Badreddine Zghariet al ; 2018**).

I.7 Différentes méthodes de traitement

Dans le tableau qui suit, on citera les méthodes les plus employées pour le traitement des margines :

Tableau I.2 : Procédés des traitements des margines

Type de traitement	Procédé
Traitement physique	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Centrifugation ➤ Différentes filtration
Traitement électrochimique	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Procédés d'électrocoagulation ➤ Procédés fenton
Traitement physico-chimique	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Coagulation-floculation ➤ Adsorption sur charbon actif
Traitement thermique	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Evaporation (Naturelle – forcée) ➤ Incinération ➤ Oxydation par voie humide
Traitement biologique	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Aérobie ➤ Anaérobie ➤ Enzymatique

I.7.1 Traitement physique des margines

Le traitement physique des margines regroupe un ensemble de techniques visant à réduire la charge polluante de ces effluents et à les valoriser. Parmi les techniques les plus couramment utilisées, on peut citer :

I.7.1.1 Procédés membranaires

Parmi les types de ce procédé, on distingue :

- **Ultrafiltration:** Ce procédé repose sur la filtration à travers une membrane permettant la rétention des macromolécules d'un diamètre compris entre 0.01 et 0.1 μm .
- **Osmose inverse:** Opération qui permet de séparer une solution en deux phase l'une concentrée et l'autre diluée sous une pression allant jusqu'à 80 bar.

I.7.2 Traitement électrochimique

I.7.2.1 Procédé électrochimique

Des recherches ont été menées pour explorer le prétraitement des effluents afin de diminuer les concentrations de phénols et de polyphénols avant le traitement biologique. Divers types d'anodes, tels que le titane-tantale-platine-iridium (Ti-Ta-Pt-Ir), ont été testés dans le cadre du traitement des effluents (**Giannes et al., 2003 ; Gotsi et al., 2005**), Titane-Platine (Ti-Pt) des électrodes spéciales parallèle d'aluminium, une anode plate parallèle à base d'un mélange d'oxydes de Titane et Ruthénium (**Panizza et Carisola., 2006**).

L'utilisation d'une anode en diamant pour l'oxydation des effluents a été étudiée, et cette méthode s'est avérée capable d'aboutir à une minéralisation complète de la DCO et du COT (**Cañizares et al. 2007**).

I.7.2.2 Electrocoagulation

L'électrocoagulation s'avère être une technique ingénieuse pour traiter les margines. Cette méthode utilise l'électricité pour séparer les matières solides en suspension (boues) de la partie liquide biodégradable. En plus de cette séparation, elle permet également de s'affranchir des polyphénols et d'autres substances toxiques comme les métaux lourds.

Les boues issues de ce processus sont ensuite extraites et dirigées vers des unités de compostage. Quant aux effluents liquides, ils sont envoyés vers un biométhaniseur. Ce dernier, en conditions d'anaérobie, met à profit l'action des bactéries présentes pour transformer la matière organique en divers composés chimiques, dont un gaz précieux : le bio méthane (**Barry et Diarra, 2018**).

Pour le traitement des margines, le procédé est schématisé dans la figure I.11:

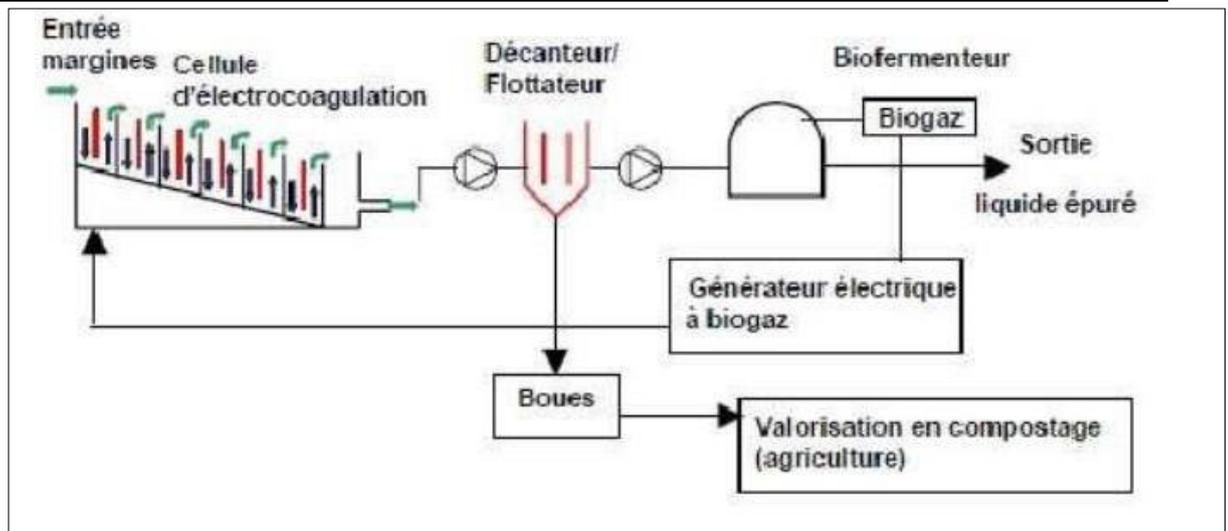


Figure I.11 : Schéma général du principe de l'électrocoagulation et bio méthanisation pour le traitement des margines (Barry et Diarra, 2018).

I.7.2.3 Electrolyse

L'électrolyse est un procédé électro-membranaire fondé sur la dissociation des molécules ionisées en les transférant à travers des membranes échangeuse d'ions sous l'effet d'un champ électrique. Cette technique est utilisée pour la récupération des composés phénoliques des margines (Hamdi, 1993).

I.7.2.4 Procédés Electro-oxydation

Procédé électrochimique est basé sur le phénomène d'électrolyse qui se repose sur une réaction électrochimique dans laquelle un courant électrique passe entre deux électrodes, ce qui conduit à la dégradation automatique de la matière organique présente dans l'effluent. Ceci est possible grâce à une batterie qui comprend une anode et une cathode immergée dans le milieu réactionnel.

-Différence entre électrocoagulation et électro-oxydation :

-Procédés Électrocoagulation

- Utilise le courant électrique pour destabiliser et agréger les contaminants dans l'eau.
- Les électrodes (généralement en fer ou en aluminium) se dissolvent, libérant des ions métalliques qui coagulent les polluants.
- Séparation des contaminants par flottaison ou sédimentation.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

-Procédés Electro-oxydation

- Génère des radicaux libres puissants (comme les radicaux hydroxyles) pour détruire directement les polluants organiques.
- Utilise des électrodes inertes (comme le platine ou le diamant dopé au bore).
- Dégradation des polluants en molécules plus petites et inoffensives.

I.7.3 Traitement physico-chimique

I.7.3.1 Procédé d'adsorption sur charbon actif

Si le charbon actif reste l'adsorbant le plus répandu pour le traitement des eaux usées contaminées par des polluants organiques, son utilisation n'est pas sans poser des limites. Son coût relativement élevé s'accompagne d'un processus de régénération onéreux une fois saturé. De plus, son efficacité est restreinte à l'élimination des substances non polaires. Ainsi, d'autres adsorbants organiques et inorganiques de substitution ont été étudiés ces dernières années. Des études ont démontré que le prétraitement des margines par adsorption sur bentonite permet de réduire considérablement la DCO, atteignant jusqu'à 61,6% lorsque le pH est maintenu à 6,5 (Beccari *et al.*, 1999).

Al-Malah et al. (2000) ont appliqué la même technique sur une argile activée (bentonite jordanienne). Ils ont ainsi pu éliminer 81% des polyphénols et 71% de la DCO. Cependant, la mise en œuvre à grande échelle de ce procédé soulève des difficultés. En effet, la quantité d'argiles requise est considérable, ce qui représente un obstacle majeur.

I.7.1.1 Coagulation-floculation

La coagulation-floculation est une technique de traitement de l'eau qui permet d'éliminer les fines particules en suspension, responsables de la turbidité et de la coloration de l'eau. Ce procédé s'appuie sur deux étapes distinctes : La Coagulation et la floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats ; et la floculation, en permettant la croissance des agrégats accélère la séparation des phases (**Yves Mottot ;2000**).

