

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'HYDRAULIQUE

N° :



DOMAINE : TECHNOLOGIE

FILIERE : HYDRAULIQUE

OPTION : OUVRAGE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : - Abderazak Tarek

- Laraib Iskander Abdekhad

Intitulé

Possibilité d'élimination de la matière organique des margines (Eaux d'huileries d'olive) par technique du coagulation / floculation (a l'aide du sulfate d'aluminium/ Chlorure ferrique) seul ou combiné avec flocculant.

Soutenu devant le jury composé de :

Mahdi Djalal	Université de M'sila	Président
Temim Djamel	Université de M'sila	Encadreur
Guemache Abderzak	Université de M'sila	Co-Encadreur
Mezali Farouk	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

Résumé

Le secteur de l'industrie agroalimentaire de production d'huile d'olive ne se limite pas uniquement à la production principale de l'huile, mais génère également d'importantes quantités de déchets liquides appelés « margines ». Ces margines, de nature acide et fortement chargées en matières organiques et en polyphénols, sont rejetées dans l'environnement naturel sans aucun traitement préalable, ce qui représente une menace sérieuse pour l'environnement, en particulier pour la qualité des eaux de surface et souterraines, et contribue à la dégradation de la fertilité des sols.

Face à cette problématique, le présent travail vise à étudier expérimentalement la possibilité de traiter ces margines par la technique de coagulation-floculation (C-F). Deux types de coagulants chimiques ont été utilisés : le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique, afin d'éliminer certaines caractéristiques polluantes des eaux végétales, notamment la turbidité.

Dans le cadre de cette étude, deux types de margines ont été utilisés :

- Des margines issues de la campagne de production de 2023.
- Des margines récentes collectées lors de la campagne de 2024.

Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés pour évaluer leur impact sur l'efficacité du traitement, tels que :

- La dose du coagulant utilisé.
- Le pH du milieu.
- L'ajout de certains adjuvants comme le charbon actif en poudre et un polymère (CHEMIFLOC).

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré ce qui suit :

Le sulfate d'aluminium a permis d'éliminer 99,51 % de la turbidité dans les margines issues de la campagne 2023, contre seulement 56,66 % pour celles de 2024. Le pH optimal du traitement avec ce coagulant se situe entre 4,3 et 4,7 pour les margines de 2023, et entre 3,8 et 4,3 pour celles de 2024, après ajustement du pH afin d'optimiser le rendement. Des adjuvants de coagulation ont été testés en combinaison avec le sulfate d'aluminium, notamment CHEMIFLOC et C14. Ces adjuvants ont contribué à améliorer le processus de floculation, avec une efficacité variable selon le type de marge. Ils ont permis la formation de floccs décantables, bien que leur efficacité reste limitée dans le cas des margines de 2024 par rapport à celles de 2023.

En ce qui concerne le chlorure ferrique (FeCl_3), une dose optimale de 100 mg/L a permis d'atteindre un taux d'élimination de la turbidité de 97,33 % pour les margines de 2023. L'association de ce coagulant avec l'adjuvant CHEMIFLOC a permis d'augmenter ce taux à 98,74 %, traduisant une amélioration significative de l'efficacité du traitement. Il a également été observé que l'ajout de CHEMIFLOC favorise la formation de floes solides, bien compactés et facilement décantables, ce qui facilite la séparation finale.

- Mots clés : coagulation-floculation, margines, sulfate d'aluminium, Chlorure ferrique, Turbidité, Adjuvants de la coagulation. (CHEMIFLOC), PH

Abstract :

The agro-food industry sector for olive oil production is not limited solely to the primary output of oil, but also generates significant amounts of liquid waste known as “olive mill wastewater” or margines. These margines are acidic in nature and highly loaded with organic matter and polyphenols. They are often discharged into the natural environment without any prior treatment, posing a serious threat to the environment, especially to the quality of surface and groundwater, and contributing to soil fertility degradation.

In response to this issue, the present study experimentally investigates the potential for treating these margines using the coagulation-flocculation (C-F) technique. Two chemical coagulants were used: aluminum sulfate and ferric chloride, with the aim of removing certain polluting characteristics of the wastewater, particularly turbidity.

Two types of margines were used in the study:

- Margines from the 2023 production campaign.
- Fresh margines collected during the 2024 campaign.

Several operational parameters were studied to evaluate their impact on treatment efficiency, including:

- The dose of the coagulant used.
- The pH of the medium.
- The addition of certain additives such as powdered activated carbon and a polymer (CHEMIFLOC).

The experimental results showed the following:

Aluminum sulfate was able to remove 99.51% of turbidity from the 2023 margines, compared to only 56.66% for the 2024 margines. The optimal treatment pH with this coagulant ranged

from 4.3 to 4.7 for the 2023 margins, and from 3.8 to 4.3 for the 2024 margins, after pH adjustment to optimize performance. Coagulation additives, including CHEMIFLOC and C14, were tested in combination with aluminum sulfate. These additives improved the flocculation process, with varying effectiveness depending on the type of margine. They allowed for the formation of settleable flocs, although their effectiveness remained limited in the case of the 2024 margins compared to those of 2023.

Regarding ferric chloride (FeCl_3), an optimal dose of 100 mg/L resulted in a turbidity removal rate of 97.33% for the 2023 margins. The combination of this coagulant with CHEMIFLOC increased the removal rate to 98.74%, indicating a significant improvement in treatment efficiency. It was also observed that the addition of CHEMIFLOC promoted the formation of solid, well-compacted, and easily settleable flocs, facilitating the final separation process.

- Keywords: Coagulation-flocculation, margins, aluminum sulfate, ferric chloride, turbidity, coagulation additives (CHEMIFLOC), pH.

ملخص:

لا يقتصر قطاع الصناعة الغذائية لإنتاج زيت الزيتون على الإنتاج الأساسي للزيت فقط، بل يُنتج أيضًا كميات كبيرة من النفايات السائلة تُعرف باسم "المرجين". هذه المرجين يتميز بطبيعته الحمضية واحتوائه العالي على المواد العضوية والبولىفينولات، وغالبًا ما يتم تصريفه في البيئة الطبيعية دون أي معالجة مسبقة، مما يشكل تهديدًا خطيرًا للبيئة، خاصة على جودة المياه السطحية والجوفية، ويساهم في تدهور خصوبة التربة.

استجابةً لهذه الإشكالية، تهدف هذه الدراسة إلى بحث إمكانية معالجة المرجين تجريبيًا باستخدام تقنية التخثير-التلبد (C-F). تم استخدام نوعين من المواد المخثرة الكيميائية: كبريتات الألمنيوم وكلوريد الحديد، بهدف إزالة بعض الخصائص الملوثة للمياه النباتية، خاصة العكارة.

وقد استخدمت في إطار هذه الدراسة نوعان من المرجين :

- مرجين ناتج عن حملة الإنتاج لسنة 2023.
- مرجين حديث جُمعت خلال حملة سنة 2024
- تمت دراسة عدة معايير تشغيلية لتقييم تأثيرها على فعالية المعالجة، من بينها:
 - جرعة المادة المخثرة المستخدمة.
 - درجة الحموضة (pH) للوسط
 - إضافة بعض المواد المساعدة مثل الفحم النشط المسحوق وبوليمير (CHEMIFLOC)

أظهرت النتائج التجريبية ما يلي

تمكنت كبريتات الألمنيوم من إزالة 99.51% من العكارة في مرجين 2023، مقابل 56.66% فقط للمرجين 2024. يتراوح الـ pH المثالي للمعالجة بهذا المخثر بين 4.3 و 4.7 لمرجين 2023، وبين 3.8 و 4.3 لمرجين 2024، بعد تعديل الحموضة لتحسين الأداء. تم اختبار مواد مساعدة للتخثير مثل CHEMIFLOC و C14 مع كبريتات الألمنيوم، وساعدت هذه المواد

على تحسين عملية التلبد، لكن بكفاءة متفاوتة حسب نوع المارجين، حيث سمحت بتكوين كتل قابلة للترسيب، رغم أن فعاليتها بقيت محدودة في حالة مارجين 2024 مقارنة بـ 2023.

أما بالنسبة لكلوريد الحديدك (FeCl_3)، فقد سمحت جرعة مثالية قدرها 100 ملغ/لتر بتحقيق نسبة إزالة عكارة تصل إلى 97.33% لمرجين 2023. وقد أدى دمج هذا المخثر مع المساعد CHEMIFLOC إلى رفع النسبة إلى 98.74%، مما يعكس تحسناً ملحوظاً في فعالية المعالجة. كما لوحظ أن إضافة CHEMIFLOC ساعد في تشكيل كتل متماسكة وصلبة وقابلة للترسيب بسهولة، مما سهل عملية الفصل النهائي.

الكلمات المفتاحية: التخثير-التلبد، المارجين، كبريتات الألمنيوم، كلوريد الحديدك، العكارة، مساعدات التخثير

(CHEMIFLOC)، Ph

Remerciements

Au terme de ce modeste travail, je tiens à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce mémoire de fin d'études.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire département Hydraulique, Faculté de Technologie. Je tiens à exprimer à Monsieur le Docteur **TEMIM Djamel**, notre directeur de mémoire, ma profonde reconnaissance pour l'encadrement et les conseils qu'il m'a apportés. Il m'a transmis ses connaissances scientifiques et m'a supporté pendant mes travaux en brillant par sa gentillesse, sa générosité et ses encouragements. Je veux également exprimer toute ma gratitude aux membres de jury qui me feront l'honneur de juger mon et Je remercie également l'équipe du laboratoire, qui a été un véritable soutien pour nous à toutes les étapes.travail.*

Je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Enfin, je tiens à remercier également tous mes collègues du département d'hydraulique de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila.

DEDICACE

- Je dédie ce travail à mon cher père, qui a toujours été mon pilier,
- à ma mère bien-aimée, source constante de tendresse et de prières,
- à ma chère sœur,
- à tous mes amis qui m'ont été d'un grand soutien tout au long de mon parcours
- sans oublier le docteur Temim ainsi que l'ensemble des enseignants et du personnel du département d'hydraulique, pour leurs conseils et leur appui durant toute la réalisation de ce travail..

LARAI B ISKANDAR

DEDICACE

- Je dédie ce travail à mon cher père,
- à ma mère bien-aimée, qui a toujours été une source de force,
- à mes sœurs et à mon cher frère,
- à tous mes amis qui m'ont été d'un grand soutien tout au long de mon parcours,
- sans oublier le docteur Temim ainsi que l'ensemble des enseignants et du personnel du département d'hydraulique, pour leurs conseils et leur soutien tout au long de la réalisation de ce travail

TARIQ ABDERREZAK

SOMMAIRE

Partie I : Partie bibliographique

Résumé

Sommaire

Liste des figures et tableaux

Introduction générale

Partie I : Partie bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux par les margines

I.1-Introduction.....	02
I.2-Évolution de la production mondiale d'huile d'olive.....	03
I.3-Production d'huile d'olive en Algérie.....	05
I.4-L'Oléiculture en Algérie.....	05
I.4.1-Superficies plantées.....	05
I.4.2-Le verger oléicole en Algérie.....	06
I.5-Technologie d'extraction de l'huile d'olive	06
I.5.1-Synoptique de fabrication d'huile d'olives.....	06
I.5.2.1-Opérations préliminaires.....	06
I.6-Les différents types d'extraction de l'huile d'olive.....	08
I.6.1-Système continu	08
I.6.2-Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases	08
I.6.3-Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases	09
I.7-Grignon's d'olive.....	11
I.7.1-Définition.....	11
I.7.2-Composition chimiques des grignons.....	11
I.7.3-Impact du grignon d'olive sur l'environnement.....	12

I.8-Margines	12
I.8.1-Définition.....	12
I.8.2-Composition physico-chimique des margines.....	13
I.8.3-Production de margines.....	13
I.8.4-Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	13
I.8.5-Problématique environnementale des margines.....	15
I.8.6-Impacts des margines.....	16
7.Conclusion.....	21
Chapitre II : Généralités sur le procédé de la coagulation-floculation.....	26
II.1 Introduction.....	27
II.2-Théorie de la coagulation-floculation.....	27
II.2.1-Généralité.....	27
II.2.1.1-Coagulation –Floculation.....	27
II.3-Définition les Solutions colloïdales.....	29
II.3.1-Caractéristiques des particules à éliminer.....	29
II.3.2-Classification des particules colloïdales	31
II.3.3-Comportement des colloïdes	32
II.4-Stabilité des particules colloïdales (Théorie de la double couche).....	32
II.5-Mécanismes de la coagulation– floculation (Modes de déstabilisation des particules colloïdales)	35
II.6-Les principaux coagulants utilisés.....	40
II.7-Paramètres liés aux choix des réactifs et détermination des taux de traitement.....	44
II.7.1- Le choix du type de coagulant.....	44
II.7.2-Paramètres liés à la détermination du taux optimum.....	45
II.7.3- Les Flocculants utilisés (adjuvants de la coagulation floculation).....	45

II.7.4- Paramètres influençant le processus de la coagulation-floculation.....	46
II.8- Conclusion.....	48
Partie II :Chapitre I : Matériels et méthodes.....	52
I.1.Introduction	53
I.2. Matériel et méthodes.....	53
I.2.1 Échantillonnage.....	53
I.2.1.1 Description du procédé d'extraction des margines.....	54
I.2.1.2 Les étapes principales de l'extraction de l'huile d'olive.....	54
I.3. Caractérisation physico-chimiques et méthodes de dosage des margines brutes....	58
I.3.1. Identification des caractéristiques physico-chimiques de la phase liquide des margines et méthodes de dosage.....	59
I.3.2. Détermination des paramètres physico-chimiques.....	59
I.3.3 Conductivité et minéralisation.....	61
I.3.2.1. Détermination de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO5).....	62
I.3.4 Mesure des matières en suspensions (MES).....	63
I.3.2.3 Les équipements utilisés.....	64
I.4.Description des essais de la coagulation-floculation.....	64
I.4.1. Coagulants et adjuvants testés.....	64
I.4.1.2 Adjuvants de la Coagulation testé (floculant testé).....	64
I.4.2 Description des tests de la coagulation-floculation	65
I.4.2.1 Procédure expérimentale	65
I.5. Préparation des solutions.....	66
I.5.1. Dose du coagulant (Sulfate d'aluminium (1) et Chlorure ferrique (2)).....	66
I.5.2. Dose de l'aide coagulant / floculant	66
I.6 Conclusion	68

Partie II : Partie expérimentale .Chapitre I :Matériels et méthodes.....	69
II.1 Introduction.....	70
II .2. Effet du temps et la vitesse d'agitation.....	70
II. 2.1 Cas de la coagulation.....	71
II.2.2. Cas de la floculation.....	71
II.3. Effet de la dose du coagulant sulfate d'aluminium.....	73
II.3. 1- Cas du coagulant sulfate d'aluminium.....	73
II.4. Effet de la variation du pH initial sur l'élimination de la turbidité.....	75
II.4.1. En présence de sulfate d'alumine unique.....	75
II.5. Effet de la dose du flocculant (Chemifloc) en présence de sulfate d'alumine.....	76
II.6. Effet de la dose du charbon actif en poudre (CAP) en présence de sulfate d'alumine.....	78
II.7. Effet de la dose du coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) avec le CAP sur l'absorbance.....	79
II.8. Effet de la dose du coagulant du Chlorure ferrique (FeCl_3).....	80
II.8.1 Optimisation du temps de décantation et le dosage du chlorure ferrique En absence du flocculant.....	80
II.9. Effet de la dose du coagulant (FeCl_3° sur l'absorbance.....	81
II.10 Effet de la variation du pH initial pH initial sur l'élimination de la turbidité.....	82
II.4.1. En présence de chlorure ferrique (FeCl_3) unique.....	82
II.11 Effet de la dose du coagulant (FeCl_3) sur l'absorbance.....	82
II.12. Effet de la dose du flocculant (Chemifloc) en présence de chlorure ferrique (FeCl_3) Cas combinaison entre le coagulant (FeCl_3) et adjuvant (Chemifloc).....	83
II.6. Effet de la dose du charbon actif en poudre (CAP) en présence de chlorure ferrique. Cas combinaison entre le coagulant (FeCl_3) et adjuvant le CAP.....	84
I.7 Conclusion.....	86

Conclusion générale	87
----------------------------------	-----------

Liste des tableaux et des figures

Tableaux de Partie I chapitre I

Tableau I.1: Les principaux pays producteurs d'huile d'olive (site 1)	3
Tableau I.2: Les principaux pays producteurs d'huile d'olive pour la 2022/2021 2021/2020 campagne culture des années (2019/202 2023/2022 (site 2) (2024/2023	4
Tableau I.3 : Évolution quantitative de l'activité oléicole en Algérie (2000, 2010 et 2019)	6
Tableau I-4 : Les avantages et les inconvénients du du système discontinu	10
Tableau I.5: Les avantages et les inconvénients du du système continu	.10
Tableau I.6: Composition chimique indicative de grignon d'olives (Nefzaoui, 1984)	11
Tableau I.7: Composition chimique indicative des différents types de grignons (Sansoucy R., (1991))	12
Tableau. I.8: Composition chimique des margines.	13
Tableau. I.9-Caractérisation des margines : valeurs limites et moyenne rapportées dans la littérature	14

Figure de Partie I chapitre I

Figure 1: Opérations préliminaires	7
Figure 2 : Le plan du Système discontinu d'extraction par presse (MADRPM/DERD (2006)).	8
Figure 3 : Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases (MADRPM/DERD (2006))	9
Figure 4 : le plan du Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases. (MADRPM/DERD (2006))	10
Figure 5 : Une vallée montre la pollution de l'eau.	15
Figure I.10 : Conséquences environnementales des rejets de margines dans le milieu naturel. (Benyahia N, Zein K., (2003	16
Figure 6 : a) Vallée à Akbou où des déchets d'olives ont été déversés	20

Tableaux de Partie I chapitre II

Tableau II.1 : Principaux coagulants utilisés (Desjardins C, 1999).	41
Le tableau (II.2) regroupe certains types des floculants utilisées en CF	46

Figure de Partie I chapite II

Figure II.1 : Coagulation-flocculation processus pour le traitement d'une eau turbide	29
La figure II.2. représente la nature, gamme et la taille des particules colloïdales dans l'environnement (Dihang 2007)	30
Figure II.3 : Théorie DLVO. (Barthelmez et al, 2003)	32
Figure II.4: Distribution ionique autour d'une particule colloïdale (d'après le modèle de Gouy-Chapman-Stern (Keith et Oldham, 2008) selon la théorie de la double couche	33
Figure II.5 : Potentiel électrique de particules colloïdales (Bensadok, 2007)	34
Figure II.6 : Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule	35
Figure II.7 : Représentation schématique du compression de la couche diffuse (Ezziane 2007)	36
Figure II.8: Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation	37
Figure II.9: Adsorption et pontage à l'aide de polymères	38
Figure II.10: Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation	40
Figure II.11 : Diagrammes de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH ((Zidane et al (2012	43
Figure II.12: Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH en eau pure (et en conditions standards. (Zidane et al (2012	44

Tableaux de Partie II chapitre I

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimique des margines testés	59
Tableau I.2: Classes de turbidité usuelles (NTU, néphélométrie turbidité unit).	60
Tableau I. 3 : Classification des eaux d'après leur Ph	60
Tableau I.4 : Volume d'échantillon en fonction de la gamme de la DBO5	63
Tableau I.5 :Tableau des équipements utilisés	64

Figure de Partie I chapite I

Figure I.1 : Evacuation -Pesé des olive	55
Figure I.2 : Effeuillage et Lavage des olives	55
Photos I.3: Broyage des olives	55
Figure I.4: Malaxage des olives	56
Figure I.5: Séparation des phases solides (grignons)-liquides (mélange d'eau et d'huile)	56
Figure I.6: A gauche :Pate humide de grignon d'olive	57
A droite : Extraction de la phase solide (grignons)	
Figure I.7: Séparation des phases liquides (Huile)-liquides (margine)	57
Figure I.8 :L'extraction finale de l'huile d'olive – margine	57
Figure I.9 Evacuation des margine dans le milieu naturel	58
Figure I.10 : Rejet des margines vers le réseau d'égout	58
Figure I.11 : Prélèvement des échantillons de margines	58
Figure I.12: Turbidimètre Hanna "HI88703"	60
Figure I.13: Microprocesseur pH Mètre "Hanna pH 210"	60
Figure I.14: Spectrophotomètre UV-Visible	61
Figure I.15: Agitateur magnétique	61
Photo I.16: DBO-mètreOxiDirect	63
(Photo I.17): Appareil du Jar test	66
[1]	

Figure de Partie I chapitre II

Figure (II.1) : Variation du taux de turbidité en fonction du temps et de la vitesse d'agitation	71
Figure (II.2) : Effet du temps et de la vitesse d'agitation sur la turbidité	72
Figure (II .3): Évolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps et la dose	73
Figure (II.4): Suivi du pH en fonction du temps et en fonction de la dose de coagulant	74
Figure (II. 5) : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH.	74
Figure (II.6-a) : Evolution du taux d'abattement de turbidité en fonction du temps et du Ph	75
Figure (II.6-b): Evolution du pH au cours de la C-F en présence de SA en fonction du temps de décantation	76
Figure (II.7) : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage du flocculant	77
Figure (II.8) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de flocculant ((SA) $Al_2(SO_4)_3$)	78
Figure (II.9) : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage du flocculant(mg/l) (C (SA) $Al_2(SO_4)_3$)	78
Figure (II.10) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de (CAP), $pH_i = 6.20$	79
Figure (II.11) : Evolution de l'absorbance en fonction de dosage du (CAP)	79
Figure (II.12): Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps et le dosage du coagulant ($FeCl_3$)	80
Figure (II.13) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de flocculant ($FeCl_3$)	81
Figure (II.14) : Evolution de l'absorbance en fonction de dosage du ($FeCl_3$)	81
Figure (II 15) : Evolution du taux d'abattement de turbidité en fonction du temps et pH initial ($FeCl_3$)	82
Figure (II.16) : Evolution de l'absorbance en fonction de dosage du ($FeCl_3$)	83
Figure II.17 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage Chemifloc ($FeCl_3$)	83

Figure (II.18) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de flocculant FeCl₃	84
Figure (II.19): Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage du flocculant(mg/l) (FeCl₃)	85
Figure (II.20) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de flocculant FeCl₃ =100 mg/L	85

Introduction générale

1. Introduction générale

La production d'olives et d'huile d'olive est concentrée dans le bassin méditerranéen, qui représente 97% de la production mondiale d'olives. (L'Espagne, l'Italie, la Tunisie, le Maroc, la Grèce, la Turquie et la Syrie sont les principaux producteurs. L'Algérie est également un producteur notable, avec une consommation domestique importante. La production de l'huile d'olive est une activité économique importante dans notre pays.

La production de l'huile d'olive s'accompagne de deux sous-produits principaux : les margines et les grignons. Les margines, également appelées "eaux de végétation", sont un liquide résiduel brun produit lors de l'extraction de l'huile d'olive. Elles sont composées principalement d'eau, mais contiennent également des matières organiques, des matières minérales, des polyphénols et des matières azotées.

En général, les margines sont évacuées sans aucune traitement préalable, Elles sont souvent déversées dans les cours d'eau, les égouts ou directement dans le milieu naturel, ce qui représente une source majeure de pollution environnementale, notamment dans les régions méditerranéennes.

Derrière la production de l'huile d'olive, un secret se cache ; les margines. Ces résidus liquides, générés à raison de 8,4 millions de mètres cubes par an dans le monde, posent un défi environnemental majeur. En Algérie, la production annuelle atteint environ 200 000 tonnes. Le rejet direct des margines dans l'environnement par les huileries pose des risques importants pour les écosystèmes. Leur pH acide (autour de 5), leur forte demande en oxygène (DCO et DBO), leur teneur élevée en composés polyphénoliques et en solides totaux les rendent polluants et dangereux pour la vie aquatique et la qualité des sols (**Nadour, 2015**).

En raison de leur teneur élevée en matière organique et en polyphénols, les margines peuvent être une source de pollution si elles sont rejetées sans traitement. Elles peuvent également avoir un impact négatif sur la qualité de l'eau et du sol si elles sont utilisées en grande quantité. la coloration des eaux naturelles, qui pèsent sur la vie aquatique, elles peuvent provoquer la contamination des eaux souterraines, et provoque le colmatage des sols (dégradent la qualité des sols) et affectent négativement à la croissance des plantes, causer le dysfonctionnement des stations d'épuration .Les margines peuvent avoir un impact négatif sur la flore et la faune, en particulier dans les zones où elles sont rejetées en grandes quantités.

Les difficultés de traitement de cet effluent sont principalement liées en raison de leur haute pollution, notamment en raison de leur faible pH et de la présence de substances polluantes à la charge organique élevée, aux fonctionnements saisonniers, à la présence de

composés organiques récalcitrants et toxiques qui sont difficiles à biodégrader, tels que les acides gras (les acides organiques) à longue chaîne et les composés phénoliques (les polyphénols). Ces caractéristiques rendent difficile leur biodégradation et nécessitent des traitements spécifiques pour réduire leur impact environnemental.

De nombreux procédés de traitements des margines existent : tels que la filtration, la centrifugation, la coagulation-floculation, l'électrocoagulation et le traitement aérobie ou anaérobie. Le lagunage, les méthodes physico-chimiques (Floculation, coagulation), évaporation dans des étangs ouverts, ultrafiltration, osmose inverse et traitements électrochimiques. Cependant, ces méthodes présentent des limites et leur efficacité varie d'un procédé à l'autre : inefficacité partielle, coûts élevés et négligence de la fraction huileuse restante, riche en composés naturels précieux comme les polyphénols.

L'émergence du concept de développement soutenable nous oblige à repenser la gestion optimale des margines. Il est très important de trouver des solutions qui concilient la protection de l'environnement, la préservation des ressources en eau, et une production industrielle respectueuse de la santé humaine (**Bedouhene et al., 2017**).

Ces traitements permettent de réduire la charge organique des margines et de valoriser leurs composants, comme les polyphénols, qui possèdent des propriétés antioxydantes.

La CF est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension. 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 matière éliminée. Une attention particulière sera portée de chercher des conditions optimales pour mettre en œuvre coagulants chimiques dans l'élimination de la pollution contenue dans les margines. Ce procédé sera gouverné par différents paramètres réactionnels tels que : en étudiant l'effet de la vitesse et le temps d'agitation, le temps de décantation, la dose et le type du coagulant et floculant et l'effet du pH initial.

L'étude de l'étape de coagulation-floculation se fait en laboratoire, à l'aide d'une installation (banc d'essai) appelée Jar-Test, permettant la sélection du meilleur jeu de conditions opératoires en vue de l'étape de décantation.

Cette étude a pour objectif de trouver les conditions opératoires pour réduire la charge polluante des margines, et de tester expérimentalement la possibilité d'élimination de la matière organique présente dans les margines par l'application de la technique du traitement de CF par l'utilisation de deux coagulants (sulfate d'aluminium / chlorure ferrique) seul ou combiné avec d'autre floculant pour objet de réduire la pollution (l'élimination de la turbidité)

Pour bien accomplir notre objectif, le travail présenté comportera sera diviser en deux grandes parties : la première partie c'est une partie bibliographique, tandis que la deuxième partie sera une partie expérimentale, et pour atteindre notre objectif nous avons adopté le plan suivant :

Partie I : Partie bibliographique

- **Chapitre I** : Généralités sur la pollution des eaux par les margines
- **Chapitre II** : Généralités sur le procédé de la coagulation-floculation

Partie II : Partie expérimentale

- **Chapitre I** : Matériels et méthodes : sera consacré pour la description de matériel et méthodes appliquées.
- **Chapitre II** : Résultats et discussions : Ce chapitre inclue les principaux résultats obtenus et leur interprétation.
- **Une conclusion générale et les perspectives viendront résumer ce travail.**

Partie I : Partie bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur la pollution des eaux par les margine

I.1-Introduction

L'huile d'olive est l'un des produits agricoles et alimentaires les plus importants au monde. Elle constitue une part essentielle du régime alimentaire de nombreux peuples. La production d'huile d'olive est principalement concentrée dans le Bassin méditerranéen, qui concentre 98% des plantations d'oliviers et fournit 90% de la production mondiale. Les pays bordant la Méditerranée, comme l'Espagne, l'Italie, la Grèce, la Turquie, la Syrie, la Tunisie et le Maroc, sont les principaux producteurs d'huile d'olive.

Il y a une augmentation significative de la production d'huile d'olive en dehors du Bassin méditerranéen, notamment en Afrique du Nord et en Europe, mais la majeure partie de la production reste dans la région méditerranéenne.

La culture de l'olivier et la production d'huile d'olive présentent des dimensions économiques, culturelles et sanitaires majeures, ayant connu une expansion significative au cours des dernières décennies.

Le patrimoine oléicole mondial, c'est l'ensemble des oliviers existants à travers le monde, qui sont cultivés pour la production d'huile d'olive et d'olives de table sur une superficie de 9,23 millions d'hectares. On estime qu'il y a environ 900 millions d'oliviers dans le monde, représentant une superficie d'environ 8,6 millions d'hectares. Les pays méditerranéens comptent 715 millions d'oliviers sur une superficie d'environ 8,16 millions d'hectares, soit 95 % du patrimoine oléicole mondial (DPV/MADRPM 1998).

La production d'huile d'olive se concentre principalement dans les pays du pourtour méditerranéen, dont la production de ces pays représente 94% de la production mondiale (Sbai et Loukili, 2015). On le trouve également en Amérique du Nord et du Sud, en Chine, en Australie, avec un pourcentage ne dépassant pas les 3% de l'oliveraie mondiale (FAO, 2005). Son accessibilité à croître et à produire dans diverses situations de culture ainsi que, son adaptation aux conditions climatiques les plus critiques ont permis son développement (Jan 17, 2020, Iboukhoulé Hamida).

Le développement de l'industrie oléicole et l'importance de la production qui en découle ne sont pas sans conséquence sur l'environnement. En effet, l'extraction de l'huile d'olive engendre deux types de résidus : les grignons (résidus solides) et les margines (résidus liquides) (RNR Ariffin 2013).

La trituration des olives laisse, en plus de sa production principale qui est l'huile, deux résidus, l'un solide (les grignons), et l'autre liquide (les margines).

La production mondiale de margines, un sous-produit liquide de l'extraction de l'huile d'olive, est principalement concentrée dans les pays méditerranéens, qui représentent 97% de

la production mondiale. Le volume de margines produit annuellement varie considérablement en fonction du système d'extraction utilisé et de la région. Ces résidus liquides sont un volume important d'effluents polluants, ce qui soulève des problèmes de pollution. Une grande partie de cette production, environ 90%, est localisée dans le bassin méditerranéen. Les huileries équipées de machines modernes peuvent produire jusqu'à 150 kg de margines pour 100 kg d'olives traitées, tandis que les systèmes traditionnels en génèrent environ 40 kg/100 kg.

En effet La production mondiale de margines est difficile à chiffrer précisément, mais elle représente un volume important de déchets agricoles, avec environ 150 000 m³ de margine produits annuellement dans certaines régions, comme le bassin du Sebou au Maroc.

La quantité des margines mondiale produite annuellement est estimée entre 25 et 40 Millions de m³ à savoir 90% localisée au niveau du bassin méditerranéen. De plus, les nouveaux systèmes d'extraction de l'huile (centrifugation) multiplient par trois la quantité d'eau utilisée et donc de margine (Nefzaoui 1991). Moyennement une tonne d'olive triturée peut générer 1³ de margines et une charge polluante de 70 kg de DCO. En outre un kg d'olives donne lieu de 1 à 1.5 litres de margines et sa production est accentuée par le procédé à trois phases (Léger, 1999).

I.2-Évolution de la production mondiale d'huile d'olive

Au cours des soixante dernières années, la production d'huile d'olive a connu un développement considérable, triplant pratiquement, sous l'effet de la demande croissante pour des produits alimentaires sains et de l'expansion des marchés mondiaux. La production mondiale au cours de la saison 2022/2023 a atteint environ 2 760 000 tonnes. Cependant, la saison 2023/2024 a enregistré une légère baisse de 7 %, avec une production avoisinant les 2 564 000 tonnes, en raison des changements climatiques et du manque de précipitations.

Les estimations prévoient une croissance notable de 32 % pour la saison 2024/2025, atteignant environ 3 375 500 tonnes.

Les principaux pays producteurs d'huile d'olive sont regroupés dans le tableau I-1

Tableau I.1: Les principaux pays producteurs d'huile d'olive (site 1).

Pays	Quantité	Pays	Quantité
Espagne	1 356 411 tonnes	Grèce	308 000 tonnes
Tunisie	373 100 tonnes	Turquie	240 100 tonnes
Italie	330 879 tonnes	Maroc	164 600 tonnes
Syrie	138 217 tonnes	Algérie	113 600 tonnes

Suite du Tableau I.1

Portugal	107 000 tonnes	Égypte	36 000 tonnes
Argentine	30 000 tonnes	Jordanie	24 402 tonnes
Chili	21 900 tonnes	Liban	18 000 tonnes
Australie	11 000 tonnes	Libye	16 500 tonnes
États-Unis	16 000 tonnes	Palestine	14 408 tonnes
Albanie	11 500 tonnes		

Ces chiffres illustrent l'importance économique et alimentaire de l'huile d'olive au niveau mondial, et confirment que les pays méditerranéens continuent de dominer la production, grâce à un climat favorable et à de solides traditions agricoles.

Les principaux pays producteurs d'huile d'olive pour la campagne culture des années (2019/2020 2020/2021 2021/2022 2022/2023 2023/2024 (p.)Average 2024/2025 (e.)) sont regroupées aux tableaux **I-2**

Tableau I.2: Les principaux pays producteurs d'huile d'olive pour la campagne cultur des années (2019/2020 2020/2021 2021/2022 2022/2023 2023/2024) ([site 2](#))

Production (x1000tn)	2019/ 2020	2020/ 2021	2021/ 2022	2022/ 2023	2023/ 2024(p.)	averag e	2024 /2025(e.)	rates
EU,of which:	1920	2051	2273	1392	1532	1834	1973	+29%
SPAIN	1125	1389	1493	666	854	1105	1290	+51%
ITALY	366	274	329	241	328	308	224	-32%
GREECE	275	275	232	345	175	260	250	+43
PORTUGAL	140	100	206	126	161	147	195	+21%
Other.IOC countries,of which:	1162	738	963	1162	872	979	1220	+40%
TUNISIA	440	140	240	217	220	251	340	+55%
TURKIYE	230	194	235	451	215	265	450	+109%
MOROCCO	145	160	190	107	106	142	90	-9%
ALGERIA	126	70	94	76	93	92	85	-9%
EGYPT	40	38	48	50	45	44	40	-11%
ARGENTINA	30	30	33	32	43	34	32	-26%
JORDAN	34	24	24	26	25	27	28	+10%
Non.IOC producers	188	230	180	206	160	193	182	+14%

I.3-Production d'huile d'olive en Algérie

L'Algérie figure parmi les principaux producteurs africains d'huile d'olive, avec une production annuelle estimée à plusieurs centaines de milliers de tonnes. Pour la campagne 2023/2024, la production est estimée à environ 93 000 tonnes, selon un classement récent de l'organisation « **Best Diplomats** » affiliée aux Nations Unies.

Les oliveraies s'étendent sur des milliers d'hectares à travers le pays. La superficie plantée en oliviers en Algérie dépasse les 500 000 hectares, d'après les dernières statistiques. La récolte des olives se déroule généralement entre les mois d'octobre et de janvier chaque année.

Les régions du nord, du centre et de l'est de l'Algérie sont particulièrement reconnues pour la production d'une huile d'olive de haute qualité, appréciée tant sur le plan national qu'international, et reposant sur des traditions ancestrales en matière de culture et d'extraction.

I.4-L'Oléiculture en Algérie

I.4.1-Superficies plantées

Parallèlement à la production de l'huile d'olive les surfaces cultivées ont aussi une grande importance. En 2011, environ 9,6 millions d'hectares (24 millions d'acres) ont été plantés d'oliviers, soit plus du double de la superficie consacrée aux pommes, bananes ou mangues. Seuls les cocotiers et les palmiers à huile ont plus d'espace. La superficie cultivée a triplé de 2,6 à 7,95 millions d'hectares (6,4 à 19,6 millions d'acres) entre 1960 et 1998 et a atteint un pic de 10 millions d'hectares (25 millions d'acres) en 2008. De ce fait, les olives sont considérées parmi les cultures fruitières les plus cultivées au monde et en particulier en Algérie. L'Algérie fait partie des principaux pays producteurs méditerranéens puisque son climat est des plus favorables à la culture de l'oléiculture. En Algérie l'oléiculture est la première richesse forestière, elle représente une source de revenu pour plusieurs familles et source de subsistance. Recensement avec les nouvelles mesures de restructuration du développement agricole, l'Algérie veut développer son secteur oléicole, par augmentation des surfaces plantées et en modernisant les industries d'extraction d'huile d'olive et ainsi se placer parmi les premiers pays producteurs d'huile d'olive (**DSA, 2020**).

Marquant, qu'un programme visant la plantation de plus de 400 000 ha d'oliviers est en cours de réalisation à l'échelle du territoire nationale, ce qui permet de porter la superficie totale dédiée à cette filière à 900 000 ha à l'horizon 2024. ([site 3](#))

I.4.2-Le verger oléicole en Algérie

Le verger oléicole en Algérie s'étend sur plus de 431 634 ha avec 60 632 901 oliviers (**MADR, 2021**) Elle représente 49% du verger oléicole national. Durant ces 20 dernières années les surfaces cultivées en oliviers ont connu une grande croissance (Tableau I.3), passant de 168 080 ha en 2000 à 294 200 ha en 2010 et à 431 634 ha en 2019. Soit une augmentation de 75% par rapport à 2010 et presque de 160 % par rapport à 2000 (**MADR, 2021**). Qui contribué à l'augmentation des rendements en huile d'olive, notamment avec la création des nouvelles zones productrices au sud et aux régions septiques du pays. Cependant, le nombre d'oliviers a connu également une grande évolution, il était de 16 702 610 arbres en 2000, il passe à 36 335 782 arbres en 2010 pour atteindre les 60 632 901 arbres en 2019. Soit une hausse égale à 117,5% par rapport à 2010 et 263 % par rapport à 2019.

Tableau I.3 : Évolution quantitative de l'activité oléicole en Algérie (2000, 2010 et 2019)

Année	Nombre d'oliviers	Nombre d'hectares	La production
2000	16702610 arbres	160080 ha	21711,2 t
2010	36335782 arbres	294200 ha	31125,20 t
2019	60632901 arbres	431634 ha	86875,4 t

(**MADR , 2021.**)

I.5-Technologie d'extraction de l'huile d'olive

I.5.1-Synoptique de fabrication d'huile d'olives

La production de l'huile d'olive est une activité connue depuis l'Antiquité. Au fil du temps, la procédure a subi de nombreux développements, et contrairement aux autres types d'huiles végétales, l'huile d'olive ne nécessite aucune étape de raffinage ni transformation chimique qui peuvent être regroupés en deux grandes catégories : les évolutions liées au broyage des olives et les évolutions liés à la séparation des différentes phases. Entre ces deux étapes, la pâte d'olive est pétrie afin d'être homogénéisée et de permettre la coalescence des gouttelettes d'huile (**Veillet, 2010**).

I.5.2.1-Opérations préliminaires

Le processus de fabrication de l'huile d'olive comprend plusieurs étapes, notamment le lavage des olives, le broyage et le malaxage. Le lavage élimine les impuretés, le broyage transforme les olives en pâte, et le malaxage favorise la libération de l'huile.

➤ **Lavage**

Le lavage des olives est une étape cruciale dans la production de l'huile d'olive, permettant de nettoyer les fruits avant extraction. Ce processus vise à éliminer les impuretés (feuilles, brindilles, des brindilles etc.) et à préparer les olives à la trituration. .

Le lavage des olives renferme de nettoyer les olives, de les séparer de la saleté, des brindilles et des feuilles. Le lavage peut être effectué à l'aide d'un laveur linéaire ou d'un bac à circulation d'eau forcée. Cette opération peut être réalisée directement au champ lors de la récolte, ou pour les petites quantités récoltées à la main, au sol sur le site de l'exploitation avant livraison ; ou lors de la livraison aux moulins coopératifs (Photo I.1). Les quantités plus importantes sont triées à l'aide de cribles statiques ou vibrants. Dans le passé, certaines personnes laissaient une faible quantité de feuilles afin de donner à l'huile un arôme plus fruité.

➤ **Broyage**

Le broyage (la moudre) se fait à l'aide d'une pierre ou d'un broyeur mécanique, son but est de détruire les cellules de l'olive afin qu'elles puissent libérer leur contenu. A ce stade, les olives sont réduites en une pâte plus ou moins homogène, qu'il faudrait pétrie (Photo I.1).

C'est important a noter que le broyage des olives a produit une pâte qui contient entre 15 et 20% d'huile d'olive naturelle. Les 80 à 85% restants sont de l'eau, des matières végétales solides et des noyaux.

➤ **Malaxage**

Le malaxage dans la production de l'huile d'olive est une étape cruciale qui suit le broyage des olives. Il consiste à mélanger la pâte d'olives pour faciliter la séparation de l'huile des autres éléments (pulpe, noyaux, eau). Ce processus aide à réunir les petites gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses, ce qui améliore l'extraction de l'huile.