Il existe 4 mécanismes de réaction pour les coagulants avec des particules, à savoir la formation d'une deuxième couche (compression double couche), l'adsorption et la neutralisation de charge (adsorption et neutralisation de charge), l'adsorption et les ponts entre particules (adsorption et pontage interparticulaire) et en piégeant les particules dans les sédiments ou « sweep floc ». Chacune de ces méthodes de réaction est illustrée à la figure I.12 (Sheng et al.2023).

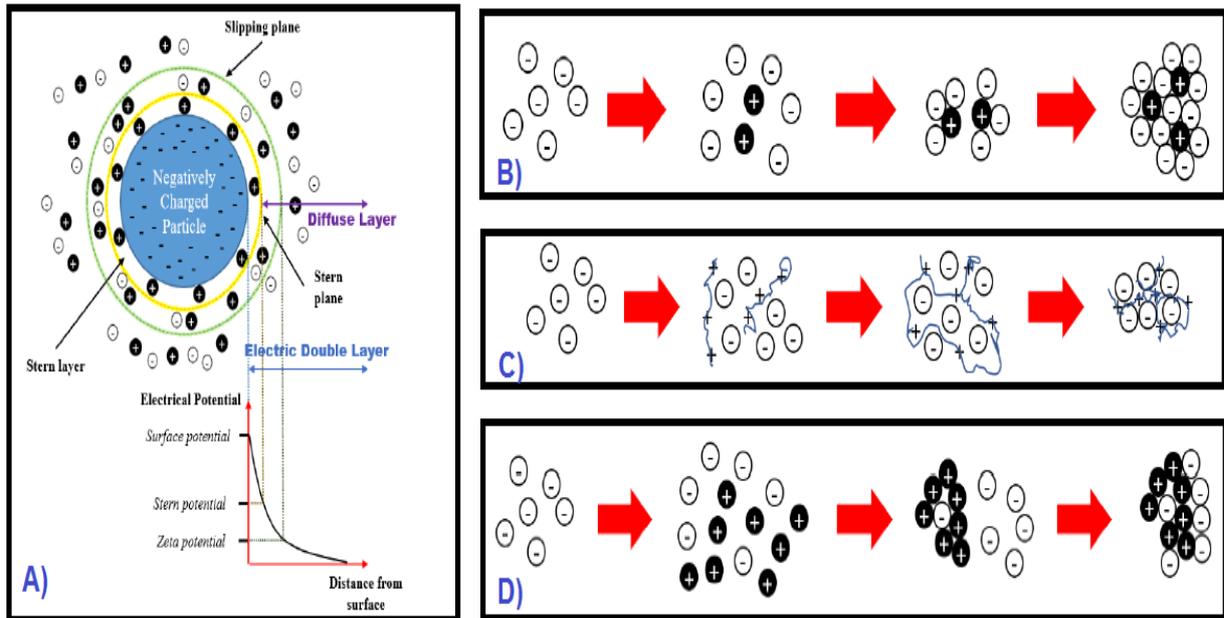


Figure I.12 : Phénomène de coagulation-floculation chimique

I.7.2 Traitement thermique

I.7.2.1 Evaporation naturelle

Ce procédé est utilisé pour stocker les margines dans des bassins de faible profondeur. Elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois selon les conditions climatiques (Hamdi, 1993).



Figure I.13: Bassin d'évaporation naturelle des margines (Amrani et Bendidi, 2014).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.7.2.2 Evaporation Forcé

C'est un procédé qui repose à introduire des panneaux évaporateurs au niveau des bassins de stockage des margines pour faciliter leur évaporation. Cette technique permet d'améliorer les rendements et surtout de réduire la surface et le volume des installations de traitement (**Hamdi, 1993**).

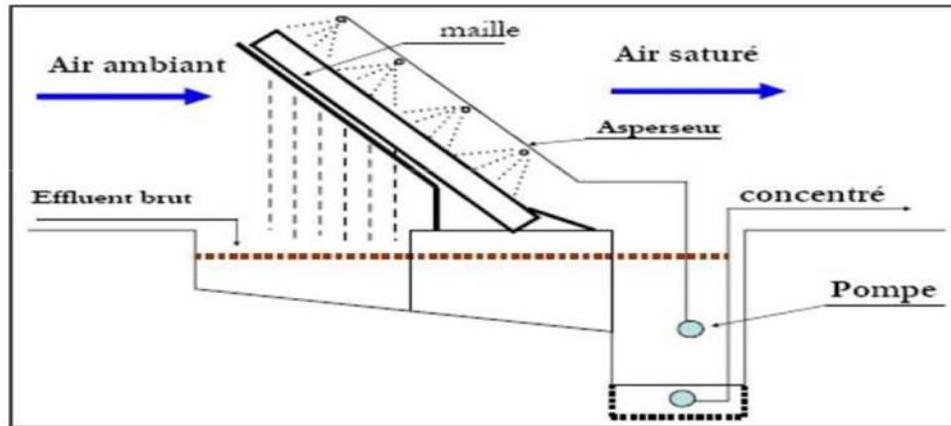


Figure I.14 : Schéma explicatif de l'évaporation forcée (Amrani et Bendidi, 2014)

I.7.2.3 Incinération

C'est une technique qui permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de brûler ensuite les matières organiques. Elle est coûteuse complexe et extrêmement gourmandes en énergie. Elle paraît d'autant moins appropriée lorsque les margines sont composées à plus de 80% d'eau (**Hamdi, 1993**)

Tableau I.3 : Les avantages et les inconvénients des différents traitements (**Hamid, 1993**)

Traitements	Avantages	Inconvénients
Physique	<ul style="list-style-type: none"> • Produire une solution concentrée (pâte concentrée), vapeur d'eau et substances volatiles. • Elimination de la matière organique et des gouttelettes d'huile. • Réduire jusqu'à 50% des composés Phénoliques. 	<ul style="list-style-type: none"> • Le problème de ces procédés qui sont coûteux (énergie, installation) élevés et ne produisent pas des substances à valeur ajoutée et n'élimine pas les substances dissoutes. • Ces procédés engendrent ainsi une pollution solide très abondante. De plus, à cause de sa forte concentration en matière sèche et de son état visqueux, la margine cause des pollutions environnemental lors des opérations de filtration et d'ultrafiltration
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Elimination de l'huile et les matières en suspension (solide). • La coagulation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension comprend le traitement des eaux lavage avec des tensioactifs ou certains coagulant Par rapport à la matière éliminée, cette méthode de traitement reste la plus complète et certainement la moins chère. 	<ul style="list-style-type: none"> • Le coût de ces procédés est élevé sauf le procédé de coagulation qui est moins chère. • La plupart des constituants organiques sont suspension difficile à précipiter (sucre, phénol).

I.8 Valorisation et traitement des margines

Les margines, résidus issus de la production d'huile d'olive, représentent une ressource précieuse qui peut être valorisée de différentes manières. Voici quelques exemples concrets :

I.8.1 Production d'énergie renouvelable

- **Biogaz** : Les margines peuvent être fermentées pour produire du biogaz, une source d'énergie renouvelable qui peut être utilisée pour alimenter des chaudières, des moteurs ou pour produire de l'électricité.
- **Combustion** : Les margines peuvent également être brûlées directement comme combustible pour produire de la chaleur ou de l'électricité.

I.8.2 Agriculture

- **Amendement organique** : Les margines peuvent être compostées et transformées en amendement organique riche en nutriments pour enrichir les sols et améliorer leur fertilité.
- **Alimentation animale** : Les margines peuvent être séchées et broyées pour servir de nourriture pour le bétail, notamment les ruminants.

I.8.3 Industrie

- **Extraction de polyphénols**: Les margines sont riches en polyphénols, des composés antioxydants aux propriétés bénéfiques pour la santé. Ces polyphénols peuvent être extraits et utilisés dans l'industrie agroalimentaire, cosmétique ou pharmaceutique.
- **Production de biomatériaux** : Les margines peuvent être utilisées comme matière première pour la production de biomatériaux, tels que des bioplastiques ou des matériaux de construction écologiques.

I.8.4 Autres valorisations

- **Epuration des eaux**: Les margines peuvent être utilisées pour traiter les eaux usées industrielles ou agricoles en adsorbant les polluants.
- **Bio remédiation des sols**: Les margines peuvent être employées pour bio remédier les sols contaminés par des hydrocarbures ou d'autres polluants.

Ces exemples illustrent la diversité des possibilités de valorisation des margines d'huile d'olive. En plus de leur intérêt économique, ces valorisations contribuent également à la protection de l'environnement en réduisant la quantité de déchets générés par l'industrie oléicole.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1 Introduction

Le présent chapitre se focalise sur le matériel et les méthodologies expérimentales employés dans notre étude relative au traitement des margines.

II.2 Echantillonnage

Durant la campagne de récolte des olives et d'extraction de l'huile d'olive, qui s'est déroulée entre Janvier et février 2023, nous avons pu collecter la margine provenant de la région Teniet En-Nasr de la wilaya de Bordj Bou Arréridj. On a utilisé la partie visqueuse de margine.

II.3 Produits et matériel utilisés

- **Margines:** Issues de l'extraction d'huile d'olive, ces eaux résiduaires présentent une forte charge polluante, riche en matière organique, en polyphénols et en sels minéraux.
- **Coagulant :** le chlorure de fer $FeCl_3$ avec la chaux $Ca(OH)_2$
- **Matériels d'analyse :** Les analyses physico-chimiques s'appuieront sur différents outils tels que :
 - Turbidimètre ; Spectrophotomètre UV-visible ;
 - pH-mètre ; Conductimètre ;
 - Analyseur de DCO ; Analyseur de BDO_5 .

II.4 Caractérisation des margines

Pour effectuer un bon traitement, il est nécessaire de connaître les valeurs initiales de certains paramètres afin de caractériser nos effluents.

Tableau II.1: Analyses effectuées sur l'échantillon.

Paramètre	Appareil
Température	Sonde thermique du conductimètre
pH	pH mètre
Conductivité	Conductimètre
Turbidité	Turbidimètre
MES	Séchage à 105°C
MM	Calcination à 550°
MVS	Calcination à 550°
DCO	Photomètre
Polyphénol	

II.5 Traitement par coagulation

II.5.1 Traitement coagulation-floculation par jar-test

Lors des essais de coagulation floculation, nous avons utilisé un jar test à six postes. Il consiste à agiter à la même vitesse une rangée de six béchers. Les essais sont réalisés dans des béchers contenant 150 ml d'échantillon. La variation des doses de réactifs permet d'optimiser l'élimination des paramètres suivis DCO, DBO₅, turbidité et pH. A la fin de l'expérimentation, on choisit la dose optimale pour le traitement.

II.5.2 Essai de coagulation (Jar-Test)

Le Jar-test est un appareil qui permet de déterminer la concentration optimale du coagulant pour le processus de coagulation floculation. Toutes les doses sont exprimées en poids de produits commerciaux.

II.5.3 Réactifs

Les divers réactifs utilisés dans nos essais se regroupent comme suit :

Tableau II.2 : Masses de coagulant et floculant

Becher	Masse de Fe Cl ₃ (g/l)	Masse de chaux Ca(OH) ₂ (g/l)
1	0	0
2	3.2	8
3	4.4	11
4	5.6	14
5	6.8	17
6	8	20

- a) **Effluents à traiter** : Les margines.
- b) **Coagulants utilisés** : Chlorure ferrique FeCl₃.
- c) **Floculent utilisés** : Chaux Ca(OH)₂.

II.5.4 Mode opératoire

Lors du traitement par coagulation-floculation le même processus a été suivi pour le coagulant FeCl_3 et la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ afin de pouvoir faire une comparaison entre les taux de réductions des différents paramètres :

1. Mettre le coagulant dans un endroit protégé de la lumière, de la chaleur, des courants d'air et des vibrations. Opérer à une température la plus proche possible de l'eau à traiter (il est parfois nécessaire de travailler en extérieur) ;
2. Laver bien les béchers et s'assurer qu'il ne reste aucune trace de détergent ;
3. Introduire 150 ml d'échantillon ;
4. Ajouter des doses croissantes de coagulant (2g/L - 8 g/L) de FeCl_3 et (5g/L -20g/L) de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
5. Mettre sous agitation rapide (120 tr/min.) pendant 3 minutes ;
6. Réduire l'agitation à 40 tr/min, et laisser le mélange sous agitation lente pendant 20 min ;
7. Arrêter l'agitation et laisser décanter ;
8. Effectuer des prélèvements de 100 ml du surnageant après 30 mn de décantation, sur lesquels différentes mesures seront effectuées (DCO, pH, la conductivité et la concentration en polyphénol).



Figure II.1: Essai de JAR-TEST.

II.6 Electrocoagulation

Le domaine du traitement des effluents a connu l'émergence de nombreuses techniques exploitant directement ou indirectement l'énergie électrique. D'autres méthodes prometteuses sont en cours d'étude au niveau laboratoire, ouvrant des perspectives encourageantes pour la protection de l'environnement en général. Parmi les applications les plus pertinentes, on trouve l'élimination des impuretés de faibles dimensions telles que les ions, les petites molécules, les produits chimiques et colloïdaux en solution, ainsi que les pollutions biologiques. L'électricité peut également agir indirectement, par le biais de la génération électrolytique d'un agent de traitement, pour cibler des particules plus imposantes, comme les grosses molécules, les matières en suspension et les bactéries.

II.6.1 Définition

L'électrocoagulation s'inspire de la coagulation-floculation, mais se distingue par sa capacité à générer in situ des ions responsables de la déstabilisation électrostatique des polluants, même à pH acide ou neutre. Ce procédé présente l'avantage supplémentaire d'éliminer diverses pollutions, telles que la turbidité, les MES (Matières En Suspension), la couleur, les polyphénols et la DCO (Demande Chimique en Oxygène), par adsorption sur les floccs d'hydroxyde métallique formés en milieu basique (**KASHEFIALASI et al., 2006**). Les avantages majeurs de l'électrocoagulation, comme le soulignent plusieurs auteurs (PERSIN et RUMEAU, 1989; POUET, 1994; SHEN et CHI, 1996), incluent la compacité des installations, la production de boues en moindre quantité et l'élimination efficace des particules colloïdales de petite taille.

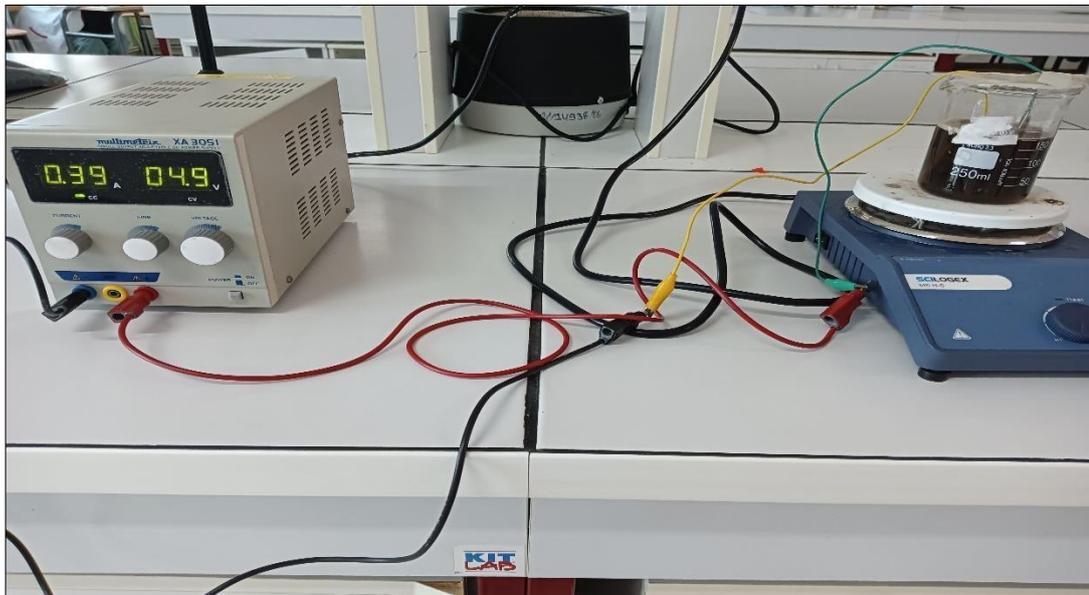


Figure II.2 : Traitement par électrocoagulation

II.6.2 Principe

Le procédé électrochimique exploite le phénomène d'électrolyse. Cette réaction électrochimique implique le passage d'un courant électrique entre deux électrodes en acier, ce qui provoque l'oxydation et la dégradation automatique de la matière organique présente dans l'effluent. Ce processus se déroule dans une cellule contenant une anode et une cathode immergées dans le milieu réactionnel. Dès que les électrodes sont sous tension, la réaction s'active spontanément, entraînant la formation d'une mousse à la surface de la solution et sur la paroi intérieure du réacteur. Cette mousse résulte de l'oxydation des matières grasses et organiques (European Scientific Journal ; 2015).