Le malaxage permet de rendre la pâte plus homogène et de faciliter la séparation de l'huile des autres composants solides de la pâte.



Figure 1: Opérations préliminaires

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

D'après [Chimi \(2006\)](#), Le procédé d'extraction de l'huile d'olive s'effectue par trois méthodes principales.

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 2). 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 .

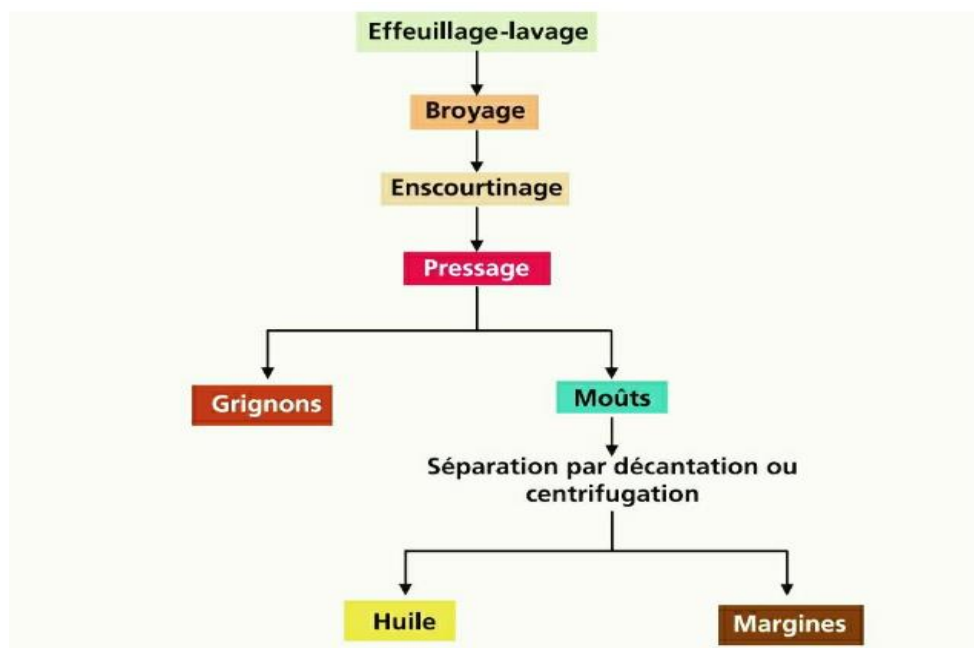


Figure 2 : Le plan du Système discontinu d'extraction par presse ([MADRPM/DERD \(2006\)](#)).

I.6.1-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. ([Alba,J.\(1997\)](#))

I.6.2-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 continu 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 margine) (Figure3). 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. (site3)

Ce système présente les inconvénients suivant : Les apports élevés en eau chaude (40à 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%).

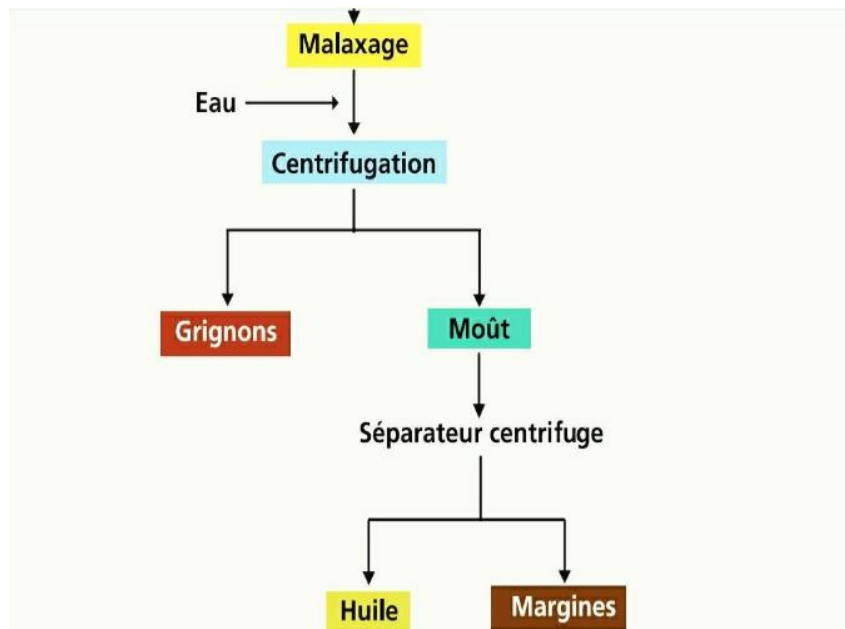


Figure 3 : Système d'extraction continu avec centrifugation à trois phases
(MADRPM/DERD (2006))

I.6.3-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. Chimi, H. (1997)

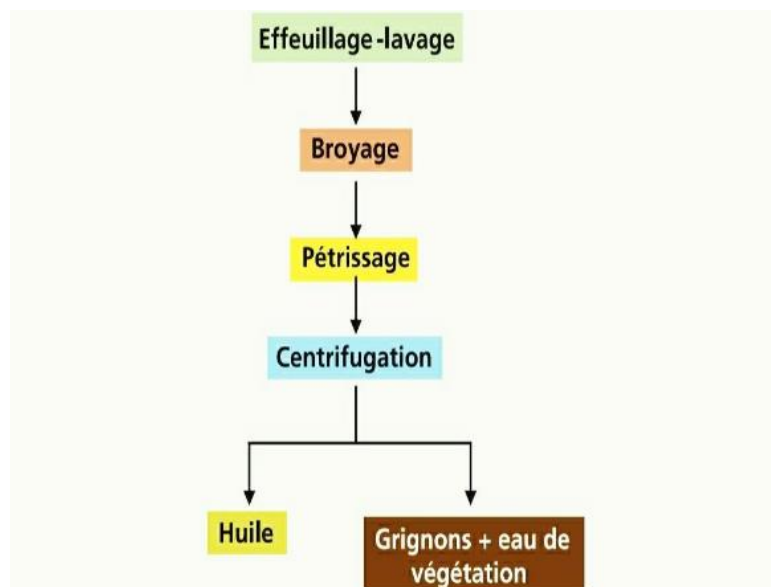


Figure 4 : le plan du Système d'extraction continu avec centrifugation à deux phases.
(MADRPM/DERD (2006))

Les avantages et les inconvénients du deux systèmes sont regroupés dans les tableaux (I-4) et le tableau (I-5)

Tableau I-4 : Les avantages et les inconvénients du du système discontinu

• Avantages du système continu	• Inconvénients du système continu :
<ul style="list-style-type: none"> ➤ La suppression des scourtins et des disques métalliques ; ➤ Le travail continu ; ➤ Le cycle d'extraction plus court dans le temps ; ➤ Le lavage plus facile des organes de transformation ; ➤ Des rendements supérieurs en huile de qualité. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Consommation énergétique élevée ; ➤ Consommation d'eau élevée ; ➤ Coûts d'élimination des effluents du fait de la quantité d'eau de végétation produite et de la charge polluante plus élevée.

Tableau I.5: Les avantages et les inconvénients du du système continu

• Les avantages de l'extraction par pression sont les suivants	• Les inconvénients de l'extraction par pression
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Meilleur rendement en huile ; ➤ Faible consommation d'eau et d'énergie ; ➤ Moindre quantité d'eau de végétation à éliminer. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Charges liées à la difficulté de nettoyage des scourtins ➤ Fonctionnement en cycle discontinu ; <p>Dans ce procédé, il y'a des risques de dégradation de la qualité en cas de défaut de propreté des scourtins.</p>

Principaux rejets résultants de l'extraction de l'huile d'olive

L'industrie oléicole génère, deux types de déchets : Un solide les **grignons ou tourteaux** et un autre liquide **les margines**. Les olives contiennent environ 20% d'huile, 30% de grignons et 50% d'eau de végétation (les margines) (Di-Giovacchino et al, 1988 ; Hamdi et al, 1992).

I.7-Grigson's d'olive

I.7.1-Définition

Les grignons sont les résidus solides issus de la première pression ou centrifugation et sont formés des pulpes et noyaux d'olives.(Benyahia N, Zein K., (2003)) Il est constitué de l'épicarpe du fruit (pellicule) le mésocarpe (pulpe ou chair de l'olive) et l'endocarpe (coque et amande de noyau).

Ce produit peut être transformé en un produit destiné à l'alimentation animale ou en huile dite de grignons d'olive après extraction chimique.(Benyahia N, Zein K., (2003))

I.7.2-Composition chimiques des grignons (Nefzaoui A., (1991)).

La composition chimique des grignons d'olive varie dans très larges limites selon le stade de maturité des olives, le procédé d'extraction de l'huile, l'épuisement par les solvants. Cette composition peut se résumer comme suit :

- ✓ La teneur en cendres est normalement faible (3 à 5 %). Les teneurs élevées rencontrées sont dues à l'absence de lavage et à la présence des olives ramassées à même le sol.
- ✓ Les teneurs en matière azotée varient moins fortement et sont en moyenne de l'ordre de 10 %.
- ✓ La teneur en matières grasses est relativement élevée et varie particulièrement selon le procédé technologique employé. L'épuisement de grignon permet d'avoir un produit dont la teneur oscille entre 3 et 4 % de la matière sèche. Ces matières grasses sont composées principalement d'acide oléique (84 %), stéarique, palmitique, myristique et linolique.
- ✓ La teneur en cellulose brute est élevée (32 à 47 %).
- Les grignons renferment entre **1 et 2,5%** en produits phénolique (Trigui A., (2008)). Les polyphénols de l'olive sont en majorité éliminés dans les margines et l'huile durant la trituration.

De façon générale La composition chimique de grignon d'olive varie en fonction des variétés d'olives triturées. Le tableau I.6 donne une indication sur cette composition :

Tableau I.6: Composition chimique indicative de grignon d'olives (*Nefzaoui, 1984*)

Matière sèche	Matière minérale	Matière azotées totales	Cellulose brute	Matière grasses
75–80%	3–5%	5–10%	35–50%	8–15%

Tableau I.7: Composition chimique indicative des différents types de grignons
(*Sansoucy R., (1991)*)

		% de la Matière Sèche			
Type	Matière Sèche	Matières minérales	Mat. Azoté totales	Cellulose brute	Matières Grasses
Grignon brut	75–80	3–5	5–10	35–50	8–15
Gr. gras part. dénoyauté	80–95	6–7	9–12	20–30	15–30
Grignon épuisé	85–90	7–10	8–10	35–40	4–6
Gr. épuisé part. dénoyauté	85–90	6–8	9–14	15–35	4–6
Pulpe grasse	35–40	5–8	9–13	16–25	26–33

I.7.3-Impact du grignon d'olive sur l'environnement

La majorité des grignons sont rejetés dans la nature et sont source de pollution soit parce qu'ils sont contaminés par des champignons, soit parce qu'ils rejettent des substances toxiques dans l'environnement. Les toxines fongiques ou les composés polyphénoliques qui résistent à la dégradation bactérienne peuvent alors se lixivier, menaçant ainsi la santé humaine et l'environnement. Certaines sources d'eau ont été polluées.

I.8-Marges

I.8.1-Définition

Les margines ou eaux de végétation sont des effluents liquides générés par la fabrication de l'huile. Généralement, 40 à 50 % de ces eaux proviennent du fruit (eau de végétation), le reste de l'eau ajoutée pendant la trituration. Le volume des marges varie avec le système d'extraction (*Benyahia N, Zein K., (2003)*). Les marges se présentent comme un liquide résiduel aqueux de couleur brune rougeâtre. Ce liquide a une odeur agréable qui rappelle celle de l'huile d'olive mais un goût amer.

I.8.2-Composition physico-chimique des margines

Les margines sont légèrement acides ($\text{pH} = 4,5$ à 5). Ces sont des effluents riches en matière organique (composés phénoliques, lipides, sucres, protéines...) et en sels minéraux (potassium, sodium, magnésium...). Ces margines sont souvent épandues de manière incontrôlée sur les sols agricoles ou stockées dans les cuvettes, exposant ainsi les systèmes eau sol- plant à une pollution inéluctable (Yaakoubi et al., 2009). Elles sont composées de 40 à 50% de l'eau végétal qui provient du fruit (olive) et le reste de l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration. (Nefzaoui, 1987).

Les margines sont très polluantes, surtout pour les nappes phréatiques. Leurs effets nocifs proviennent en grande partie de leur degré élevé de pollution organique (protéines, lipides, sucres, glucides et polyphénols peu biodégradable) qui inhibent la croissance des micro-organismes. La demande chimique en oxygène (DCO) est supérieure à 220 g/L avec un rapport de DCO/DBO entre 2,5 et 5 (donc difficilement dégradable) Gimeno., (2000). Les composés fondamentaux des margines sont l'eau (83%), les substances organiques (15%) et de concentration élevée de matière solide totale (ST) 20 g/L (Tableau I.8).

Tableau. I.8: Composition chimique des margines.

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	1.0 – 1.5 %

I.8.3-Production de margines

Moyennement une tonne d'olive triturée peut générer 1 m^3 de margines et une charge polluante de 70 kg de DCO. En outre un kg d'olives donne lieu de 1 à 1.5 litres de margines et sa production est accentuée par le procédé à trois phases (Léger, 1999).

I.8.4-Caractéristiques physico-chimiques des margines

Les margines sont des émulsions stables composées de l'eau, de pulpe olive et de l'huile résiduel Chimi, H. (1997). et leur composition n'est jamais constante. La qualité et la quantité des margines sont déterminées par plusieurs facteurs.

Les margines sont des effluents de couleur brunâtre foncé, elles contiennent des graisses, des sucres, des phosphates, des phénols et des métaux. Elles sont également caractérisées par des valeurs élevées en acidité, en matière organique, en matières solides et des faibles valeurs en composés azotés. Les margines se composent essentiellement de l'eau à hauteur de 83 à 96 %

et des substances organiques qui représentent 3.5 a 15 % et leurs compositions en matières minérales varie entre 0.5 et 2 % . La fraction organique se compose des sucres et des composés azotés (1- 8 %), (0.5- 2.4 %), des acides organiques (0.5- 1.5 %), des matières grasses (0.02- 1 %) aussi bien que des phénols et des pectines (1- 1.5 %). Les minéraux qui prédominent dans les margines sont, le sodium, le potassium, le calcium et le phosphore. L'acidité des margines est due aux acides gras libres de l'huile et aussi, ceux issus du métabolisme microbienne, qui ont des effets toxiques sur les micro-organismes(Alba,J.(1997) (Constantinos P 2006) (A.Yaacoubi 2008). La composition et les caractéristiques des margines est reprise dans-

Tableau. I.9

Alors les caractéristiques globales des effluents des margines sont largement influencées par :

- Le système d'extraction mis en jeu
- Procédé de trituration des olives
- La variété d'olives ;
- Temps du stockage
- La maturité ;
- La qualité d'eau utilisée ;
- La période de cueillette ;
- Les conditions climatiques
- La méthode de culture

Paramétré/unités	minimum	maximum	moyenne	références
Ph	4.6	5.1	5.6	
Matières solides totales (g/ L ⁻¹)	10.5	190.5	93.1	
Matières solides en suspension (g/ L ⁻¹)	3.0	59.7	24.3	
Matières volatiles (g/ L ⁻¹)	7.3	117.0	75.4	
COT (g/ L ⁻¹)	5.8	65.0	29.2	
Azote Kjeldhal (g/ L ⁻¹)	0.1	2.5	0.8	
DCO (g/ L ⁻¹)	19.2	234.0	92.9	
DBO (g/ L ⁻¹)	10.6	60.0	28.9	
Phenol (g/ L ⁻¹)	0.7	12.1	4.3	
Lipides (g/ L ⁻¹)	0.1	20.0	4.9	
Couleur (A390nm)	72	150.5	109.0	
Protéines (g/ L ⁻¹)	0.5	1.0	1.3	
Matières minérales (cendre)		6.4 - 20		
Alcalinité (g/ L ⁻¹)		2.95 - 3.72		
Chlorure (g/ L ⁻¹)		5.68 - 6.14		
Turbidité (NTU)		332 - 436		
Conductivité (mS/ cm ⁻¹)		11.5		

Tableau. I.9-Caractérisation des margines : valeurs limites et moyenne rapportées dans la littérature

I.8.5-Problématique environnementale des margines

Le pouvoir polluant des margines est dû à des causes diverses parmi lesquelles nous pouvons citer :

- La composition en matière grasse qui provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau empêchant sa correcte oxygénation et le passage de la lumière solaire et faisant obstacle au développement normal de la faune et la flore au sein des fleuves.
- Le pH qui la première cause directe de la mort des poissons lorsque la margine est déversée dans le lit des fleuves.
- Les substances phénoliques contenues dans les margines sont potentiellement toxiques et inhibent le développement des micro-organismes (Vercauteren J 1998), leur teneur élevée dépassant dix fois plus celle de la phase huileuse (Francesco GL., (1993)). D'une part, ces composés sont difficilement biodégradables. La **Figure 5** montre les différents conséquences environnementales des rejets de margines dans le milieu naturel.



Figure 5 : Une vallée montre la pollution de l'eau.

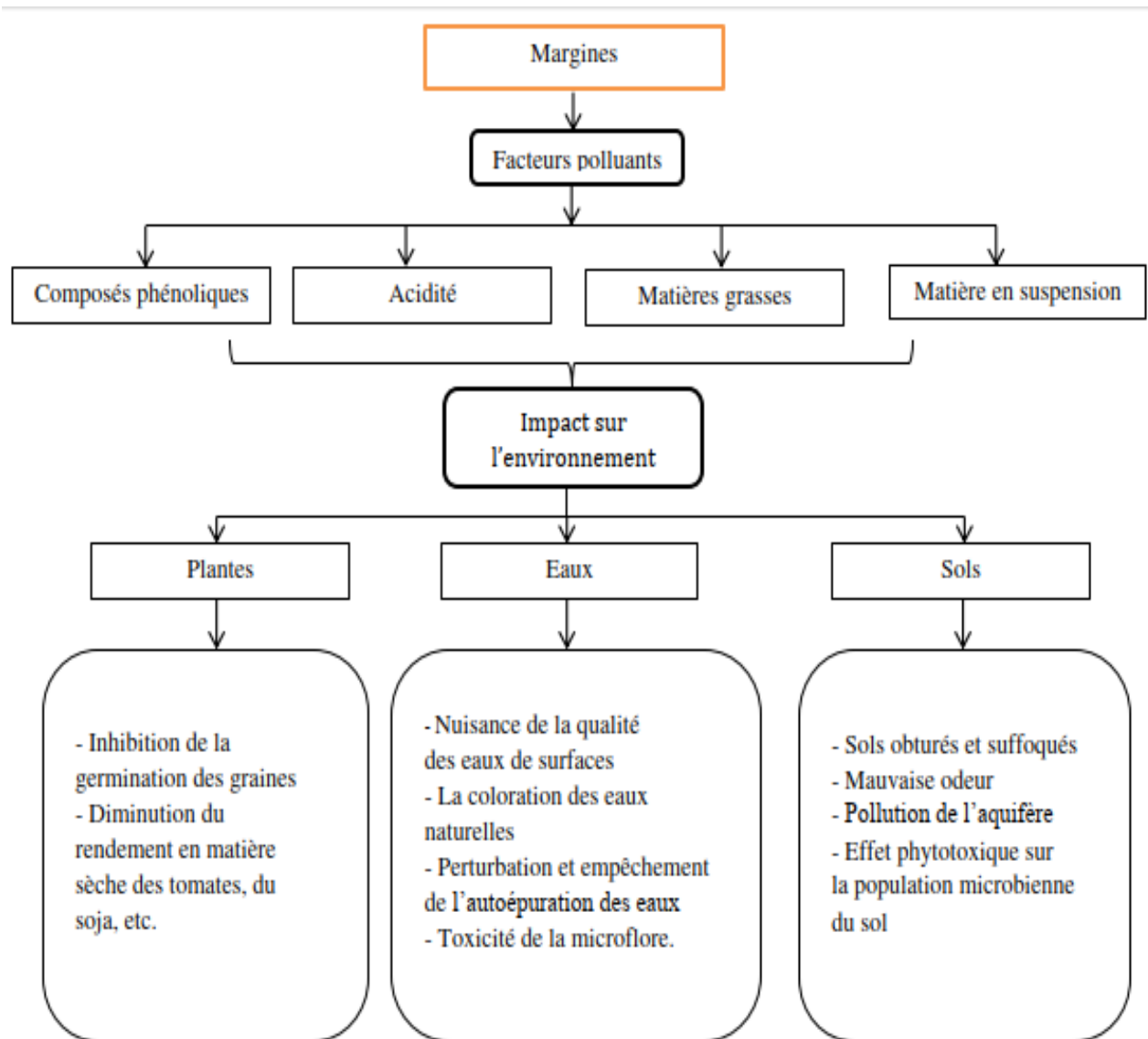


Figure I.2 : Conséquences environnementales des rejets de margines dans le milieu naturel. (Benyahia N, Zein K., (2003))

I.8.6-Impacts des margines

A-Impacts environnementaux des margines

Les margines sont caractérisées par une concentration élevée en polyphénols et en matières organiques qui entraînent une effet négatif polluante très **élevée** (Camurati *et al.*, 1984). Une fois ces margines rejetées sans traitement préalable, Ils auront des impacts négatifs sur l'environnement, dû à leur pouvoir d'inhiber le développement des plantes et de certains microorganismes (Filidel *et al.*, 2003). Plusieurs études ont montré que le versement direct des margines sans traitement sur le sol modifie ses propriétés et provoque une contamination du nappe phréatique (Moreno *et al.*, 1987 ; Yesilada *et al.*, 1995).