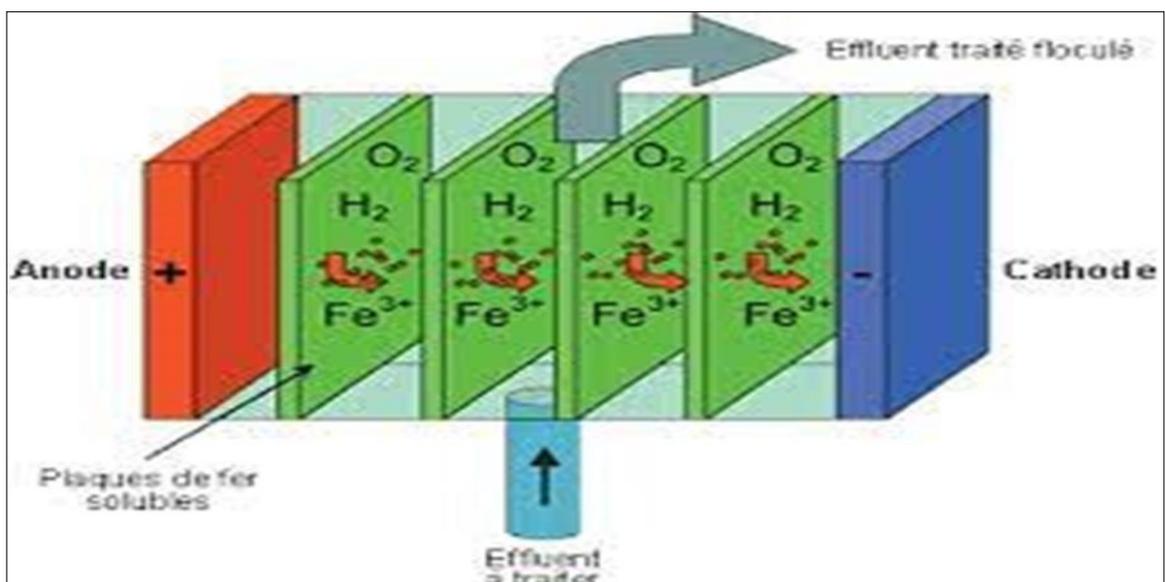


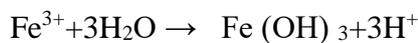
Figure II.3: Schémas du procédé d'électrocoagulation.

Chapitre II : Techniques expérimentales

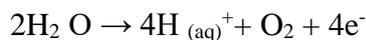
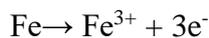
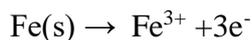
La Figure II.3 illustre le principe du procédé électrochimique avec des électrodes en fer. Il existe différentes configurations possibles pour les anodes et les cathodes, qui peuvent se présenter sous forme de plaques, de sphères à lit fluidisé, de fils, de tiges ou de tubes. Le choix du matériau pour les électrodes est crucial pour optimiser le traitement. Deux métaux couramment utilisés sont le fer et l'aluminium.

II.7 Les principales réactions susceptibles de se produire aux électrodes de fer

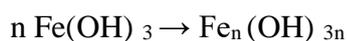
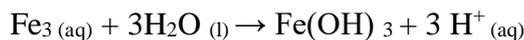
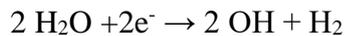
Compte tenu du pH, le fer ne reste pas sous forme cationique. Les cations formés réagissent avec l'eau pour former des complexes de type $\text{Fe}_2(\text{OH})^+_{5}$; $\text{Fe}_2(\text{OH})^{4+}_{2}$; soit l'hydroxyde peu soluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce sont ces espèces qui jouent le rôle de coagulant en neutralisant les charges négatives à la surface des colloïdes.



➤ À l'anode :



➤ À la cathode:



Remarque:

Fe(OH)_n: L'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_n$ reste en suspension gélatineuse dans le flux aqueux. Il peut être éliminé des eaux usées par coagulation, adsorption, co-précipitation et floculation par balayage.

II.8 Traitement des margines par électrocoagulation

II.8.1 Le principe du traitement:

Le dispositif expérimental d'électrocoagulation est composé de deux électrodes en fer (acier ordinaire) identiques (5 cm x 2.5 cm) immergées dans un bécher d'une capacité de 150 ml. La surface immergée de chaque électrode est de 7.5 cm² et la distance entre les deux électrodes est de 2 cm. Ces paramètres resteront constants tout au long des expériences. Les électrodes sont

connectées à une source d'alimentation en courant continu (générateur) capable de fournir une tension maximale de 4.9 V et un courant maximal de 0,39 A.

Un générateur de courant est utilisé pour appliquer un courant constant aux plaques métalliques parallèles. Ce courant permet une dissolution uniforme du métal à l'anode et un dégagement régulier de gaz à la cathode.

II.9 Manipulation

II.9.1 Condition du travail

En vue d'optimiser les conditions relatives à cette technique, certains choix ont été étudiés à savoir :

- matériaux de l'électrode : on a choisi le Fer ;
- Temps d'électrolyse : 5 – 20 minutes ;
- Les échantillons d'acier sont préparés avant immersion dans les solutions par un polissage avec du papier abrasif de granulométrie, suivi d'un rinçage avec l'eau distillée, et l'acétone puis séchés.

II.9.2 Protocole

Dans cette expérience, une prise d'essai de 100 ml de margine à traiter est disposée dans la cellule d'électrolyse où se trouve immergé deux électrodes (en Fer), on ajoute le NaOH pour régler le pH à 13, branchées à un générateur de courant réglé à une intensité de courant de (0,35 à 0,5) A pendant un temps d'électrolyse variant entre 5 et 20 min. Après chaque opération:

- **Intensité de courant : Entre (0,35 - 0,5).**
 - On a laissé décanter pendant 20 minutes ;
 - Après la décantation, on a fait un prélèvement avec une seringue de 50 ml de l'eau traitée et on le met dans un montage à filtre ;
 - On mesure ensuite les paramètres suivants : La turbidité, le pH et la conductivité...Etc.
- **les masses avant le traitement :**

Masse anode = 37.4395g

Masse cathode = 39.4982g

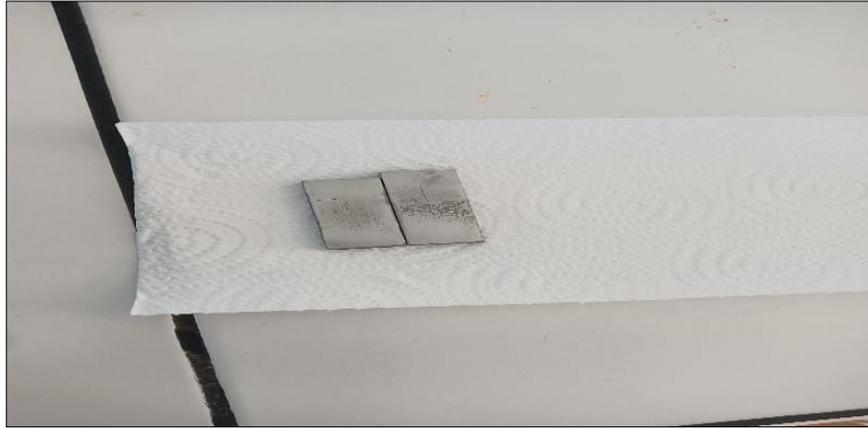


Figure II.4 : Electrodes de fer.

II.9.3 Essai de l'électrocoagulation

- L'échantillon de volume $V = 150$ ml de margine ;
- Courant = 0.39 A ;
- Voltage = 4.9 V ;
- Surface immergé = 7.5 cm² ;
- Surface superficielle = 12.5 cm² ;
- Température = 25 °C.
- Temps = 15 min.

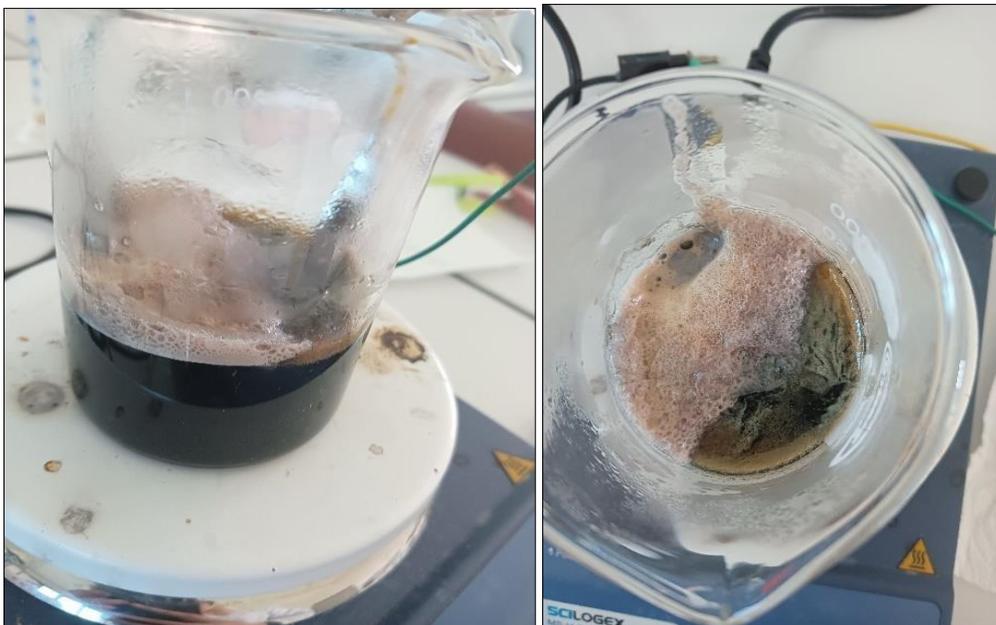


Figure II.5: Résultats après traitement par electrocoagulation

II.9.4 Dosage des poly-phénols totaux

II.9.4.1 Principe

On a utilisé la méthode de Folin-Ciocalteu. Ce dernier est constitué par un mélange

Chapitre II : Techniques expérimentales

d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$). Il est réduit par les phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. La coloration produite est proportionnelle à la quantité de poly phénols présente dans les extraits végétaux, L'absorbance est mesurée à 765 nm en utilisant le spectrophotomètre (UV-1800) (Singleton et Ross, 1965).

II.9.4.2 Mode opératoire

Le dosage des polyphénols est réalisé selon la méthode décrite par (Wong et al. 2006) :

On a mélangé :

- 0,2 ml de solution d'extrait ;
- 1 ml du réactif de folin-ciocalteu à 10 % (v/v) ;
- Incuber pendant 4 minutes à température ambiante ;
- 0,8 ml d'une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 7,5 % (p/v) ;
- 2^{ème} incubation pendant 120 minutes à l'obscurité ;
- La lecture est faite à 765 nm ;
- Le blanc du test contient : 0,2 ml de méthanol, 1ml de folin-ciocalteu et 0,8 ml de Na_2CO_3 .

Pour chaque extrait, le test est réalisé en triplicata (pour tous les tests).

- Expression des résultats : Les concentrations en composés phénoliques totaux des extraits sont déterminées par extrapolation sur la courbe d'étalonnage de l'acide gallique. Les teneurs en polyphénols totaux dans les extraits sont exprimées en milligramme (mg) équivalent d'acide gallique par 1 gramme d'extrait (mg EAG/ g Extrait).



Chapitre III
Résultats et discussion

III.1 Introduction

Le présent chapitre se focalise sur les résultats et les discussions de notre étude relative au traitement des margines.

III.2 Paramètres physico-chimique

Dilution de la solution

On dilué 1000 ml des margine 100 fois par l'eau distillé.

Tableau III.1: Résultats de l'analyse des poly phénol.

Concentration d'acide gallique (mg/L)	25	50	100	150	175
Absorbance	0.058	0.296	0.585	0.835	1.029

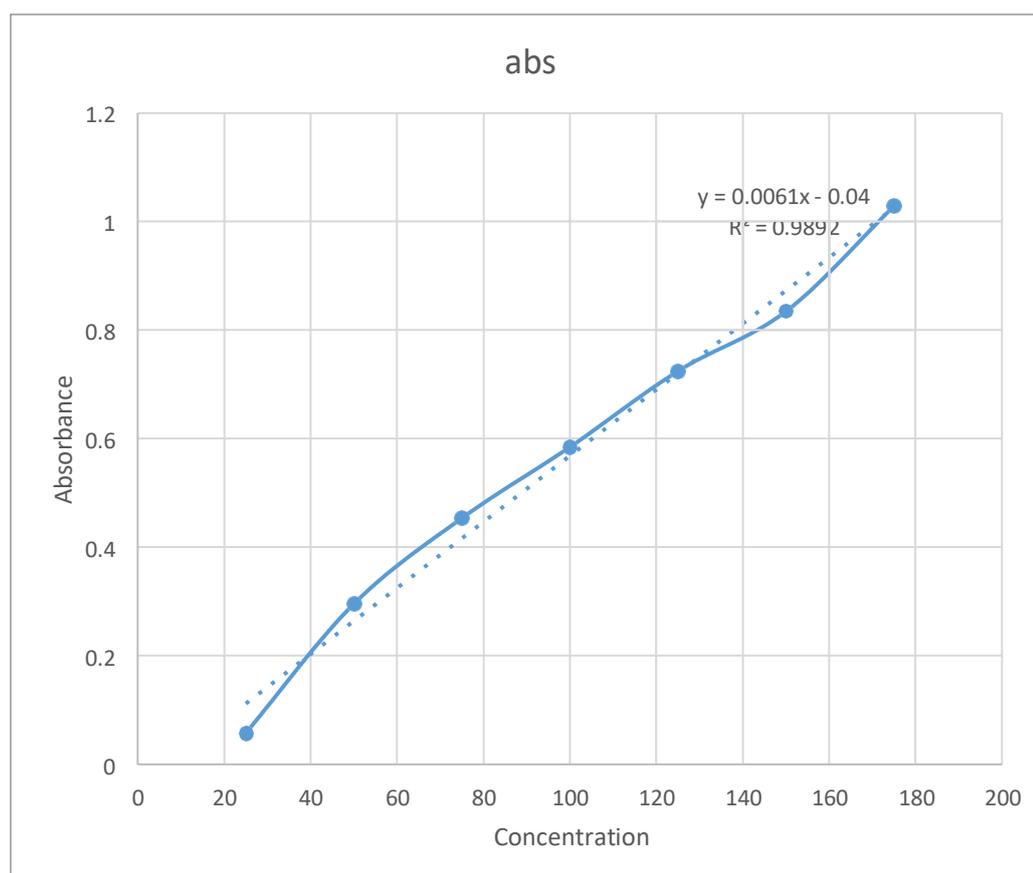


Figure III.1. Courbe d'étalonnage $C_{\text{Poly phénol}} = f(A)$ donne directement la teneur en poly phénol exprimée en mg/L de margine.

Tableau III.2 : Les paramètres après Traitement par jar test.