B-Impacts des margines sur le sol

Les margines de leurs richesses en matière organique et en micro-nutriments tels que N, P, K, Ca, le Mg et Fe, peuvent en théorie être une bonne source pour les plantes. Cependant, leur addition au sol peut avoir comme conséquence, l'accumulation des sels et des composés phytotoxiques et peuvent potentiellement contaminer les nappes aquifères. Les margines peuvent également avoir un effet délétère sur la porosité de sol et son pH, et la fraction phénolique antibactérienne empêche l'utilisation des margines comme fertilisant.

Dans ce contexte, et selon [Benyahia et Zien \(2003\)](#), l'épandage des margines non traitées sur les sols réduisent la qualité des sols. Les substances toxiques contenues dans ces effluents se fixent dans les sols. Certaines de ces substances telles que les phénols peuvent inhiber l'activité microbienne du sol, d'autre part ces déchets sont contribuent à l'augmentation de la salinité des sols ([Fiestas Ros de Ursinos, 1981](#)) et de la diminution du pH, qui pourrait être à l'origine du changement des caractéristiques physico-chimiques ([Marisot et Tournier, 1986](#)).

Par ailleurs, le caractère visqueux des margines entraîne la formation d'un dépôt huileux qui provoque l'imperméabilisation du sol dans un premier lieu et son asphyxie par la suite ([Cadillon, 1991](#)).

C- Impacts des margines sur les propriétés physiques des sols

Des études sur l'effet des margines sur la porosité des sols ont été menées par [Cox L. et al. \(1997\)](#) et [Zenjari B. and Nejmeddine A. \(2001\)](#). Ces auteurs ont montré que l'épandage continu des sols par les margines a eu comme conséquence une augmentation de la teneur en carbone organique des sols et une réduction de la porosité de sol, ceci est due à une réduction des pores grands de grand diamètre (diamètre $1\text{ }\mu\text{m}$) et une augmentation importante des pores plus fins (diamètre $<0.1\text{ }\mu\text{m}$). Ces changements dans la porosité sont attribués à l'effet combiné de la matière organique et des sels en suspensions ou dissoutes dans les margines. Ceci aura comme conséquence une réduction de la vitesse d'infiltration de l'eau et sa rétention par le sol.

D- Impacts des margines sur les propriétés chimiques des sols

Par leur pH acide, l'épandage des margines peut affecter l'acidité des sols. Une légère acidification est considérée comme salubre pour les sols alcalins parce qu'elle favorise l'assimilation de phosphore et d'autres éléments par les oliviers. En revanche, la neutralisation des margines avec la chaux avant leur application sur les sols acides est recommandée, puisque elle provoque une acidification de ces sols. D'autre part, des études ont été menées sur l'effet des traitements successifs avec les margines sur les propriétés chimiques des sols,

une étude a montrée que 99% des composés phénoliques ont été adsorbés par l'argile après la première infiltration par la margine. Cependant, le sol a perdu sa capacité d'adsorption après la deuxième infiltration et la concentration en composés phénolique a augmentée dans les lixiviats, qui peuvent contaminer par la suite les eaux souterraines (Constantinos P 2006). D'autre part, une récente étude menée par Munir et al., (2016) sur l'effet des margines non traitées sur les propriétés des sols et sur la croissance des végétaux, a montrée que cet effluent augmente la salinité des sols comme il affecte la croissance des plantes

E- Impacts des margines sur les propriétés biologiques des sols

L'influence bénéfique des margines sur les populations des micro-organismes a été rapporté par Dans un sol traité avec les margines, le nombre de micro-organismes par gramme de la terre est multiplié 2.5 fois par rapport à un sol non traité, cette augmentation de la flore microbienne et/ou de la faune microbienne est accompagnée d'une accentuation de l'activité de respiration. Ces auteurs rapportent que l'application des margines a un effet positif sur les populations des champignons, des bactéries fixatrices de l'azote, et les bactéries cellulolytique. Cette augmentation de la biomasse bactérienne est attribuée à la fermentation des substances organiques dispersées et à l'aération améliorée du sol (Constantinos P 2006).

F-Impacts des margines sur les plantes

Les margines peuvent agir en tant que composants phytotoxiques, inhibant la croissance ainsi que la germination des plantes et la croissance végétative (Morillo et al., 2009). La phytotoxicité des margines a été attribuée par plusieurs auteurs à son contenu en composés phénolique non facilement biodégradables (Sahraoui et al., 2012) et à la présence des acides gras libres à longue chaîne (Zahari et al., 2014). Certains acides organiques tels que l'acide acétique et l'acide formique, qui sont des produits issus de métabolisme microbiens pendant le stockage (Constantinos P 2006) .r

a). Pollution des eaux

Les margine souvent rejetés dans les milieux naturels sans aucun traitement préalable, ils nuisent fortement à la qualité des eaux de surfaces. La coloration des eaux naturelles due aux tannins est l'un des effets les plus visibles de la pollution (Kapellakis et al., 2008), la très forte charge en matières organiques empêche ces eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longue distances (Mébirouk, 2002).

Ces effluents sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras, etc.) qu'ils contiennent. Ils entraînent une diminution de la concentration en oxygène dissous. Les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu, ce qui rend l'environnement irrespirable avec une asphyxie de toute vie

aquatique (Lesage-Meessen et al., 2001). Ce phénomène entraîne donc une dégradation de la qualité des eaux de surface en inhibant le développement des microorganismes spécialement les bactéries (Bali et al., 2007). Par conséquent, la capacité d'autoépuration naturelle serait limitée (Iboukhoulef, 2014).

Les lipides forment un film sur la surface des eaux, ce qui empêche la pénétration de la lumière du soleil et l'oxygène, inhibant ainsi la croissance des plantes (Kapellakis et al., 2006).

L'épandage des effluents d'huileries d'olive, très riches en éléments azotés, sur les sols peut également poser des problèmes environnementaux. En effet, les nitrates peuvent polluer les nappes situées dans ou à proximité de la zone d'épandage et souiller la qualité de l'eau potable (Benyahia et Zein, 2003 ; Fki et al., 2005).

G-Impacts sur l'eau

Le rejet des margines dans les fleuves a un impact considérable sur la qualité des eaux et leurs impacts sont liés à leur concentration, composition, et à leur production saisonnière. L'effet le plus visible de la pollution par les margines est la décoloration de l'eau. Ce changement de couleur est attribué à l'oxydation et à la subséquent polymérisation des tannins donnant des polyphénols obscurément colorés qui sont difficile à éliminer de l'eau (M.Hamdi 1992).

Les margines ont une teneur très élevée en sucre, si elles sont rejetées directement dans cours d'eau, le résultat serait une augmentation du nombre de micro-organismes qui l'utiliseraient comme substrat et l'effet serait la consommation de l'oxygène dissoute dans l'eau, et ainsi, ils réduiraient la part disponible pour l'autre matière organique.. D'autre part, le phosphore accélère la croissance des algues et augmente les risques de l'eutrophisation. Ces deux processus peuvent causer un déséquilibre de l'écosystème des cours d'eau. De plus, contrairement aux composés azotés et carbonés, qui se transforment après leur dégradation en CO₂ et en azote atmosphérique, les composés phosphorés ne peuvent pas être dégradés mais seulement précipités. Ceci signifie que leur concentration est revue à la hausse par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire, plantes invertébrés -poissons oiseaux préhensibles.

L'effet des margines sur les unités de traitements des eaux usées a été aussi soulevé. En effet, la pollution due à 1 m³ de marge correspond à 100-200 m³ des eaux usées domestiques. Cette surcharge peut être dramatique, en raison de sa forte variabilité. L'autre effet négatif des margines est celui remarqué sur les canalisations des eaux usées qui est lié à l'acidité et à la teneur élevée en matières solides en suspension (Rozzi A. et Malpei F., 1996). En raison de la concentration élevée des acides organiques (principalement les acides gras volatils), les margines sont très corrosives dans ces canalisations. Ces phénomènes de corrosion sont les raisons principales de l'interdiction formelle de rejet des margines dans les réseaux de collecte des eaux usées urbains (Khelifi, M O. (2018))



Figure 6 : a) Vallée à Akbou où des déchets d'olives ont été déversés

b) Pollution par margine au Tunisie à Kairouan

h- Impacts des margines sur l'air

La décharge des margines dans les bassins d'évaporation à ciel ouvert, sur les terres ou dans le milieu naturel engendre des évolutions de fermentation et l'émission de plusieurs gaz, notamment le méthane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. Ce dernier conduit une pollution considérable par les odeurs même à grandes distances, en particulier au cours de la période de trituration des olives ([Niaounakis et Halvadakis, 2004](#)). La pollution de l'air a un impact négatif sur les activités économiques en zones touristiques et archéologiques ([Aggoun-Arhab, 2016](#)).

7.Conclusion

L'huile d'olive est l'un des produits agricoles et alimentaires les plus importants au monde.

Le développement de l'industrie oléicole et en parallèle de son produit capital engendre deux résidus le grignon et le margine. Ce dernier constitue jusqu'à ce jour un problème environnemental dominant pour les pays méditerranéens producteurs d'huile d'olive et des impacts négatifs sur l'environnement et tous les êtres vivants flore et faune. Notamment avec l'introduction des nouveaux systèmes d'extraction de l'huile qui consomme des volumes énormes en eau.

De ce fait, nous avons bien marqué dans ce chapitre que :

- La production d'huile d'olive est principalement concentrée dans le Bassin méditerranéen, qui rassemble 98% des plantations d'oliviers et fournit 90% de la production mondiale.
- Avec son climat méditerranéen qui alterne chaud et froid, l'Algérie fait partie des plus grands producteurs de l'huile d'olive au monde. Aussi bien Pour production locale ou bien pour l'exportation.
- Les différents méthodes et processus d'extraction des huiles d'olives,
- Le rejet des margines sans aucun traitement dans le milieu naturel est capable de provoquer des problèmes environnementaux (au sol, eaux superficielles, eaux souterraines, et plantes...).
- 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. Suite à la complexité de la composition de ces effluents par une matrice organiques non biodégradables et minérales. Les processus biologiques de traitement des margines restent incapables, non fiables, et leur traitement nécessite des investissements importants en capitaux en vue de les améliorer.
- Plusieurs technologies physicochimiques connues ont déjà fait leurs preuves dans le domaine du traitement de ce type des effluents (eaux usées). Cependant l'application d'un traitement simple s'avère insuffisant et incomplet ou bien très coûteux, ainsi les résultats obtenus ne sont pas d'une forte efficacité. Parmi celles-ci, il s'agit la technique de la coagulation-floculation avec différents coagulants individuels ou bien combinés avec des adjuvants (floculants) ont prouvés leurs efficacités aux traitement des eaux usées.

Enfin, le chapitre prochain sera consacré pour ce type de processus de traitement la technique de la coagulation-floculation.

➤ (DPV/MADRPM 1998)

- **Sbai et Loukili, 2015** traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique.
- **Jan 17, 2020, Iboukhoulef Hamida** published Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée
- **RNR Ariffin 2013-** Perceptions of the urban walking environments RNR Ariffin, RK Zahari - Procedia Social and Behavioral Sciences, **2013** – Elsevier ... The results of a study by Clark et al. (2013) also demonstrate that population density and to a lesser extent, pedestrian infrastructure can affect the rate of walking.
- **NEFZAOUI A. 1991** Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Options Méditerranéennes
- **LÉGER C.L. 1999.**Co-produits de l'huilerie d'olive: les composés phénoliques et leurs propriétés biologiques. Oléagineux Corps Gras Lipides (OCL), n° 6, p 60-63.
- **(site 1)**www.delicesolivier.com--L'olive à travers le monde : L'Algérie
- **(site 2)**<https://www.internationaloliveoil.org/>
- (DSA, 2020)
- **(site 3)** <https://www.algerie-eco.com/2021/04/07/oleiculture-la-superficie-dediee-a-la-filiere-portee-a-900-000-ha-a-lhorizon->
- **(MADR, 2021)**
- **(Veillet, 2010)**
- **MADRPM/DERD (2006).** Technologies d'extraction d'huile d'olive et gestion de sa qualité.
- **Alba,J.(1997).** Elaboration de aceite de oliva virgen.In : Brranco,D.Fernandez Escobar,R,Rallo,L.(Eds),El cultivo del olivo , 2nd Edition.Mundi-Prensa,Madrid
- **(site4)**http://www.memoireonline.com/01/14/8685/m_Bioconversion-enzymatique-des-composes-phenoliques-des-effluents-issus-de-l-extraction-d-huile-d-olive.html
- **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
- **Di-Giovacchino L, Mascolo A, Seghitti L (1988)** Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive. La Rivista delle Sotanze Grasse. 65.
- **Hamdi M (1992)** Toxicity and biodegradability of olive mill wastewater's in batch anaerobic digestion. Appl. Biotechnol. 2 :155-163.
- **Benyahia N, Zein K., (2003),** analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de « Sustainable Business Associates » à l'atelier «Pollution and Development issues in the

Mediterranean Basin» ,2ème Conférence Internationale « Swiss Environmental Solutions for Emerging Countries » (SESEC II) Lausanne, Suisse.

- **Constantinos P. Halvadakis M. Niaounakis.** Olive Processing Waste Management : Literature Review and Patent Survey. Elsevier Ltd., 2006
- **A.Yaacoubi L. Mandi M. Achak, N. Ouazzani.** Modern olive mill e uent charac terization and their treatment by coagulation- oculation using lime and aluminium sulphate. Revue des Sciences de l'Eau, 21(1) :53-67, 2008.
- **Nefzaoui A., (1991).** Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits, options méditerranéennes série séminaire N°16, pp 101-108, Ecole Supérieure d'horticulture Sousse, Tunisie,
- **Trigui A., (2008)** « Etude en vue de l'élaboration d'un plan d'action pour l'utilisation énergétique des sous-produits de l'olivieraie tunisienne ». Projet 00058134.
- **Nefzaoui A (1984)** Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier. In : étude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Etude FAO production et santé animales 43, Rome.
- **Sansoucy R., (1991).** Problèmes généraux de l'utilisation des sous-produits agroindustriels en alimentation animale dans la région méditerranéenne.
- **Benyahia N, Zein K., (2003),** analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de « Sustainable Business Associates » à l'atelier «Pollution and Development issues in the Mediterranean Basin» ,2ème Conférence Internationale « Swiss Environmental Solutions for Emerging Countries » (SESEC II)
- **J, Rivas. F, Beltran. B, Acedo. O, Gimeno., (2000).** Two step waste water treatment: Sequential ozonation –Aerobic biodegradation. Ozone Science and Engineering, 22, pp 617- 636.
- (Léger, 1999)
- **Vercauteren J, Cheze C, Triaud J., (1998).** Polyphenols. 18th international conference on polyphenols, N°87. Ed. IRNA.
- **Francesco GL., (1993).** Evaluations économiques sur l'innovation technologique. Les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie. Olivae. 74, pp 15-20.
- **CAMURATI F., A. LANZANI, A. ARPINO, C. RUFFO et E. FEDELI. 1984.** Le acque di vegetazione della lavorazione delle olive: Tecnologie de economie di recupero di sottoprodotti. Riv. Ital. Sostanze Grasse, 61, p 283-292.

- **FILIDEI S., G. MASCIANDRO et B. CECCANTI. 2003.** Anaerobic digestion of olive oil mill effluents: Evaluation of wastewater, the organic load and phytotoxicity reduction. *Water, Air Soil Pollut*, 145, p 79-94.
- **MORENO E., J. PEREZ, A. RAMOS-CORMENZANA et J. MARTINEZ. 1987.** Antimicrobial effect of waste water from olive oil extraction plants selecting soil bacteria after incubation with diluted waste. *Microbios*, 51, p 169-174.
- **YESILADA O., K. FISKIN et E. YESILADA. 1995.** The use of the white rot fungus *funaliatrogii*(Malatya) for the decolorization and phenol removal from olive mill wastewater. *Environ. Technol.*, 16, p 95-100.
- **BENYAHYAN 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 II, p 2-7.
- **FIESTAS ROS URSINOS, J.A. 1981.** Différentes utilisations des margines : Actes séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier. FAO-UNDP. Tunisie, p 93-110.
- **MARISOT A., TOURNIER J.P. 1986.** Répercussions agronomique de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive. *Agronomie*. 6, 235-241
- **CADILLON M. 1991.** La valorisation agronomique des margines, 3ème rencontre de l'Agence Régionale pour l'Environnement Provence Alpes Côte d'Azur.
- **MORILLO JA ,ANTIZAR-LADISLAO B., MONTEOLIVA-SANCHEZ M., RAMOSCORMENZANA A., RUSSELL NJ. 2009.** Bioremediation and biovalorisation of olive mill wastes. *Appl Microbiol Biotechnol*, 82, p 25–39.
- **SAHRAOUI H., JRAD A., MELLOULIH. J. 2012.** Epandage des margines sur les sols agricoles : impacts environnementaux Microbiologiques. *Afrique SCIENCE*, vol. 08, n° 1, p 97 – 106.
- **ZAHARI A., TAZI A., AZZI M. 2014.** Optimisation des conditions de traitement des margines par un superoxydant K₃FexMnyO₈ (Optimization of treatment conditions of Olive Oil Mill Wastewater by superoxidant K₃FexMnyO₈). *J. Mater. Environ. Sci.*, vol.5, n° 2, p 484-489.
- **KAPELLAKIS I.E., TSAGARAKIS K.P et CROWTHER J.C. 2008.** Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7, p 1-26.
- **MEBIROUK M. 2002.** Rejets des huileries, développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des polyphénols dans les margines .CMPP NEWS, n°1.

- **LESAGE-MEESSEN. L., NAVARRO D., MAUNIER S., SIGOILLOT J-C., LORQUIN, J., DELATTRE M., SIMON J-L. et LABAT M. 2001.** Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chemistry*, 75, 2001, P 501-507.
- **BALI U ET KARAGOZOGLU B. 2007.** Performance comparison of fenton process, ferric coagulation and Cu(II)/pyridine/H₂O₂ system for decolorization of Remazol-Turquoise Blue G-133. *Dyes Pigment*, 74, p 73-80.
- **IBOUKHOULEF HAMIDA. 2014.** Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu). Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, 124 p.
- **KAPELLAKIS I.E., TSAGARAKIS K.P., AVRAMAKI CH., ANGELAKIS A.N. 2006.** Olive mill wastewater management in river basin: A case study in Greece. *Agricultural Water Management*, 82, p 354-370.
- **BENYAHYA 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 II, p 2-7.
- **FKI I., ALLOUCHE N et SAYADI S. 2005.** The use of polyphenolic extract, purified hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenol acetic acid from olive mill wastewater for the stabilization of refined oils: a potential alternative to synthetic antioxidants. *Food Chemistry*. 93, P 197-204.
- **NIAOUNAKIS M., HALVADAKIS CP. 2004.** Olive mill waste management. Literature Review and Patent Survey. Typothito-George Dardanos. Athens, Greece, pp xiv, 430.
- **AGGOUN-ARHAB M. 2016.** Caractérisation de la composition en micro constituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière. Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, 144 p.
- **M.Hamdi.** Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol*, 32(2) :155 163, 1992
- **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.

Chapitre II : Généralités sur le procédé de la coagulation-floculation

II.1 Introduction

La coagulation-floculation est un des procédés appliquée au traitement physico-chimique des eaux,. Son principe repose sur la difficulté qu'ont certaines particules à se décanter naturellement : Les particules colloïdales sont caractérisées par deux points essentiels : d'une part, elles ont un diamètre très faible (de 1 nm à 1 μ m) - d'autre part, elles ont la particularité d'être chargées électronégativement, engendrant des forces de répulsions inter-colloïdales. Ces deux points confèrent aux colloïdes une vitesse de sédimentation extrêmement faible (que l'on peut même considérer comme nulle dans le cadre du traitement de l'eau).

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites nommées colloïdes. Ces particules, qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, et peuvent même franchir sur un filtre très fin. Par ailleurs, du fait de leur grande stabilité, elles n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. En général, la turbidité est causée par des particules de matière inorganique, alors que la couleur est imputable aux particules de matière organique et aux hydroxydes de métaux.

L'objectif de ce présent chapitre est de donner une synthèse généralité sur le procédé de la coagulation-floculation , De sorte que nous allons présenter la définition du procédé du coagulation floculation, et les différents types des particules à éliminer , en plus ainsi que nous exposons les mécanismes du procédé du coagulation floculation, tout on insistera sur la théorie de la double couche, les différents paramètres liés et ayant une influence sur le procédé de la coagulation floculation,

Dans le même contexte nous avons présenté l'effet de certains paramètres sur la techniques C F tels que : le temps et la vitesse d'agitation, le temps de décantation, la dose optimale des coagulants (Sulfate d'aluminium et Chlorure ferrique) et d'un flocculant chimique (.....), ainsi l'effet de la variation du pH initial sur l'élimination des margines, les différents coagulants, leurs avantages et inconvénients

II.2-Théorie de la coagulation-floculation

II.2.1-Généralité

II.2.1.1-Coagulation –Floculation

La coagulation-floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tout ou partie des polluants des effluents notamment les fractions particulières inertes ou vivantes, les

fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales.

Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Le temps va d'une seconde pour du gravier coagulé ayant un diamètre de 10 mm et une surface spécifique de $6.102\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ à 20 ans pour du colloïde de $10\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ ayant une surface spécifique de $6.108\text{ m}^2.\text{m}^{-3}$. Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables.

La coagulation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant à la déstabilisation des particules très petites taille en solution - les colloïdes - de manière à ce qu'elles se séparent en deux phases distinctes (Yves Mottot2000).

Les particules colloïdales ont habituellement des charges de surface similaires, ce qui fait qu'elles se repoussent les unes les autres. La floculation intervient ensuite pour augmenter la probabilité de contact entre ces particules (E. Assaad 2006).

La floculation est un processus physique et chimique qui regroupe des particules en suspension dans un liquide pour former des agrégats plus gros, appelés floes. Ces floes sont ensuite plus faciles à éliminer par sédimentation ou filtration.

La coagulation et la floculation facilitent l'élimination des matières en suspension et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes qui peuvent être séparés par sédimentation, flottation ou filtration. C'est une technique de traitement physique qui permet d'éliminer une grande partie des polluants, notamment les particules inertes, les fractions colloïdales, les matières organiques naturelles, les micro-organismes et les macromolécules (Adamczyk Z 2003).

La coagulation et la floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en réduisant 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 phase (Yves Mottot2000).

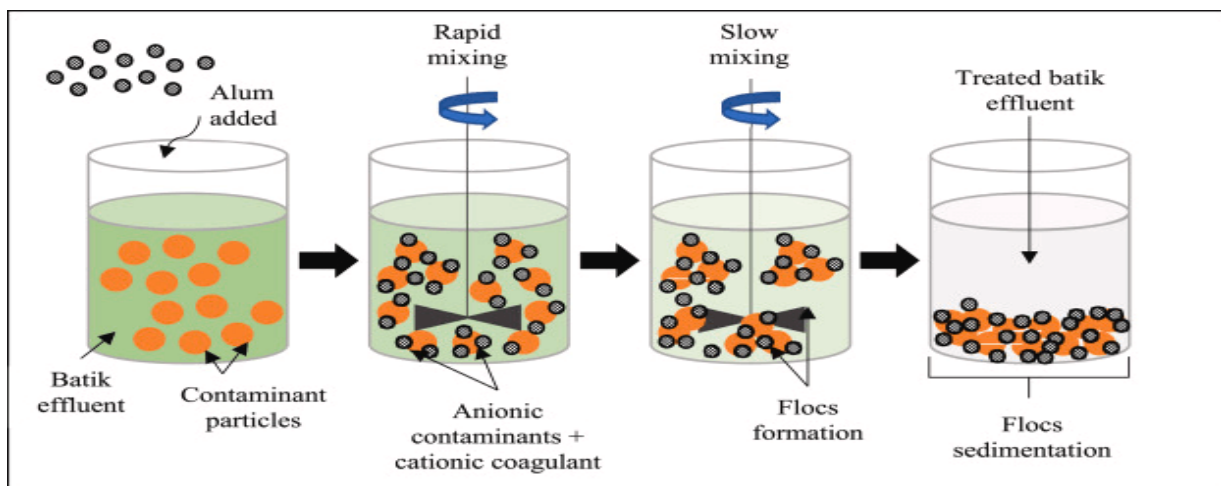


Figure II.1 : Coagulation-flocculation processus pour le traitement d'une eau turbide

II.3-Définition les Solutions colloïdales

Généralités Les systèmes colloïdaux sont définis comme étant des dispersions dont les particules possèdent des dimensions moyennes comprises entre 0,001 et 1µm et des vitesses de sédimentation si faibles que leur chute est rendue impossible par l'agitation thermique du milieu. Ces produits peuvent être d'origine minérale (sables, limons, argiles, ...) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animales, acides humiques ou fulviques par exemple). A ces composés s'ajoutent les microorganismes tel que les virus. Ces substances sont responsables, en particulier, de la turbidité et de la couleur.

II.3.1-Caractéristiques des particules à éliminer

Les particules colloïdales sont des particules extrêmement petites, incapables de se déposer dans un délai raisonnable. Elles possèdent une surface chargée négativement, ce qui entraîne une répulsion entre elles et empêche les collisions et l'agrégation. Elles proviennent de sources variées (Substances minérales ou végétales Virus, Biopolymères, Bactéries...etc).

Les particules colloïdales que se soient vraies ou dissoutes sont des particules responsables à la turbidité et la couleur d'une eau. Ces derniers, peuvent demeurer en suspension dans l'eau pendant une longue durée de temps, En plus peuvent même pénétrer un filtre très fin. Par ailleurs, du fait de leur grande stabilité, elles n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. Pour objet de l'élimination de ces particules, généralement on a recours à la technique nommée de coagulation et de floculation. (Boursali, 2011).

Dans les eaux la substance colloïdale peut avoir divers origines a savoir (Cardot, 2005).

- L'érosion des sols,
- La dissolution des substances minérales,
- La décomposition des matières organiques,

- Le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles (Cardot, 2005).

De ce fait, les substances existantes dans l'eau peuvent se présenter sous les trois états suivants :

- Etat de suspension (Les matières en suspension MES) qui regroupe les plus grosses particules.
- Etats colloïdal
- Etat dissous des sels minéraux et des molécules organiques.

Cette classification résulte de la taille des particules (Cardot, 2005).

La figure II.2. représente la nature, gamme et la taille des particules colloïdales dans l'environnement (Dihang 2007)

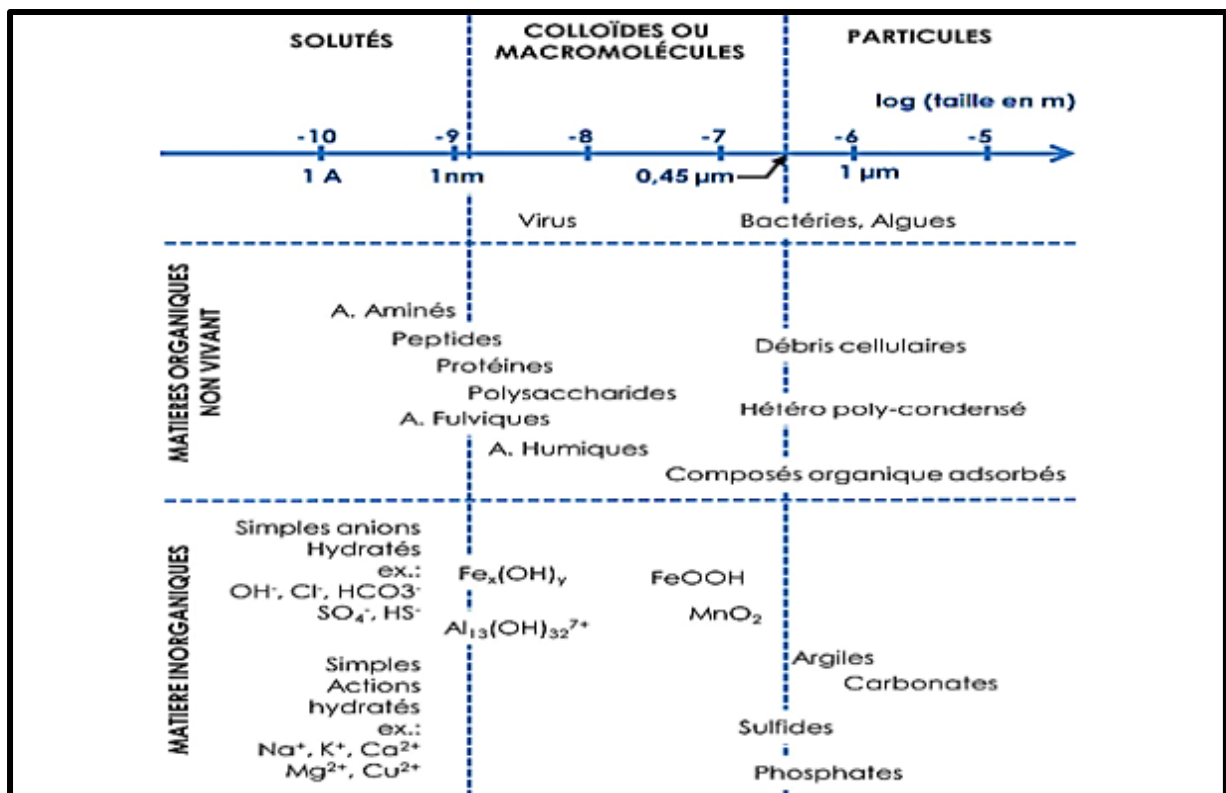


Figure II.2 : Nature et gamme de taille des particules colloïdales dans l'environnement.

(Dihang 2007)

II.3.5-Classification des particules colloïdales

La nature des particules colloïdales **est** reliée à leurs origines et à des mécanismes qui contribuent à leur formation. Les différents types des colloïdes sont difficilement présents à l'état pur dans le milieu mais plutôt associés à des composés pour former des particules de taille colloïdale. La forme la plus aisément aperçue sont ceux provenant du sol comme les oxyhydroxydes de fer et/ou aluminium et les aluminosilicates (argiles). Les colloïdes sont classés en deux catégories en fonction de leur affinité vis-à-vis de l'eau. Ils distinguent les colloïdes électronégatifs (hydrophiles) et les colloïdes électropositifs (hydrophobes) .

A-Les colloïdes hydrophiles

Ces sont des micromolécules compliquées à nombre élevé d'atomes, et qui contiennent la plupart des corps de la chimie organique et ils sont responsables de la coloration de l'eau (*Desjardins R, 1997*), et comme leur nom l'indique, une grande affinité pour l'eau et adsorbent donc une couche d'eau protectrice qui se fixe à la matière solide par des liaisons physico-chimiques avec des groupements OH-, NH₂-, -COOH-, totalement ou partiellement ionisés. Dans cette catégorie on trouve les protéines, les carbohydrates et les produits organiques généralement présents dans les eaux. Les colloïdes hydrophiles sont plus difficiles à déstabiliser que les solutions hydrophobes.

B-Les colloïdes hydrophobe

Qui n'ont aucune affinité pour l'eau, n'ont pas de couche protectrice. Leur stabilité est due à la charge électrique développée par les particules qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toutes agrégations. Ils proviennent des substances peu ou pas solubles tels que les produits minéraux et en particulier les métaux, leurs oxydes et leurs hydroxydes dont la stabilité dépend de l'interaction entre deux particules mettant en jeu deux forces contraires. Une force de répulsion qui dépend de la charge électrique entre deux particules de même signe et une force d'attraction (type de Van Der Waals) qui tend à rassembler les particules afin d'atteindre une énergie potentielle minimale , fonction de la distance interarticulaire.

Pour déstabiliser les colloïdes et entraîner ainsi leur agglomération en floes, on peut augmenter la force ionique du milieu par l'introduction d'un électrolyte. Ceci a pour effet de diminuer l'épaisseur de la double couche électrochimique en abaissant la barrière du potentiel existant autour du colloïde et faciliter cette agglomération. On peut aussi augmenter l'énergie cinétique des particules.

II.3.6-Comportement des colloïdes

Le comportement des colloïdes est décrit par la **théorie Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek (DLVO)**, qui considère le potentiel d'interaction total entre deux particules comme étant la somme du potentiel attractif dispersif et répulsif de la double couche électrique. Le potentiel attractif correspond à la force d'attraction de Van Der Waals, comprenant les interactions dipôle-dipôle, les effets d'induction et les effets de dispersion (Figure II.3).

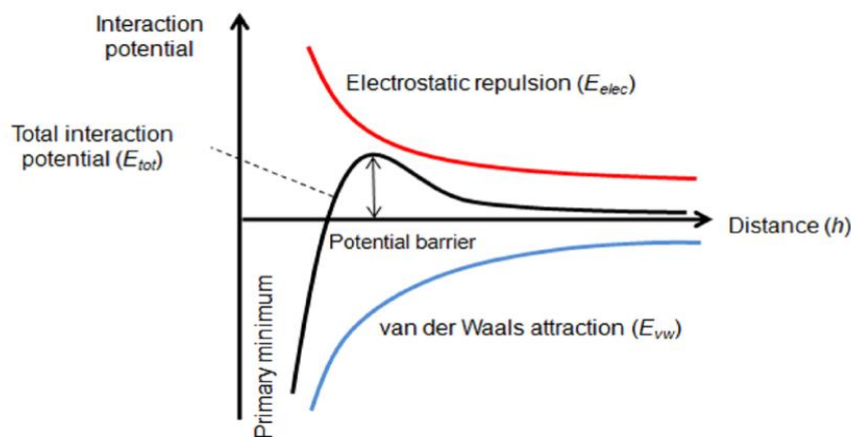


Figure II.3 : Théorie DLVO. (Barthelmez et al, 2003)

Il est important de rappeler que cette théorie considère que les colloïdes sont soumis à deux types de forces :

- ✓ Les forces d'attraction de Van Der Waals comprenant les interactions dipôle-dipôle, les effets d'induction et les effets de dispersion
- ✓ Les forces de répulsion électrostatiques de la double couche

II.4-Stabilité des particules colloïdales (Théorie de la double couche)

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent ce phénomène

La stabilité des particules colloïdales est due à :

1. la présence de charges à la surface de la particule
2. hydratation de la surface par des molécules d'eau

Pour expliquer la stabilité des colloïdes, on fera appel à la théorie de la double couche électrique.

Le modèle double couche a été proposé par **Helmholtz et de Gouy**. Ce modèle, parfois dénommé modèle de **Stern-Gouy-Chapman**, présuppose que les ions sont disposés en deux couches distinctes à proximité de la particule colloïdale (**Hunter, 1981; van de Ven, 1989**). Suivant le modèle de **STERN**, les théories de Helmholtz et de **Gouy Chapman** ont permis d'expliquer la théorie de la double couche comme suit (Figure II.4) :

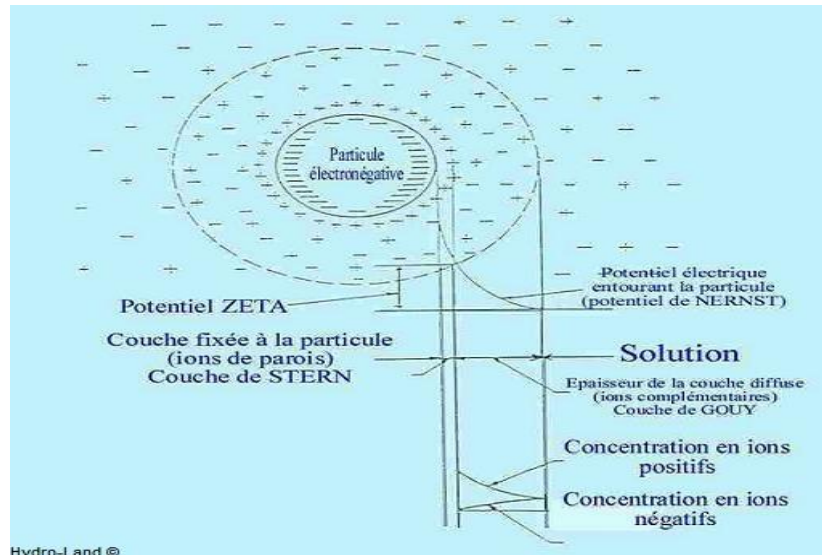


Figure II.4: Distribution ionique autour d'une particule colloïdale (d'après le modèle de Gouy-Chapman-Stern (**Keith et Oldham, 2008**) selon la théorie de la double couche.

- **Théorie de Helmholtz :** Selon cette théorie, la première couche est supposée être composée de cations ancrés rigidement, qui recouvrent complètement la surface du colloïde et assurent la neutralité globale. Cette couche est appelée aussi *couche fixe* ou *couche de Stern*, son épaisseur est faible (**Figure II.4**). Selon la théorie de Helmholtz : une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (*couche fixée*) ;
- **Théorie de Gouy-Chapman :** Une couche de cations est inégalement répartie autour du colloïde. La neutralité est atteinte à de plus grandes distances. Cette couche est appelée couche diffuse et est constituée d'ions (Co- ions et contre-ions) dont la répartition est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface des particules et les mécanismes de diffusion associés au mouvement thermique. Cette diffusion tend à rétablir l'équilibre ionique entre la couche de diffusion et la solution.
- **Théorie de Stern :** combine la théorie de Helmholtz et celle de Gouy-Chapman, il considère la formation d'une double couche. La première couche est formée d'ions liquides mais adhère au colloïde, la seconde couche diffuse dans le liquide environnant. La figure (II.5) illustre ce phénomène. Il montre que le potentiel chute d'abord brusquement dans la couche fixe, puis diminue lentement avec l'augmentation de la distance, jusqu'à son annulation

(Lakhdari B, 2011).

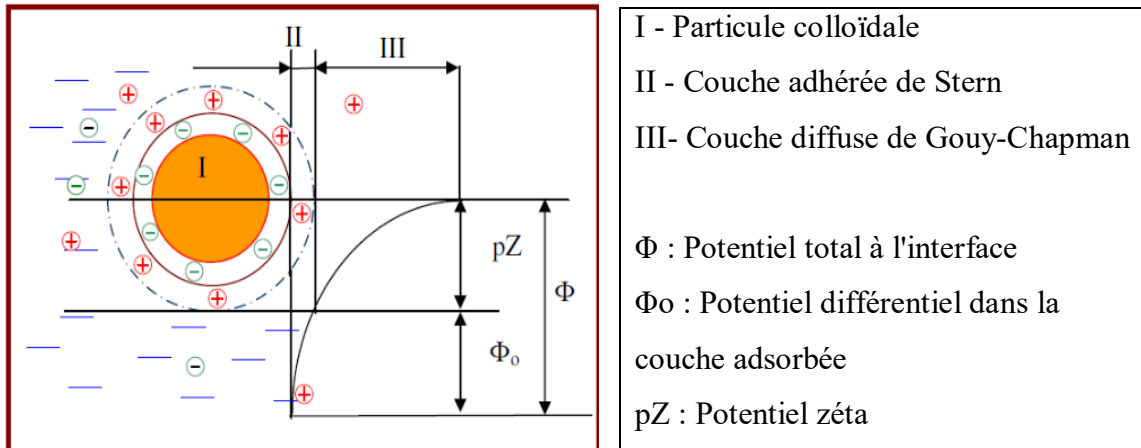


Figure II.5 : Potentiel électrique de particules colloïdales (Bensadok, 2007)

Un colloïde se caractérise par deux potentiels:

- **Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;**
- **Potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.**

Le potentiel thermodynamique est présent à la surface même du colloïde mais est malheureusement non mesurable par des méthodes simples.

Le potentiel zêta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

$$pZ = \frac{\kappa \cdot \mu}{\epsilon} \cdot m.e$$

κ : fonction du diamètre de la particule

μ : Viscosité dynamique (Pa.s);

ε : constante diélectrique du milieu;

me : mobilité électrophorétique (μm.s-1.v-1)

Cette relation simple existe entre l'électrophorèse et le potentiel zêta permettant de déterminer ce dernier. Un appareil de mesure directe du potentiel existe et est appelé zétamètre.

Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation.

Les colloïdes sont, comme souligné précédemment, chargés négativement. Etant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent. Elles sont soumises à deux types de force de direction opposée :

- **Force d'attraction gravitationnelle de van der Waals FA**, liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu.
- **Force de répulsion électrostatique FR**, liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta (pZ).

Si : $FA > FR$, l'agrégation se produit

Si : $FR > FA$, il y a principalement la répulsion entre les particules colloïdales

L'énergie totale d'interaction (E) entre les particules colloïdales est la somme de l'énergie répulsive E_R due au potentiel électrique et l'énergie attractive E_A (figure 3). et F sont des grandeurs proportionnelles.