	1	2	3	4	5	6
Masse de FeCl ₃ (g/l)	0	3,2	4,4	5,6	6,8	8
Masse de Ca(OH) ₂ (g/l)	0	8	11	14	17	20
Conductivité (mS /cm)	0,216	0,0618	10,95	11,41	11,91	11,42
pH	4,6	12,207	12,275	12,304	12,090	10,862
Turbidité (NTU)	263	152	167	291	524	90,6

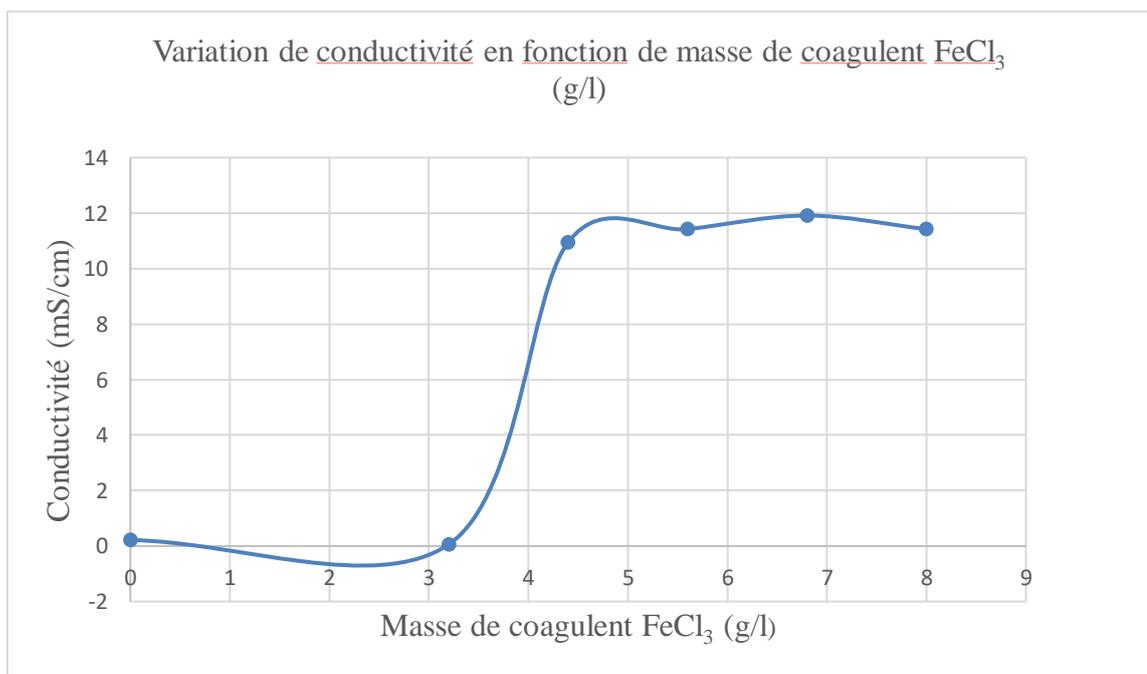


Figure III.2. La variation de conductivité en fonction de masse de coagulant FeCl₃ (g/l)

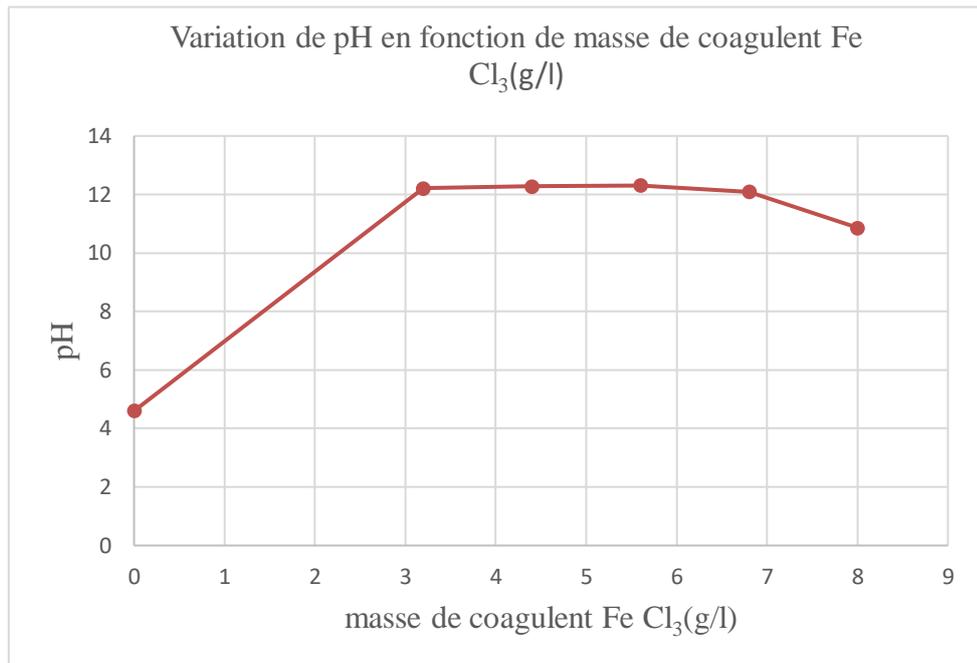


Figure III.3. La variation de pH en fonction de masse de coagulant FeCl₃

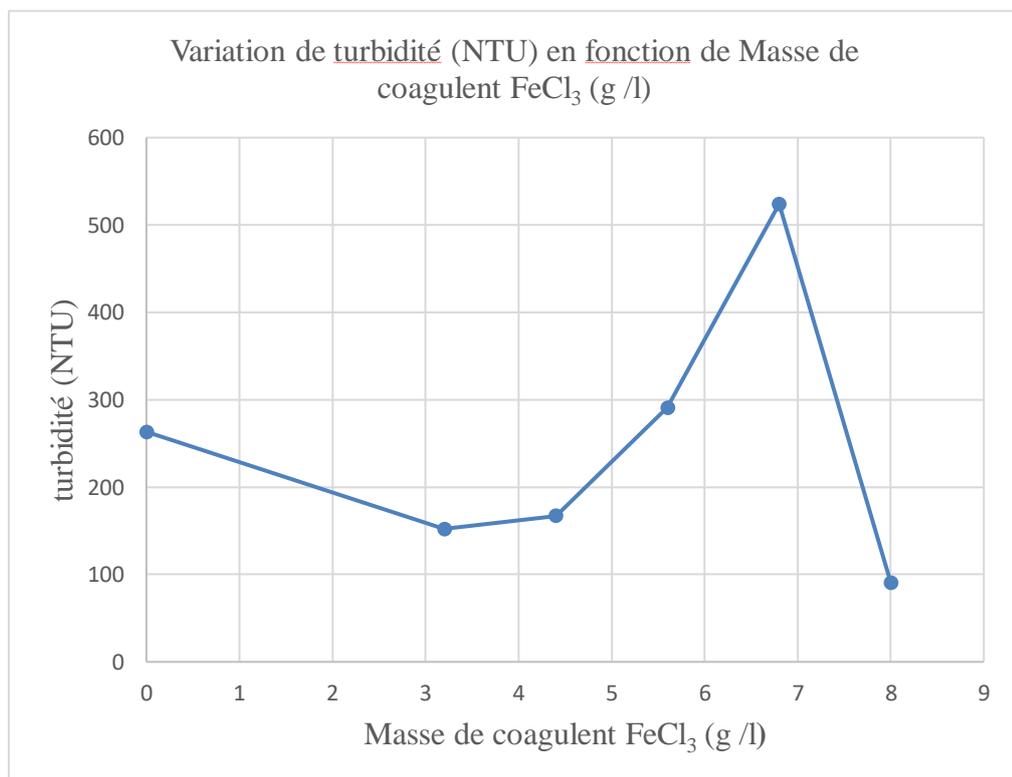


Figure III.4. La variation de Turbidité (NTU) en fonction de masse de coagulant FeCl₃

D'après les résultats obtenus on remarque une diminution de la turbidité par contre on observe une augmentation du pH et conductivité

Tableau III.3 : Les paramètres après Traitement par jar test pour la masse optimale de FeCl_3 et Ca(OH)_2 .