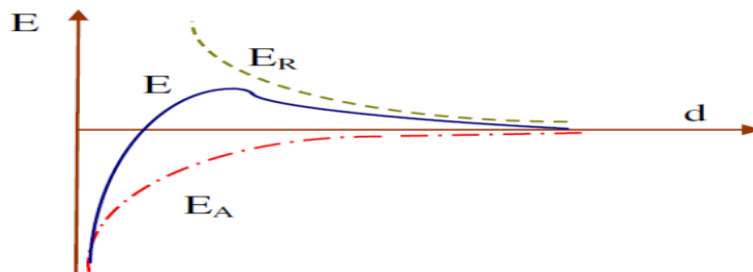


Figure II.6 : Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule

II.5-Mécanismes de la coagulation– floculation (Modes de déstabilisation des particules colloïdales)

Quatre grands mécanismes agissent séparément ou conjointement sont traditionnellement identifiés pour expliquer l'agglomération des particules au cours du procédé de la coagulation-floculation (*Vigouret, 1985 ; Fiessinger, 1976 ; Desjardins, 1997*).

- 1) Réduction de l'épaisseur de la couche ionique par augmentation de la force ionique de la solution, induit une compression de la double couche.
- 2) Adsorption et neutralisation des charges ioniques : par addition de réactifs chimiques contenant des contre-ions colloïdaux.
- 3) Pontage entre les particules : à l'aide d'un polymère de haut poids moléculaire
- 4) Piégeage de particules : par formation de polymères hydroxydes inorganiques volumineux.

Dans ce contexte, ces quatre mécanismes sont décrits brièvement ci-dessous :

1.Compression de la double couche

L'augmentation de la force ionique de l'eau diminue le volume et l'épaisseur de la couche de diffusion. Les forces répulsives sont considérablement réduites et les force d'attraction de van der Walls ne sont pas affectées.

La compression de la double couche diminue la barrière énergétique ; ainsi, les colloïdes peuvent se rapprocher (*Ghernaout et al, 2017*). Ceci est atteint par l'injection d'électrolyte indifférents dans l'eau (*Ghernaout et al, 2018*). La règle de Schultz -Hardy

montre que l'impact des électrolytes indifférents augmente avec la valence des ions d'une sixième puissance exponentielle (Al arni et al., 2019).

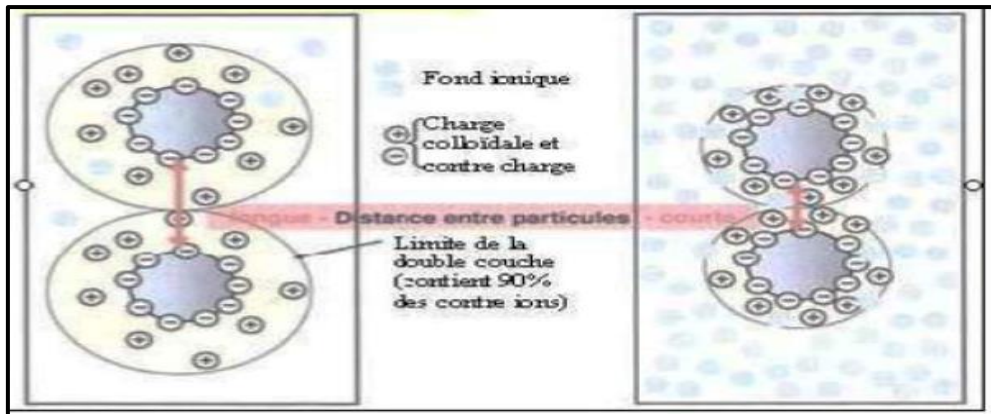


Figure II.7 : Représentation schématisée de la compression de la couche diffuse (Ezziane 2007)

2. Adsorption et neutralisation de la charge

L'adsorption et la neutralisation des charges sont des mécanismes utilisés pour modifier la surface des particules, souvent dans le cadre de la coagulation-floculation ou d'autres processus de traitement de l'eau. L'adsorption est l'attachement de molécules à la surface d'un solide (l'adsorbant). La neutralisation des charges, quant à elle, consiste à annuler la charge électrique des particules, généralement négative, en ajoutant des cations.

Ce mécanisme repose sur l'ajout convenablement de cations pour neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations à la surface. Un surdosage du coagulant, conduit à une adsorption excessive des cations, inversant la charge des particules et les rendant positives. Les particules sont donc bénéfiques (Figure II.7) (Boursali, 2011).

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern. Le potentiel zêta s'annule ou avoisine le zéro avec la neutralisation de toutes les charges avoisinantes. Il faudra donc que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en un temps court ou, en d'autres termes, utiliser un gradient de vitesse très élevé. En régime turbulent, le gradient de vitesse est défini par la formule :

$$G = \left(\frac{P}{V\mu} \right)^{1/2} = \kappa \left(\frac{P}{V} \right)^{1/2}$$

G = Gradient de vitesse moyen (s⁻¹)

P = Puissance mécanique dissipée (W)

V = Volume occupé par le fluide (m^3)

μ = Viscosité dynamique (Pa.s)

3. Emprisonnement des particules dans un précipité

Les particules colloïdales peuvent être emprisonnées pour les déstabiliser. L'ajout de quantités suffisantes de coagulants (principalement des sels de métaux trivalents, $Al_2(SO_4)_3$ ou $FeCl_3$) conduit généralement à la formation de précipités chargés positivement. La solubilité des sels est minimale alors que le pH de l'eau est dans la plage acide ou neutre. Le précipité formé, appelé floc, (Boues) sont constitués de molécules $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$. Le précipité formé entre en contact avec des particules chargées négativement et les piègent. Les particules sont entraînées lors de leur décantation.

L'agrégation se fait à travers trois phénomènes successifs qui sont l'hydrolyse (formation de radicaux hydroxydes métalliques), la coagulation et la floculation (figure II.8).

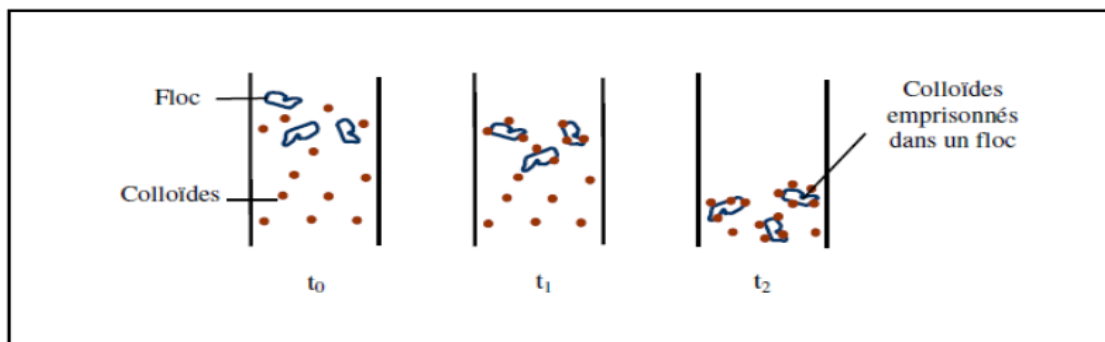


Figure II.8: Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation

4. Adsorption et pontage entre les particules :

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques, ou anioniques à haut poids moléculaire et à structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde utilise l'un de ces groupes fonctionnels pour adsorber le colloïde à l'une de ses extrémités. L'autre extrémité reste libre et peut adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet ainsi aux particules de s'associer par « pontage » le polymère. En revanche, une concentration trop élevée en polymère peut déstabiliser le colloïde. Le polymère confine alors chaque extrémité adsorbée par la même particule, entraînant une déstabilisation.

Quand les particules préalablement déchargées s'agglomèrent en microflocs par pontage, soit par les hydroxydes résultant de l'hydrolyse du coagulant minéral, soit par les macromolécules de polyélectrolytes cationiques, on parle de floculation. En effet les microflocs s'agrègent en flocons plus volumineux et décantent. Il arrive qu'un adjuvant de floculation soit ajouté. L'agrégation successive des particules est régie par des phénomènes de transport de la floculation :

Il y a la floculation péricinétique liée à l'agitation brownienne, où toutes les particules ont la même énergie cinétique et donc les plus petites ont les vitesses les plus élevées, d'où une plus grande probabilité de rencontre. La vitesse de floculation au cours du temps est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \left[\left(\frac{8KT}{3\mu} \right) n^2 \right]$$

n = Nombre de particules par unité de volume ($1/m^3$)

α = Fraction des chocs efficaces

K = Constante de Boltzmann (SI)

T = Température absolue (K)



Figure II.9: Adsorption et pontage à l'aide de polymères

On remarque l'influence très grande de la densité des particules définie comme le nombre de particules par unité de volume. Cette formule n'est valable qu'avec les particules dont la taille est inférieure à $10 \mu m$.

La floculation orthocinétique est, quant à elle, liée à l'énergie mécanique dissipée dans la zone de floculation. Elle permet d'obtenir un floc volumineux facilement séparable. La loi la décrivant est fonction du régime d'écoulement.

En régime laminaire , $\frac{dn}{dt} = -\left(\frac{1}{6}\right) n^2 G$

En régime turbulent, $\frac{dn}{dt} = K n^2 d^3 G$

Dans ce cas, c'est le gradient de vitesse qui est un paramètre très important. Le gradient de vitesse agit sur la probabilité de rencontre des microflocs mais il n'est pas possible de l'augmenter exagérément. Pour des valeurs élevées de G , les flocs subissent un cisaillement mécanique qui les détruit. En coagulation, on admet une valeur de G comprise entre 400 et 1000 s^{-1} mais en floculation le gradient ne peut excéder 100 s^{-1} et beaucoup moins quand les flocs sont de taille supérieure au millimètre. La coagulation se produit de façon rapide (quelques secondes) alors que la floculation requiert plus de temps (20 min et plus). Selon la théorie de Schulze-Hardy, l'efficacité de la coagulation est proportionnelle à la valence du cation

$$C = \kappa . z^{-6}$$

où C représente la demande en réactifs et z la valence du contre ion utilisé. Le choix du réactif tient donc compte de sa valence. C'est ce qui justifie l'utilisation courante des sels de fer et d'aluminium qui sont trivalents.

Au cours du traitement par coagulation, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau telles que le pH, le Titre Alcalimétrique Complet (TAC) et la conductivité sont modifiées. L'efficacité du traitement dépend du pH. Le pH optimal constitue un compromis entre le pH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et leur point isoélectrique) et le pH nécessaire à la floculation (correspondant au minimum de solubilité du métal). Par exemple, le pH optimal de coagulation-floculation est compris entre 6 et 7,4 pour l'aluminium et est supérieur à 5 pour le fer.

La quantité de coagulants à ajouter peut être optimisée par une étude du potentiel zêta le traitement idéal correspondant à un p^z de zéro. Pour rendre le traitement plus efficace, certains adjuvants contribuant former des floes résistants de plus grand diamètre sont utilisés.

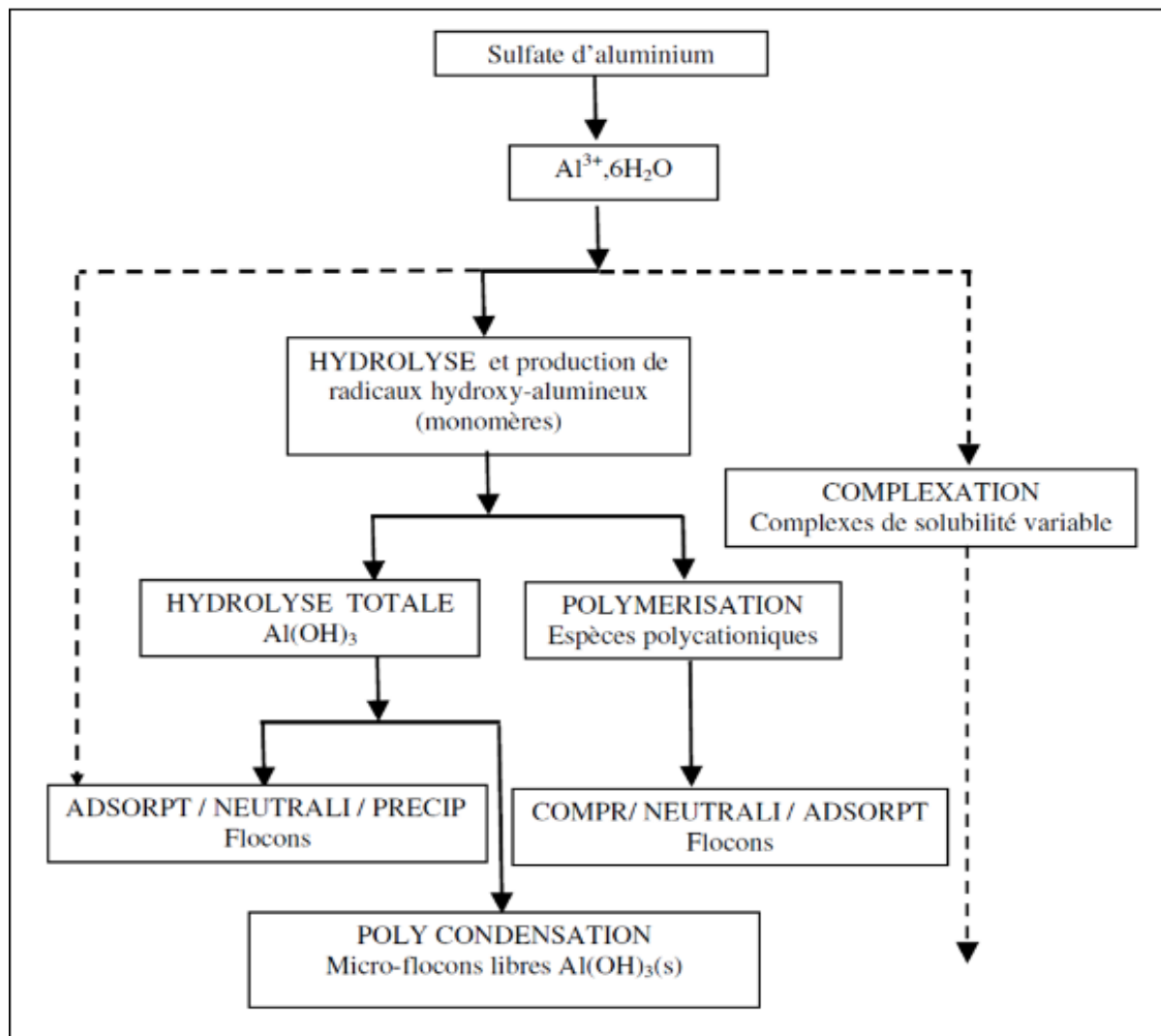


Figure II.10: Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation

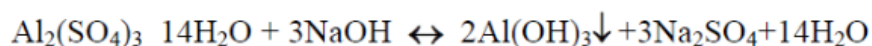
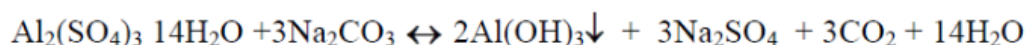
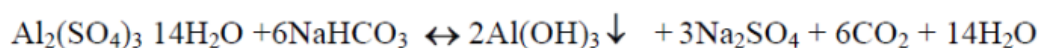
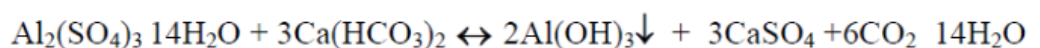
II.6-Les principaux coagulants utilisés

Les coagulants sont principalement utilisés pour déstabiliser les particules colloïdales. L'efficacité de la clarification dépend d'abord du coagulant utilisé. Les coagulants les plus efficaces sont des sels de métaux, à bases d'aluminium ou de fer. Ces coagulants, lorsqu'ils sont introduits dans l'eau, forment des produits d'hydrolyse qui déterminent l'efficacité de la coagulation (*Duan et al., 2003*). Lorsque les coagulants sont ajoutés à l'eau, ils réagissent avec l'alcalinité de l'eau pour former des hydroxydes insolubles $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dans le domaine du traitement et d'épuration des eaux les principaux sels coagulants utilisés sont cités dans le tableau ci – dessous **Tableau II.1**

Tableau II.1 : Principaux coagulants utilisés (Desjardins C, 1999).

Sels d'aluminium	Formule chimique	Sels de fer	Formule chimique
Sulfate d'aluminium (alun)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Chlorure ferrique	FeCl_3
Chlorure d'aluminium	AlCl_3	Sulfate ferrique	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Aluminate de sodium	NaAlO_2	Sulfate ferreux	FeSO_4

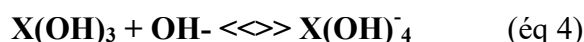
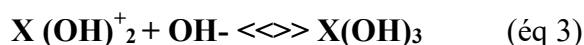
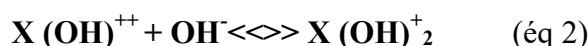
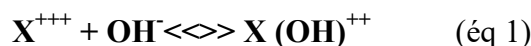
Les produits les plus utilisés sont l'alun et le chlorure ferrique. Ces coagulants, une fois introduits dans l'eau, forment des produits d'hydrolyse qui déterminent l'efficacité de la coagulation. Par exemple, lorsque l'alun est utilisé, plusieurs radicaux hydroxy-alumineux monomères ou polymères sont formés. Ces produits complexes ont une solubilité qui varie avec le pH. Dans le cas de l'alun. Les réactions suivantes décrivent comment est formé le précipité :



L'hydrolyse de l'alun se traduit par la formation d'espèces différentes susceptibles d'intervenir dans la coagulation. Ces espèces interviennent selon différents mécanismes tels que représentés dans l'organigramme. Ce schéma décrit les quatre différents mécanismes de la coagulation. En effet, l'hydrolyse de l'alun permet de former des radicaux hydroxy-alumineux (monomères) qui à leur tour forment le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou des espèces polycationiques. Les espèces polycationiques agissent sur les particules colloïdales par compression, neutralisation et adsorption ce qui permet la formation de flocs. La formation de précipités $\text{Al}(\text{OH})_3$, voie principale en coagulation, implique des doses élevées d'alun et favorise l'emprisonnement des particules dans un précipité. Parallèlement à la formation de radicaux hydroxy-alumineux, il y a complexation avec des ligands contenus dans l'eau s'ils sont en quantité suffisante. Le degré de complexation varie en fonction du pH. La complexation avec des ligands expliquerait, dans plusieurs cas, la présence d'aluminium résiduel dans l'eau décantée. Les précipités à base de fer sont formés de la même façon. Ils forment la base des flocs qui emprisonnent les particules

colloïdales. L'efficacité de ces coagulants avec ou sans aide-coagulant, selon le pH et la température de l'eau

Dans ce contexte, on sait depuis longtemps que l'efficacité de ces coagulants est directement liée à la valence des cations utilisés. Pour cette raison, les sels d'aluminium et ferriques contenant des cations trivalents 3^+ sont les plus couramment utilisés pour la coagulation/floculation des eaux. En plus de cet avantage, les sels d'aluminium et de fer, en plus de leur valence élevée, peuvent s'hydrolyser dans la plage de pH normale des eaux naturelles, entraînant des hydroxydes insolubles qui précipite (Lartiges, 1994 ; Lartiges et al., 1997 ; Dihang, 2007). Il est à noter que ne sont pas les ions trivalents qui jouent le rôle principal, mais les intermédiaires d'hydrolyse qui se forment. En fait, les sels d'aluminium et de fer en solution diluée forment les complexes hydroxo suivants l'équations 1 à 4.



Il est important de noter que, les réactions d'hydrolyse de l'aluminium dépendent du pH et sont comme suit (équation 5 à 9).

Le degré d'hydrolyse devient généralement plus important avec l'augmentation du pH. Il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux et il en est de même pour les produits d'hydrolyse du fer (Dentel, 1991 ; Van Benschoten et Edzwald., 1990).

Hydrolyse d'aluminium

	pH	
$Al(H_2O)_6^{3+}$	<4,7	(éq 5)
$Al(H_2O)_6^{3+} \leftrightarrow Al(H_2O)_5OH^{2+} + H^+$		(éq 6)
$Al(H_2O)_5OH^{2+} \leftrightarrow Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + H^+$	4,7 à 6,5	(éq 7)
$Al(H_2O)_4(OH)_2^+ \leftrightarrow Al(H_2O)_3OH + H^+$	6,5 à 8	(éq 8)
$Al(H_2O)_3OH \leftrightarrow Al(H_2O)_4^-, OH^- + H^+$	8 à 11	(éq 9)

La figure II.10 montre les espèces d'aluminium formés en fonction du pH. Il indique que :

- ❖ A $\text{pH} < 3$, l'aluminium est principalement à la forme trivalente Al^{3+} , cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide ($\text{pH} > 6$).
- ❖ Pour des pH allant de 3 à 5, la forme ionique $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ est apparue.
- ❖ Dans la fourchette de pH comprise entre 5 à 8, l'espèce la plus courante en solution est l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), jusqu'à 95 % autour de $\text{pH} = 6,5$. La solubilité de l'aluminium trivalent est presque nulle dans la gamme de pH de 5 à 8, mais les réactions avec OH^- en solution conduisent à la formation des composés solubles cationiques tels $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ et $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$.
- ❖ Pour des pH allant de 6 à 9,5 il y a formation de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et de l'aluminium sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. En milieu alcalin ($\text{pH} > 11$), on trouve deux complexes anioniques $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ qui deviennent majoritaires à $\text{pH} > 12$.

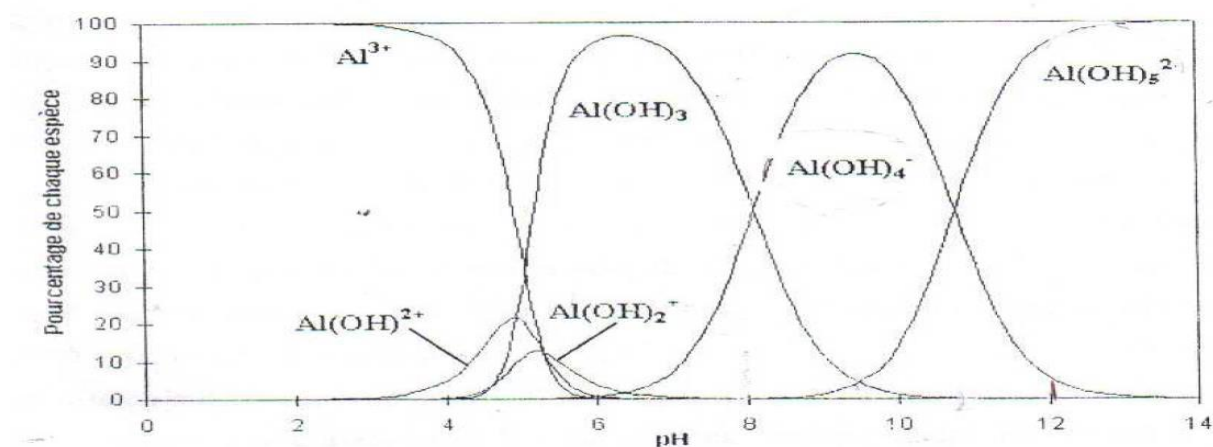
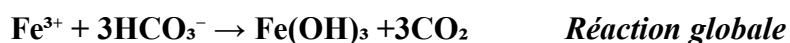
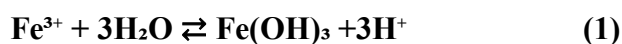


Figure II.11 : Diagrammes de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH
(Zidane et al (2012)).

-Hydrolyse de fer

Parallèlement aux composés d'aluminium, la réaction de dissolution lors de l'ajout de l'ion Fe^{3+} dans l'eau est la formation du précipité d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) par hydrolyse (réaction 1). L'acidité libérée réagit ensuite avec des espèces en solution comme les ions bicarbonates (réaction 2) :



Les espèces de fer en fonction du pH formées sont présentées dans la figure II.10.

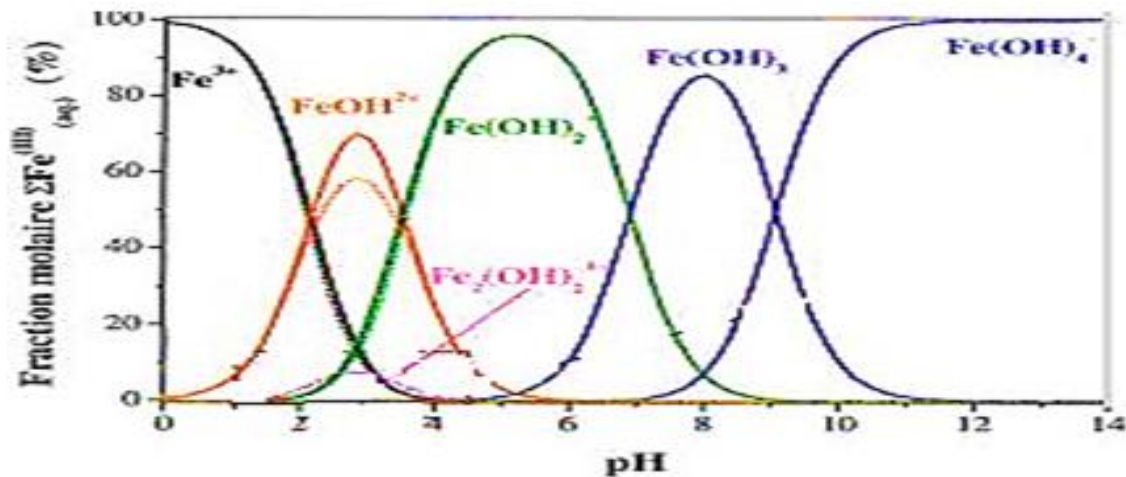


Figure II.12: Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH en eau pure et en conditions standards. (Zidane et al (2012))

- ❖ pH < 2 formation de Fe^{2+}
- ❖ pH de l'ordre de 2, il y'a formation du FeOH^{2+}
- ❖ pH entre 3 et 6 prédominance de la formation de Fe(OH)_2^+ et du $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$.
- ❖ Pour des valeurs neutres de pH, la solubilité de l'hydroxyde est faible favorisant la formation du précipité Fe(OH)_3 .
- ❖ Pour des pH supérieurs à 10 il y'a formation du $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^-$,

II.7-Paramètres liés aux choix des réactifs et détermination des taux de traitement.

II.7.1- Le choix du type de coagulant

En effet il existe très grandes nombre des critères pour le choix d'un coagulant. Le choix du coagulant est très important en termes d'efficacité et d'économie et dépend de la méthode de coagulation utilisée. L'effet de diminution de la couleur, de la turbidité et de la matière organique dans l'eau est très important.

Un certain nombre de paramètres doivent être pris en compte (www.lennntech):

- Température de l'eau.
- Caractéristiques des eaux brutes (dont l'équilibre calco-carbonique).
- Paramètres physico-chimiques à inclure ou éliminer prioritairement (turbidité et/ou
- Matières Organiques, métaux lourds par exemple).
- Gestion de l'exploitation (stocks, automatisme, etc...).
- Coût du produit.
- Choix soumis ou "considération esthétique".

II.7.2-Paramètres liés à la détermination du taux optimum

La coagulation et la floculation sont des phénomènes complexes influencés par des paramètres en particulier :

- ❖ Qualité de l'eau (propriétés physico-chimiques).
- ❖ Propriétés et structure des colloïdes.
- ❖ Type et conception des produits utilisés.

Compte tenu de ces paramètres affectés, la méthode expérimentale est le moyen le plus sûr et le plus rationnel pour déterminer dans chaque cas le type et les quantités de réactifs à utiliser.

II.7.3- Les Floculants utilisés (adjuvants de la coagulation floculation)

Les floculants sont généralement des polymères de très haut poids moléculaire (Hernamfdez de León, 2006). Ces produits peuvent améliorer la cohésion en créant des flocons plus résistants mécaniquement. Ces polymères piègent la matière colloïdale agrégée et forment des flocs volumineux qui se déposent par gravité (décantation). Généralement les floculants sont ajoutés après la coagulation pour augmenter encore la taille et la cohésion des flocons. Les floculants utilisées peuvent être classées en trois natures différentes.

➤ Floculants organiques

Ils sont solubles dans l'eau et peuvent avoir une charge anionique, cationique ou neutre. Tels que, les amidons, les alginates ou les polysaccharides.

➤ Floculants minérales

Produits chimiques qui adsorbent ou neutralisent l'eau brute qui ne contient pas suffisamment de solides en suspension. Les flocs connus sont à base de silice activée, de certaines argiles colloïdales comme la bentonite et le charbon actif en poudre, de certains hydroxydes à structures polymériques comme l'alumine et l'hydroxyde de fer, et de sable fin (Boursali, 2011).

➤ Floculants de synthèses ou synthétiques

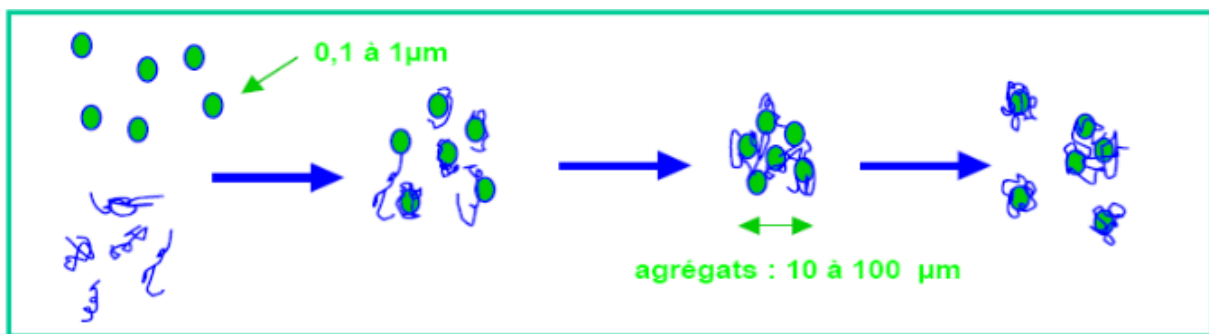
Ce sont des produits de monomères de très haut poids moléculaire. Ces polymères ont des rendements d'élimination des polluants plus élevés que les polymères naturels. (Polyélectrolytes anioniques, cationiques ou non ioniques). Ils sont définis par le poids moléculaire et la densité de charge caractéristiques des polymères à longue chaîne (Harrat, 2013).

L'efficacité de ces floculants est évaluée à l'aide d'un essai de Jar -Test. Les paramètres les plus importants à considérer sont la taille, la cohésion des flocs et leur vitesse de décantation.

La floculation consiste en deux phénomènes de transport successifs :

• **La floculation péricinétique:** n'intervenant que sur les particules colloïdales, elle favorise la formation du microfloc. Elle est liée à la diffusion brownienne, c'est-à-dire à l'agitation thermique. Le mouvement brownien correspond au déplacement désordonné des colloïdes par le bombardement de chaque molécule d'eau,

• **La floculation orthocinétique:** elle permet d'obtenir le floc volumineux séparable. Elle est liée à l'énergie dissipée. Elle est formé par adsorption des colloïdes neutralisés sur les particules d'hydroxyde métallique Flocculant: polymère de haut poids moléculaire à structures linéaires et solubles dans l'eau. Les flocculants existent sous forme solide, en billes ou en solution Les particules vont se retrouver piéger dans les mailles du ORflocculant pour ainsi créer des flocs.



Le tableau (II.1) regroupe certains types des flocculants utilisées en CF

Les flocculants minéraux :	-Les flocculants organiques:
<ul style="list-style-type: none"> • La Silice activée • Silico-aluminate • Certaines argiles (bentonite, kaolin) • Blanc de Meudon ou carbonate de calcium précipité • Charbon actif en poudre • Diatomées 	<ul style="list-style-type: none"> • Les polymères organiques d'origine naturelle : Aqualgine, Sobalgine, Cellalgine, Carboxyméthyl-cellulose de sodium, • Les polymères organiques de synthèse : <ol style="list-style-type: none"> 1. Anioniques: Ce sont généralement des polymères de l'acrylamide et d'acrylate: 2. Neutres ou non ioniques: ce sont essentiellement des polyacrylamides

II.7.4- Paramètres influençant le processus de la coagulation-floculation

Plusieurs facteurs et paramètres peuvent optimiser et améliorer le rendement de la méthode de coagulation-floculation. Certaines grandeurs sont liées aux caractéristiques physico-chimiques de l'eau traitée, à savoir :

a) L'influence du paramètre Ph

C'est un paramètre clé dans toutes les réactions chimiques. Selon la nature acide de la solution, il existe une valeur de pH optimale à laquelle elle est le plus susceptible de coaguler. Le pH a une influence primordiale sur la coagulation. Il est d'ailleurs important de remarquer que l'ajout d'un coagulant modifie souvent le pH de l'eau. Cette variation est à prendre en compte afin de ne pas sortir de la plage optimale de précipitation du coagulant. La plage du pH optimal est la plage à l'intérieur de laquelle la coagulation a lieu suffisamment rapidement. En effet, une coagulation réalisée à un pH non optimal peut entraîner une augmentation significative du temps de coagulation. En général, le temps de coagulation est compris entre 15 secondes et 3 minutes. Le pH a également une influence sur l'élimination des matières organiques.

b) L'influence de la dose de coagulant

La dose de réactif est un paramètre à prendre en compte. Le coagulant qui est habituellement fortement acide a tendance à abaisser le pH de l'eau. Pour se placer au pH optimal, il est possible d'ajouter un acide ou une base. Une dose de coagulant excessive entraîne une resalinisation des particules et augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante. La quantité de réactifs ne peut se déterminer facilement. Pratiquement, la dose optimale de coagulant peut être déterminée soit par l'emploi de la mesure du potentiel zêta (nécessite un matériel très coûteux), soit par un test au laboratoire, connu sous le nom de "Jar-Test"

• c) L'influence de la température

La température joue un rôle important. En effet, une température basse, entraînant une augmentation de la viscosité de l'eau, crée une série de difficultés dans le déroulement du processus : la coagulation et la décantation du floc sont ralenties et la plage du pH optimal diminue. Pour éviter ces difficultés, une solution consiste à changer de coagulant en fonction des saisons.

L'élévation de la température accélère le processus de la coagulation-floculation. Par contre, une température froide ralentit le processus et sera moins complète (la coagulation des particules était très mauvaise)

- **Influence de la technique du mélange et la vitesse d'agitation.**

Le processus de la coagulation - floculation s'effectue comme suit :

Un mélange est rapide (150 à 250 tr/min) et de courte durée (1-3 minutes) pour homogénéiser le mélange. Puis, une agitation se fait lentement pour favoriser le contact entre les particules solides dispersées dans l'eau. Cette phase est maintenue sensiblement entre 10 à 30 minutes à une vitesse plus lente (40-60 tr/min) que la première phase. Cependant, pour éviter l'agglomération, il faut veiller à éviter l'agitation, car une agitation trop vigoureuse ou prolongée restabilisera le colloïde (*Kemmer, 1984*).

- **d) L'influence de la turbidité**

La turbidité est un paramètre qui affecte le bon fonctionnement du procédé de coagulation. Ceci est particulièrement dû à l'existence de particules en suspension dans l'eau de diamètre compris entre 0,2 et 5 microns. Dans une certaine plage de turbidité, une augmentation de la concentration en particules doit être suivie d'une augmentation de la dose de coagulation ou bien, des additifs (charbon actif en poudre) peuvent être ajoutés pour augmenter la concentration.

- **Aux sels dissous :**

Ils pourront avoir un effet promoteur ou bien inhibiteur du procédé de la coagulation-floculation, comme ils pourront contribuer à une modification de la plage du pH optimal, au temps requis pour la floculation ainsi que à la quantité du coagulant introduit et de la quantité résiduelle de coagulant dans l'effluent.

II.8- Conclusion

Le procédé de coagulation-floculation constitue une étape essentielle dans le traitement des eaux, qu'il s'agisse d'eaux potables ou d'eaux usées domestiques et industrielles.

Dans ce présent chapitre notre objectif primordial est de présenter les principales connaissances sur la technique physicochimique de traitement des eaux nommée la coagulation-floculation. A travers ces connaissances nous avons pu achever que :

Le procédé de coagulation-floculation est une méthode de traitement des eaux facilite l'élimination des substances en suspensions (MES Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. La procédure CF permet aussi l'élimination de la pollution organique, minérale et métallique.

Le principe de la technique de la coagulation-floculation est basé sur la théorie de la double couche par la déstabilisation des particules en suspension (une annulation du potentiel zêta (coagulation)) par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques appelé coagulant.

En effet deux coagulants sont les plus utilisés dans cette technique : le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique. Généralement l'efficacité de la coagulation-floculation sera accompli par l'ajout d'un adjuvant (floculant).

Le processus de coagulation-floculation et a fait apparaître divers mécanismes, souvent complexes et dépendant fortement du nature et dos de coagulant, et pH de l'eau à traiter,

Nous avons aussi noté les différents paramètres qui sont liés aux choix des coagulants et la détermination des taux de traitement qui est très souvent attachés à l'essai de Jar-Test et aux caractéristiques physico chimiques de l'eau brutes et le pH du traitement.

Nous avons également abordé les différents facteurs influençant l'efficacité du procédé, tels que la nature des polluants, les caractéristiques de l'eau brute, le type de coagulants utilisés (comme l'alun ou le chlorure ferrique), ainsi que l'importance du contrôle des conditions opératoires (pH, vitesse d'agitation, durée de floculation...).

En plus, les travaux cités dans ce present chapitre ont bien suggéré que le procédé de CF facilite l'élimination de MES et des colloïdes, la pollution organique (à savoir les margines), minérale et métallique. L'efficacité de cette technique de traitement dépend et conditionné par plusieurs paramètres réactionnels tels que la dose du coagulant, le temps et la vitesse d'agitation, la température, pH du milieu et les caractéristiques du milieu réactionnels.

Finalement : la coagulation-floculation représente une phase cruciale du traitement, qui conditionne le rendement des étapes suivantes telles que la clarification, la filtration et la désinfection. Une bonne compréhension de ses principes fondamentaux permet donc d'optimiser son efficacité et son adaptation aux différentes qualités d'eau, ce qui en fait un outil incontournable dans une démarche de protection durable de l'environnement en générale et les ressources hydriques particulièrement.

Références Bibliographiques :

- **Al Arni S, Amous J, Ghernaout D (2019)** On the Perspective of Applying of a New Method for Wastewater Treatment Technology: Modification of the Third Traditional Stage with Two Units, One by Cultivating Microalgae and Another by Solar Vaporization. International Journal of Environmental Sciences and Natural Resources. (2). pp.1-4
- **Adamczyk Z,** Particle adsorption and deposition, role of electrostatic interactions, Advances in Colloid and Interface Science, **2003**

- **Boursali I. (2011).** Etude expérimentale de la coagulation-floculation par le sulfate ferrique et le chlorure ferrique des matières en suspension. Mémoire d'ingénieur d'états en géologie. Université Abou Bakr Balkaid. Tlemcen.
- **Barthelmez G, Pratsinis SE, Buggish H (2003)** Particle size distributions and viscosity of suspensions undergoing shear-induced coagulation and fragmentation. Chemical Engineering 58(13): 2893-2902.
- **Bensadok K (2007)** Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile- Cas particulier d'émulsions d'huile de coupe, Thèse de Doctorat d'Etat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne.
- **Cardot C (2005)** Les traitements de l'eau : Procédés physico-chimiques et biologiques, Ellipses, Paris.
- **Dihang M D (2007)** Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'environnement, Université Paul Sabatier, Toulouse III.
- **Desjardins R (1997)** Le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. Ecole polytechnique de Montréal, 2ème édition revue et améliorée
- **Desjardins C (1999)** Simulation et étude en laboratoire de la floculation lestée (actiflo) à l'aide d'une procédure modifiée de jar-test, mémoire pour l'obtention du diplôme de maîtrisées sciences appliqués, Ecole polytechnique de Montréal, Canada.
- **Dentel Ph. D, Steven K (1991)** Coagulant control in water treatment. Critical Reviews in Environmental Control. 21 :41-135 (1991). <https://doi.org/10.1080/10643389109388409>.
- **E. Assaad.** Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Master thèses, Université du Québec, Montréal, 2006.
- **Ezziane S (2007).** Traitement des eaux de rejets de l'unité CERAMIT 'TENES. Mémoire de Magister en génie de procédé. Université Hassiba Ben Bouali. Chleff
- **Fiessinger F (1976)** La coagulation : errements anciennes et nouveaux, TSM, P : 147-162.
- **Ghernaout D, Aichouni M. Alghamdi A (2018)** Applying Big Data (BD) in Water Treatment Industry: A New Era of Advance. International Journal of Advances in Applied Sciences. (5). pp. 89-97.
- **Ghernaout D (2017)** Water Treatment Chlorination: An Updated Mechanistic Insight Review. Chemistry Research Journal. (2). pp.125-138.
- **Hunter R. J (1981)** Zeta potential in colloid science, Principles and applications. Ottewill R.H. and Rowell R.L. 1981. Academic Press. ISSN 2277-2685.
- **Hernández De León H R (2006)** « Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable », Thèse de doctorat à l'institut nationale des sciences appliquées de Toulouse.
- **Harrat N (2013)** Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface. Thèse de Doctorat en sciences, Spécialité : Hydraulique. Université Mohamed Khider – Biskra.
- **Keith B, Oldham (2008)** A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a(metal)/(ionic liquid) interface. Journal of Electroanalytical Chemistry. Volume 613, Issue 2, P. 131-138
- **Kemmer F. N (1984)** Manuel de l'eau, Ed. NALCO, 1984..