Paramètre	Unité	Margine brute	Après traitement
pH		4.6	10.862
Conductivité	Ms	0.216	11.42
Turbidité	NTU	263	90.6
DCO	g O ₂ /L	30.11	24.9
Poly phénol	g/l	886.88	432.78
Absorbance (242 nm)		1.314	0.217

III.3 Les paramètres des margine avant et après le traitement par jar test :

Les résultats des essais de coagulation utilisant le chlorure de fer sont illustrés par les on constate que l'addition progressive de chlorure de fer aux margines diluées 100 fois puis filtrées, a provoqué une augmentation du pH de 4.6 à 10.862, et une augmentation de conductivité de 0.216 à 11.42 mS/cm.

L'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante dans le domaine du pH obtenu (4.6 à 10.862) est expliquée par le phénomène de neutralisation de charge par les espèces cationiques, la diminution du taux d'abattement pourrait être due à l'inversion de la charge des colloïdes qui devient positive lorsqu'on augmente la dose du coagulant.

La dose de 8 g/L de chlorure de fer permet une élimination de la DCO (17.30%). Et élimination des poly phénols (51.20%), de turbidité (65.55%) et la coloration (83,48%).

III.4 Traitement des margines par électrocoagulation

III.4.1 Essai d'électrocoagulation

- L'échantillon de volume $V = 150$ ml de margine ;
- Courant = 0.39 A ;
- Voltage = 4.9 V ;
- Surface immergé = 7.5 cm² ;
- Surface superficielle = 12.5 cm² ;
- Température = 25 °C ;
- Temps = 15 min.

Tableau III.4 : Les paramètres des margine avant et après l'électrocoagulation

Paramètre	Unité	Margine brute	Après traitement
pH		4.6	5.36
Conductivité	mS	2.999	22.5
Turbidité	NTU	609	402
DCO	g O2/L	30.11	24
Poly phénol	g/L	886.880	581.96
Absorbance (242nm)		1.314	0.828

Les résultats montrent que le pH décroît progressivement au cours du traitement pour atteindre une valeur de l'ordre de 5.36 après 15 min de traitement. D'autre part, il y a une augmentation de conductivité après 15 min de traitement pour atteindre une valeur maximal de 22.5mS/cm, après il y a une diminution pour atteindre sa valeur initiale après 15 min de traitement. Et au cours de traitement on observe une formation d'une mousse à la surface de la plaque due à l'oxydation de des matières organiques et changement de couleur du marron foncé au jaune pâle. Le changement de la couleur est confirmé par la diminution de l'absorbance à une longueur d'onde 242 nm.

L'utilisation de l'électrolyse des margines comme procédé d'affinage à l'aide d'un réacteur électrocoagulation est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de la matière organique, des poly phénols (34.38%), de la turbidité (33.99%) et la coloration (36.98%).

Tableau III.5 : Comparaison des deux traitements

Paramètre	Unité	Margine brute	Après traitement	
			a) Coagulation	b) Electro coagulation
Turbidité	NTU	604	263	402
DCO	g O ₂ /L	30.11	24.9	24
Poly phénols	g/l	886.88	432.78	581.96
Absorbance (Coloration)		1.314	0.217	0.828

Les abattements pour les différents paramètres sont déterminés par la relation :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Tableau III.6 : Les abattements des différents paramètres de coagulation-floculation et électrocoagulation.

Traitement /Abattement (%)	Turbidité	DCO	Poly phénols	Absorbance (Coloration)
Coagulation	65.55	17.30	51.20	83.48
Electrocoagulation	33.99	20.29	34.38	36.98

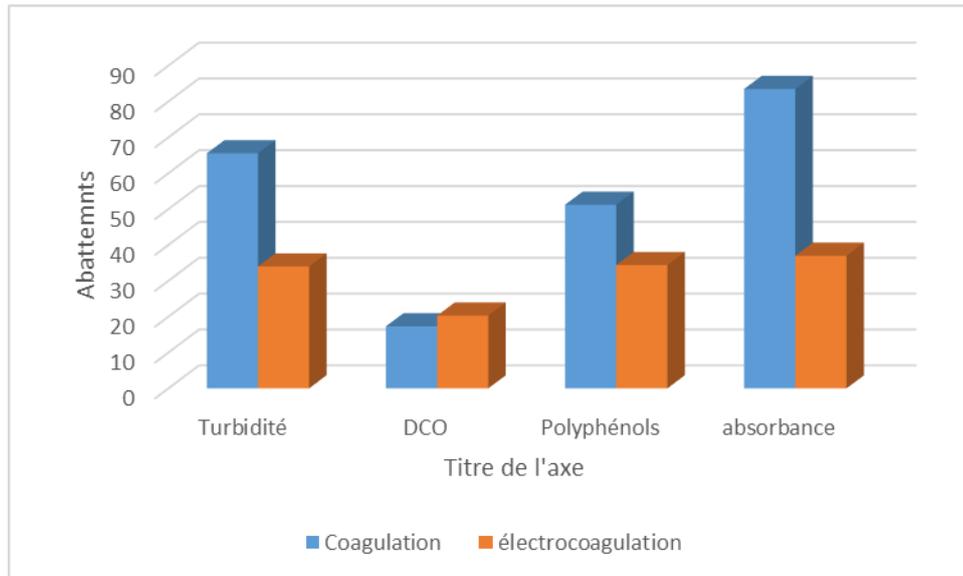


Figure III.5 : Pourcentage d'élimination en fonction du traitement.

Le traitement par électrocoagulation a permis de débarrasser les marges de leurs matières en suspension et de diminuer leur charge organique en DCO la coloration et en polyphénols. D'autre par le traitement par électrocoagulation a permis d'améliorer les abattements de 33.99% turbidité, 20.29% de DCO, 34.38% des polyphénols.

Le traitement coagulation floculation par combinaison de la chaux et de chlorure de fer comme coagulant, aboutit à des abattements de respectivement 20.29 % DCO, 51.20% polyphénol, 65.55% turbidité. D'après ces résultats, les deux traitements présentent une certaine efficacité.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce mémoire a permis de réaliser une caractérisation complète des margines, un sous-produit issu de l'extraction de l'huile d'olive, et d'explorer deux procédés de traitement : la coagulation-floculation et l'électrocoagulation.

L'analyse physico-chimique des margines a révélé leur nature d'effluent acide et fortement polluant, caractérisé par des teneurs élevées en matière organique et en composés phénoliques. Ces derniers confèrent à ces rejets une toxicité importante du fait de leur pouvoir inhibiteur sur la flore bactérienne.

Les résultats des traitements par coagulation-floculation et électrocoagulation ont démontré une efficacité notable dans l'élimination de la matière organique, avec des abattements de la DCO allant de 17,30 à 20,29%, la réduction de la coloration et de réduction des polyphénols de 34,38 à 51,20%.

Si ces résultats sont encourageants, la valorisation des margines d'huilerie d'olive nécessite encore des recherches approfondies. En particulier, le traitement des boues issues des procédés étudiés devra faire l'objet d'une attention particulière afin de permettre leur valorisation agronomique.

Ainsi, au-delà de la simple dépollution, l'enjeu réside dans le développement d'une filière de traitement durable et circulaire des margines, permettant de transformer ce co-produit en un amendement agricole d'intérêt, contribuant ainsi à la fois à la préservation de l'environnement et à la valorisation des ressources naturelles.

En perspective, un traitement des margines sera complété par une valorisation des boues produites.

Références bibliographiques

A

- Achak, M., Loukili, M., & Ouazzani, N. (2008). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Revue des Sciences de l'Eau*, 21(1), 53-67.
- **Aharonov-Nadborny R., Tsechansky L., Raviv M. et Graber E.R. (2018).** Mechanisms governing the leaching of soil metals as a result of disposal of olive mill wastewater on agricultural soils. *Science of the total environment*, 630(1) : 1115-1123.
- **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.
- **Al-Malah, K., Abu-Jdayil, B., Al-Ghzawi, A., & Zaiton, S. (2000).** Post-treatment of olive mill effluent (OME) wastewater using activated clay. *Separation and Purification Technology*, 20(2), 225-234.
- **Amrani O., Bendidi O.(2014).**Techniques de traitement et de valorisation des margines.Memoire licence. Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
- **Arienzo M., Copasso R., 2000.** Analysis of metal cations and inorganic anions in olive oil mill wastewater by atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. Detection of metals bound to the organic polymeric fractio. *J.Agric Food Chem* 48, 1405-1410.
- **Azbar, N., Çağlar, A., & Sağlam, K. (2004).** *Journal of Agricultural Engineering Research*, 90(1), 89-105.

B

- **Badreddine Zghari, Fatima Benyoucef et Abdellatif Boukir, THE ENVIRONMENTAL IMPACT OF OLIVE MILL WASTEWATER IN OUSSEFROU RIVER: PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND EVALUATION BY**
- **Barbera A.C., Maucieri C., Cavallaro V., Ioppolo A. et Spagna G. (2013).** Effects of spreading olive mill wastewater on soil properties and crops, a review. *Agricultural Water Management*, 119(1) : 43-53.
- **Barry A.I., Diarra A.(2018).**Traitement des margines par énergie solaire.Memoire licence. Université Cadi Ayad

- **Benyahia, N et Zein,K, 2003.** Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de Sustainable business Associates (Suisse) à SESEC.

C

- **Canizares P, Lobato J, Paz R, SaezC.Roddigo M.A.(2007).** Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater; Chemosphere: 67, 832–838.
- **Cardinali A., Cicco N., Linsalata V., Minervini F., Pati S. &Pieralice M. 2010.** Compounds in the phenolic fraction of olive oil.Clinical Chemistry, 46, 976-988p.
- **CHOUCHENE, Ajmia ,** Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique , thèse de doctorat , l'école nationale d'ingénieurs de Monastir et de l'université de haute-alsace , 2012

D

- **Dagga, F. ABU, B. BÖHMER, (2003).** Hazardous olive-mil l wastewater problem and solution site Internet : <http://www.euro-arab.com/>
- **De Marco E., Savarese M., Paduano A., Sacchi R., 2007.** Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wasterwaters. Food chemistry 104, 858-867.
- **Dermeche S., Nadour M., Larroche C., Moulti-Mati F., Michaud P.** Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. Process Biochem. 2013
- **Élie, F. (2022).** Les phénols et les polyphénols. <http://fred.elie.free.fr/phenols.pdf>

F

- **FAO ;** valorisations des produits de l'olivier ; réunion du comité.

G

- **Galanakis C.M. et Kotsiou K. (2017).** Recovery of bioactive compounds from olive mill waste. Academic Press. Olive Mill Waste, 1(1) : 205-229 GAS CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH MASS SPECTROMETRY (GC-MS) American Journal of Innovative Research and Applied Sciences. ISSN 2429-5396 I ,2018
- **Giannes A., Diamadopoulos E., Ninolakis M.(2003).** Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater using a Ti/Ta/Pt/Ir electrode. In Vegelpohl A (Ed). Third International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. CUTEC Publication, Goslar, pp 147-152.

- **Gotsi M., Kalogerakisa N., Psillakisa E., Samarasb P., Mantzavinosa D.(2005).** Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewater. *Water Research* 39, 4177–4187.
- **Gullón, A., López-Alonso, M., Fernández-López, J. A., & Gutiérrez, R. (2020).** *Journal of Chromatography A*, 1622, 103717.

H

- **Halah AISSAM** , Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase ,thèse de Doctorat, UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH , 2003
- **Hamdi M.(1993a)** Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment : A. Review. *Bioprocess Engineering*, 8, 209-214
- **Hamdi M., Ellouz P. 1993.** Treatment of detoxified olive mill wastewater's by anaerobicfilter and aerobic fluized bed processes. *Environ. Technol.*, 14, 183-188p.

I

- **ITAFV**, catalogue des variétés algérien de l'olivier P86-87.

K

- **Karapinar M, Worgan M.J.T, 1989.** Bioprotien production from the waste products of olive oil extraction, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 33, 185-188p.

L

- **Leger C.L., Kadiri-Hassani N., Descomps B. 2000.** Decreased superoxide anion production in cultured human promonocyte cells (THP-1) due to polyphenol mixtures from olive oil processing wastewaters. *J Agric Food Chem.*, 48 (10), 5061-7p.

M

- **Morillo J.A, Antizar-Ladislao B., Monteoliva-Sa´Nchez M., Ramoscormenzana A., Russell NJ. (2009).** Bioremediation and biovalorisation of olive mill wastes. *ApplMicrobiolBiotechnol*, 82:25- 39p.

N

N

- **N. Sadif, M. Mountadar, F. Hanafi,** Traitement des margines par électrocoagulation, *REVUE FRANCOPHONE D'ÉCOLOGIE INDUSTRIELLE - N° 50 - 2e TRIMESTRE 2008*
- **Nefzaoui A. 1991.** Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous produits. *Option méditerranéennes*, 16, 101-108.

O

- **Obied, L., Bedgood, D. H., & Prenzler, P. D.** (2005). Journal of agricultural and food chemistry, 53(26), 9355-9362.
- **Office National des Produits Oléicoles du Centres, 1997.**
- **Ouabou, E., Ouabou, E., El Halimi, A., & Khelifi, A.** (2014). Journal of Applied Biosciences, 79(6), 6233-6241.

P

- **Panizza M., Cerisola G.(2006).** Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. Water research 40, 1179 – 1184.

R

- **Rodis P.S., Karathanos V.T., Mantazavinou A., 2002.** Partitioning of olive oil antioxidants between oil and water phases. Journal of agricultural and food chemistry 50, 596-601.

S

- **Sifoun N. (2008).** Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H₂O₂, rapport, 91 pages.
- **Singleton, V. L., & Rossi, J. A.** (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. American Journal of Enology and Viticulture, 16(2), 144-158.
- **Sheng et al. (2023)** Assessment and Optimization of Coagulation Process in Water Treatment Plant: A Review ASEAN Journal of Science and Engineering Vol. 3 No. 1
- **Wong, S. P., Leong, L. P., & William Koh, J. H.** (2006). Antioxidant activities of aqueous extracts of selected plants. Food Chemistry, 99(4), 775-783.

www.american-jiras.com

Y

- **Yves Mottot,** Coagulants et flocculants, Texte des 2792 conférences de l'Université de tous les savoirs, 5 octobre (2000).

Résumé

La production d'huile d'olive génère des effluents appelés margines, qui constituent une source importante de pollution dans les pays méditerranéens. Dans cette étude, nous nous intéressons au traitement des margines par électrocoagulation et coagulation. Les paramètres opératoires étudiés sont le pH, la conductivité, DCO et les polyphénols. Les résultats obtenus ont permis l'élimination de la matière organique avec des abattements de (17,30-20,29) % DCO, (34,38-51,20) % de polyphénol.

Mots clés

Margine, coagulation, électrocoagulation, DCO et polyphénol.

Abstract

The production of olive oil generates wastewater called margines, which is a significant source of pollution in Mediterranean countries. In this study, we focus on the treatment of margines using electrocoagulation and coagulation. The operational parameters studied are pH, conductivity, COD and polyphenol. The results obtained showed the removal of organic matter, with reductions of (17,30-20,29) % COD, (34,38-51,20) % polyphenol.

Keywords

Margines, coagulation, electrocoagulation, COD et polyphenol.

ملخص

تنتج عملية إنتاج زيت الزيتون المارجين، والتي تُشكل مصدرًا هامًا للتلوث في البلدان المتوسطية. لمواجهة هذه المشكلة البيئية. تركز هذه الدراسة على معالجة المارجين عن طريق التخثير الكهربائي والتخثر بدراسة معاملات كل من الحموضة، الطلب الكيميائي للأكسجين، الطلب البيوكيميائي والبوليفينول. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها إزالة المواد العضوية، مع انخفاض في الطاقة الكيميائية للأكسجين (DCO) بنسبة (17,30-20,29)، وانخفاض محتوى البوليفينول بنسبة (34,38-51,20).

كلمات مفتاحية:

المارجين، التخثر، التخثر الكهربائي، الطلب الكيميائي للأكسجين (DCO)، البوليفينول