- **Keith B, Oldham (2008)** A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a(metal) / (ionic liquid) interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Volume 613, Issue 2, P. 131-138.
- **Lakhdari B (2011)** Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz. Mémoire de Magister, Spécialité : Chimie, Option : Chimie inorganique et environnement. Faculté des Sciences, Département de chimie, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- **Van de Ven, T. G. M. (1989)** Colloidal hydrodynamics. London : Academic Press.
- **Vigouret J (1985)** Le potentiel Zêta et son application dans le domaine de l'eau potable, TSM, p 91,95.
- **Van Benschoten John E, Edzwald James K (1990)** Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. *Water Research*. 24 : 1519-1526. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90086-L](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90086-L)
- **Yves Mottot**, Coagulants et floculats, Texte de la 2792 conférences de l'Université de tous les savoirs, 5 octobre 2000*
- **Zidane F, Brahim L, Jean-François B (2012)** Contribution à la dépollution des eaux usées de textile par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base de fer et d'aluminium. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* DOI: 10.4314/ijbcs.v5i4.35
- **(www.lenntech)**

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

I.1.Introduction :

La partie expérimentale de ce travail a été effectuée au niveau de laboratoire pédagogique du département d'Hydraulique de la Faculté de Technologie, à l'Université Mohamed Boudiaf de M'Sila.

L'objectif de ce chapitre est d'examiner les éléments influant sur l'efficacité du processus de coagulation-floculation (C-F), tels que la dose optimale de coagulant (SA), le temps et la vitesse d'agitation, le temps de décantation, et le pH initial et l'effet de l'ajout d'un flocculant (Chemifloc) sur l'élimination de certains paramètres caractéristiques des margines.

Pour parvenir à ces buts, diverses évaluations physico-chimiques ont été conduites pour mesurer l'efficacité du sulfate d'aluminium, utilisé seul ou en association avec l'additif Chemifloc, dans le traitement d'un effluent liquide (margines) comme un polluant agroalimentaire. provenant des rejets agroalimentaires de trituration de l'huile d'olive (les margines).

Dans ce chapitre nous présenterons les appareils et les méthodes utilisés pour effectuer les essais expérimentaux pour atteindre nos objectifs...

Ce chapitre expose en profondeur les dispositifs et techniques employés pour effectuer les tests expérimentaux ainsi que les stratégies mises en œuvre pour quantifier et examiner divers paramètres pour atteindre nos objectifs,. Plusieurs paramètres ont été mesurés ou calculé par des matériaux et des méthodes appropriés. Dans le même contexte nous décrivons également la préparation et la caractérisation des coagulants, ainsi que le protocole expérimental de la méthode de coagulation-floculation par les essais de jar-testII.

I.2. Matériel et méthodes

I.2.1 Échantillonnage :

les 'échantillons qui nous avons testées dans notre étude ces sont deux échantillons distincts/différentes de margines ont été prélevés au cours des campagnes oléicoles des années 2023 et 2024, directement à partir du bassin de stockage de l'unité de production, avant leur déversement dans le réseau d'assainissement, et sans qu'ils ne subissent aucun traitement préalable.

Il important de citer que l'échantillon des margines qui à été prélevée pendant la campagne oléicole 2023, c'est une margine provenant à partir d'une huilerie traditionnel de trituration de

l'huile d'olive(ne consomme pas des volumes énormes d'eau). Cependant l'échantillon des margines qui à été prélevée en 2024 , c'est une margine provenant à partir d'une huilerie moderne qui necessite des quantités énormes d'eau pendant l'extraction de l-huile d'olive) , et bien sur les deux echantions ont été preleveés avant qu'elle soit rejetée dans le réseau d'égout (sans aucun traitement prealable ni aucun élément aditif)

Chaque échantillon a été collecté dans un flacon en plastique d'une capacité de 5 litres, en respectant les conditions de transport appropriées afin de préserver leurs caractéristiques d'origine. Les échantillons ont ensuite été conservés à l'abri de la lumière, à une température de 4 °C, jusqu'à leur utilisation pour les analyses physico-chimiques et les essais de traitement en laboratoire.

Il convient de souligner que le processus d'extraction de l'huile dans cette unité ne fait appel à aucun additif chimique, ce qui garantit que les deux échantillons reflètent fidèlement les propriétés naturelles des margines pour les campagnes de 2023 et 2024.

I.2.1.1 Description du procédé d'extraction des margines

Il est important de souligner que les margines sont considérées comme des déchets liquides issus du processus d'extraction de l'huile d'olive. Il existe trois systèmes principaux pour l'extraction de l'huile d'olive : le système discontinu (par pression), également connu sous le nom de système traditionnel, le système continu à trois phases, et le système continu à deux phases (par centrifugation).

A-L 'échantillon 1 a été prélevé dans une unité de production utilisant un système d'extraction discontinu, également connu sous le nom de système traditionnel, qui repose sur la pression pour extraire l'huile des olives

B- L'échantillon 2 utilisé dans cette étude a été prélevé dans une unité de production utilisant un système d'extraction continu par centrifugation à trois phases, considéré comme un système moderne. Ce système génère trois principaux produits : les grignons (matière solide), les margines (liquide organique) et l'huile d'olive.

I.2.1.2 Les étapes principales de l'extraction de l'huile d'olive

Le processus d'extraction de l'huile d'olive passe par plusieurs étapes essentielles, parmi lesquelles on peut citer :

➤ Opérations préliminaires (pesée, nettoyage, effeuillage et lavage) :

À l'arrivée des olives à l'huilerie, elles sont d'abord pesées, puis nettoyées à l'aide d'un système d'effeuilleuse-laveuse permettant d'éliminer les impuretés telles que la terre, les cailloux et les feuilles. Ensuite, un effeuillage est réalisé grâce à une machine équipée d'un

système de ventilation, tandis que le lavage des olives se fait en les immergeant dans un bac avec un système de circulation d'eau forcée (voir **Figure 1et 2**)



Figure I.1 : Evacuation -Pesé des olives [1]



Figure I.2 : Effeillage et Lavage des olives [1]

➤ Broyage :

Les olives sont lavées et éventuellement triées pour éliminer les impuretés. Le broyage des olives, une étape cruciale dans la fabrication de l'huile d'olive, consiste à réduire les olives en une pâte homogène pour libérer l'huile. Ce processus se fait avec les noyaux pour améliorer la conservation de l'huile et ses propriétés. . Traditionnellement, les olives étaient broyées entre deux meules en pierre, mais aujourd'hui, des broyeurs à marteaux / un broyeur mécaniquesont plus souvent utilisés. Ces broyeurs réduisent les olives en une pâte semi-fluide, appelée pâte d'olive, qui contient une fraction solide (noyaux, peaux, pulpe) et une fraction liquide (émulsion d'eau et d'huile).

Dans cette étape, les olives sont broyées pour obtenir une pâte d'olive. La peau, la pulpe et les noyaux sont écrasés et broyés ensemble. Le résultat est une pâte plus ou moins homogène qui sera ensuite malaxée (**voir Figure 3**).



Photos I.3: Broyage des olives [1]

A gauche : Broyage traditionnelle A droite : Broyage moderne

➤ **Malaxage :**

Le malaxage de la pâte d'olive, est une étape essentielle dans la production d'huile d'olive. Il consiste en un mélange doux et contrôlé de la pâte d'olives après le broyage, afin de faciliter la séparation de l'huile et de la partie solide. Ce processus permet de réunir les petites gouttelettes d'huile en gouttes plus grosses, ce qui facilite ensuite l'extraction de l'huile.

L'objectif du malaxage vise à optimiser le mélange entre l'huile, l'eau et les résidus solides (pulpe et noyaux) après le broyage. Le malaxage est généralement effectué à froid, ou avec un réchauffement modéré (environ 27-28°C) pour les huiles de grande qualité. (**voir Figure 4**).



Figure I.4: Malaxage des olives [1]

➤ **Séparation des phases :**

Séparation de la phase solide (les grignons) – liquide (Huile + Margine)

La séparation de la phase solide (les grignons) des phases liquides (huile et eau) dans l'extraction de l'huile d'olive se fait généralement par filtration ou centrifugation. Le grignon est un mélange de noyau, de peau et de pulpe d'olive, qui sont ensuite séparés des liquides. Après le malaxage, la pâte homogène est transférée directement à l'étape de séparation des

phases solides et liquides, effectuée par centrifugation dans un appareil de décantation (voir photos I.5).



Figure I.5: Séparation des phases solides (grignons)-liquides (mélange d'eau et d'huile)

Les **grignons d'olive** sont un sous-produit du processus d'extraction de l'huile d'olive composé des peaux, des résidus de la pulpe et des fragments des noyaux. Les grignons sont les résidus solides résultant de l'extraction d'huile



Figure I.6: A gauche :Pate humide de grignon d'olive

A droite : Extraction de la phase solide (grignons)

Séparation de la phase liquide (Huile) – liquide (Eau de végétation-Margine)

D'autre part de la phase liquide –liquide, (mélange d'eau et d'huile) passe par une deuxième séparation soit par centrifugation (extraction de l'huile à chaud) ou bien par une simple décantation gravitationnelle (extraction de l'huile à froid). Après cette étape de séparation, le résidu liquide appelé margines sont évacuées directement dans le réseau d'égout (**Figure I.7 /1.8)**



Figure I.7: Séparation des phases liquides (Huile)-liquides (margine) [1]



Figure I.8 : L'extraction finale de l'huile d'olive - margine



Figure I.9 Evacuation des margines dans le milieu naturel



Figure I.10 : Rejet des margines vers le réseau d'égout

Prélèvement des échantillons de margines

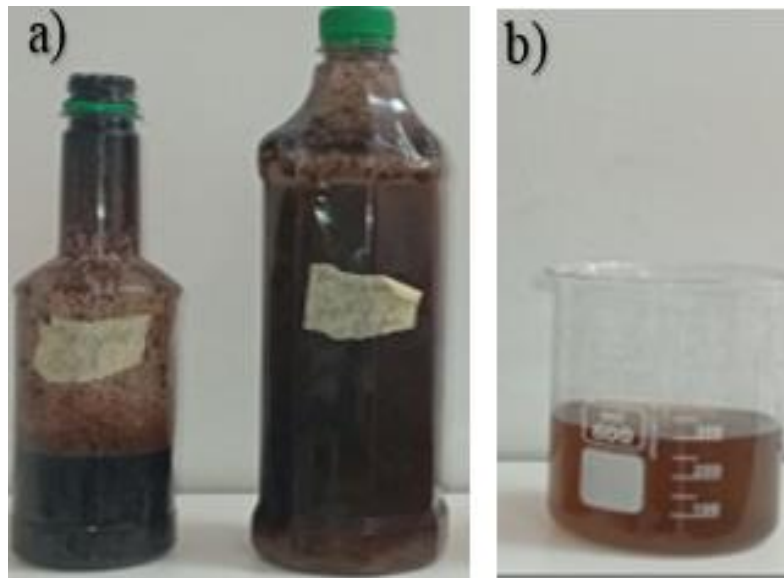


Figure I.11 : Prélèvement des échantillons de margines

a) Échantillon de marge brute. **b)** Échantillon de marge diluée 1/100

I.3. Caractérisation physico-chimiques et méthodes de dosage des margines brutes :

Avant de procéder à la caractérisation des margines (brutes et après traitement) et aux essais expérimentaux de la C-F, il est important d'informer que nous avons réalisé une dilution aux margines au 1/100. La dilution des margines a été faite pour objet de faciliter leurs dosages et traitements. Puisque les margines collectées étaient trop troubles et concentrées intenses (**Photo I.11-a**). Il est à noter qu'au démarrage de nos essais, et avant de procéder la dilution 1/100 des margines nous avons testé la dilution au 1/10, et 1/50 mais nous avons rencontré des difficultés dans leurs traitements notamment la lecture d'absorbance et dans la méthode de dosage.

I.3.1. Identification des caractéristiques physico-chimiques de la phase liquide des margines et méthodes de dosage

L'identification des caractéristiques physico-chimiques de la phase liquide des margines se fait par l'analyse de certains paramètres tels que : le pH, la turbidité, la conductivité, la demande biologique en oxygène sur 5 jours d'incubation (DBO5), et l'absorbance.

En général, les méthodes de dosage de ces paramètres sont soit basées sur les méthodes standards d'analyse, telles que celles décrites par Rodier (1996), soit selon les catalogues des instruments utilisés. Les résultats des analyses physico-chimiques effectuées sur ces effluents liquides sont présentés dans le **tableau I.1**.

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimique des margines testés

Paramètre	Margine diluée 100 fois
pH	2023=6.20/2024=5.84
Température °C	17 et 22
Conductivité (ms/cm)	2023=214/2024=87.2
Turbidité (NTU)	2023 270 ntu/2024 =30 ntu
DCO (g O ₂ /l)	3,12
DBO ₅ (g O ₂ /l)	0,977 et 1,09
Couleur	Marron
DCO/DBO ₅	5.00
Absorbance	211

I.3.2. Détermination des paramètres physico-chimiques

A. Turbidité et couleur

La turbidité permet de mesurer la grandeur de particules en suspension, notamment les substances colloïdales (argiles, limons, particules de silice, les matières organiques, etc. (Rodier, 1996 ; Rejeseck, 2003)). La mesure de la turbidité permet d'évaluer la qualité de l'eau, car sa clarté et sa transparence sont des indicateurs de sa pureté. La turbidité est mesurée en quantifiant la lumière diffusée à angle droit par un faisceau lumineux traversant l'échantillon. Les résultats sont exprimés directement en unités de turbidité (UTN). Nous avons utilisé un appareil de type **Hanna Instruments "HI88703"** pour ces mesures. Les margines sont caractérisées par une couleur marron foncé (Figure I.12), et cette coloration a été observée visuellement.



Figure I.12: Turbidimètre Hanna "HI88703"

Tableau I.2: Classes de turbidité usuelles (NTU, néphélobimétrie turbidité unit).

NTU < 5	Eau claire
5 < NTU < 30	Eau légèrement trouble
NTU > 50	Eau trouble

B. Température et pH :

Le pH est étroitement lié à la concentration des ions hydrogène (H^+), et sa mesure doit être effectuée selon des procédures spécifiques. Le pH d'une solution est défini comme le logarithme décimal de l'activité des ions hydrogène dans la solution. Le pH de nos échantillons a été mesuré avec un pH-mètre de laboratoire "**Hanna, pH210**". L'appareil a été calibré à l'aide de deux solutions tampons pH 4,01 et pH 7. Les valeurs de la température sont lues directement sur l'écran du pH-mètre.



Figure I.13: Microprocesseur pH Mètre "Hanna pH 210"

Tableau I. 3 : Classification des eaux d'après leur pH

pH < 5	Acidité forte => présence d'acide minérale ou organique dans les eaux naturelles
pH = 7	pH neutre.
7 < pH < 8	Neutralité approchée => majorité des eaux de surface.
5.5 < pH < 8	Majorité des eaux souterraines.
pH = 8	Alcalinité forte, évaporation intense.

I.3.3 Conductivité et minéralisation

On a mesuré la conductivité à l'aide d'un conductimètre électrique de type LF 315. La conductivité est exprimée en siemens/cm (le sou multiple le plus employé et le micro siemens/cm).

La minéralisation est déduite de la formule suivante (Rodier, 1996).

$$\text{Minéralisation (mg/l)} = \text{Conductivité} \times K \quad (\text{avec } K \text{ coefficient de correction})$$

C. Spectrophotomètre :

L'absorbance des différents échantillons a été mesurée à partir de la phase claire (surnageant). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque Shimizu-2401, après l'étalonnage de la ligne de base avec de l'eau déminéralisée (Figure I.14).

L'absorbance est utilisée comme indicateur indirect pour estimer la coloration des margines.



Figure I.14: Spectrophotomètre UV-Visible

D. Agitateur magnétique

Le rôle de cet appareil est d'homogénéiser les solutions à préparer



Figure I.15: Agitateur magnétique

I.3.2.1. Détermination de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO5)

La demande biochimique en oxygène (DBO) représente un indicateur clé permettant de quantifier la quantité d'oxygène consommée lors de la dégradation des matières organiques biodégradables par l'action des micro-organismes. Ce paramètre est essentiel pour évaluer le niveau de pollution des effluents liquides tels que les margines.

Dans cette étude, la DBO sur cinq jours (DBO5) a été déterminée à l'aide de la méthode manométrique, qui repose sur la mesure de la variation de pression dans un système fermé, selon le principe du respiromètre de WARBURG. Ce dispositif permet de suivre la consommation d'oxygène liée à la respiration de la biomasse.

Les échantillons dilués ont été placés dans des flacons hermétiquement fermés, puis incubés dans un dispositif de mesure DBO de type **Oxitop BOX**, qui enregistre la quantité d'oxygène

consommée par les bactéries pendant une durée de cinq jours, à une température constante de 20 °C et à l'obscurité totale.

- **Principe de la méthode manométrique**

Une quantité d'eau est versée dans une bouteille d'incubation de 510 ml, fermée avec un bouchon muni d'un capteur de pression (Oxitop). Le volume choisi est fonction de la gamme de mesures souhaitée. L'appareil de mesure, de type Ox Direct (BSB BOD), est placé dans un réfrigérateur maintenu à 20 °C. On suit ensuite, en fonction du temps, soit tous les jours pendant 5 jours pour la DBO₅, la consommation d'oxygène, qui se traduit par une diminution de la pression d'air. L'oxydation des matières organiques provoque la formation de CO₂ qui sera piégé par une solution de l'hydroxyde de potassium (KOH) qui se trouve dans le joint caoutchouc du flacon. Ainsi il se développe une dépression dans la bouteille.

L'ajout de l'inhibiteur de nitrification (ATH : allyle 2 thio-urée) permet de freiner la nitrification, car l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites en nitrates absorbe également de l'oxygène. Cette amine joue un rôle d'inhibiteur.

❖ **Mode opératoire**

- Évaluer la plage de mesure de l'échantillon à analyser et choisir le volume d'échantillon
- Selon le tableau ci-dessous (**Tableau I.4**)
- Mesurer exactement le volume d'échantillon à l'aide du ballon de débordement et le
- Verser dans un flacon DBO (éventuellement utiliser un entonnoir)
- Introduire un barreau d'agitation dans le flacon DBO
- Ajouter les gouttes nécessaires d'ATH (tableau ci-après) dans le flacon
- Visser la sonde DBO sur le flacon
- Poser l'échantillon sur le support à flacons
- Mettre l'appareil en marche en appuyant sur la touche ON/OFF
- Incuber l'échantillon à 20 °C.
- Relever les valeurs après 5 jours.

Tableau I.4 : Volume d'échantillon en fonction de la gamme de la DBO₅

Gamme de la DBO ₅ (mgO ₂ /L)	Volume de l'échantillon(mL)	DosageATH
0 - 40	428	10 gouttes
0 - 80	360	10 gouttes
0 – 200	244	5 gouttes
0 – 400	157	5 gouttes

0 – 800	94	3 gouttes
0 – 2000	56	3 gouttes
0 – 4000	21,7	1 goutte



Photo I.16: DBO-mètreOxiDirect

I.3.4 Mesure des matières en suspensions (MES)

Afin de mesurer la concentration des matières en suspension (MES), on filtre un volume de 20 ml (soit 0,02 l) de l'échantillon à l'aide d'un filtre de porosité 0,45 µm. Le filtre est ensuite placé dans une coupelle, puis séché dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures.

La concentration des matières en suspension s'exprime en milligrammes par litre (mg/l). par l'équation suivante :

$$\text{MES (g/l)} = (\text{M}_2 - \text{M}_1) / V$$

Avec :

M₁ : la masse de l'ensemble de la coupelle et du filtre propre (en g)

M₂ : correspond à la masse de la coupelle du filtre et des matières en suspension après séchage. Les filtres et les coupelles sont placés à l'étuve 24 h avant leur utilisation de sorte que le poids M₁ corresponde bien au poids sec.

V : le volume de l'échantillon à analyser V=20ml

I.3.2.3 Les équipements utilisés :

L'équipement utilisé pour mesurer les matières en suspension (MES) est répertorié dans le tableau suivant : **Tableau I.5 : Tableau des équipements utilisés**

Matériels utilisés :	Bécher – erlenmeyer – entonnoir – éprouvette gradué – pipette – pissette – barreau magnétique – agitateur – Pince à dissection – Seringue
-----------------------------	---

I.4.Description des essais de la coagulation-floculation

I.4.1. Coagulants et adjuvants testés

I.4.1.1 Coagulants testés

Deux sels de coagulants commerciaux qui seront utilisés dans notre étude :

- ❖ Le sulfate d'aluminium hexadécahydraté de formule chimique : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, masse molaire égale à 630.40 g/mole, pureté 95 % et pH 3.0–4.
- ❖ Le chlorure ferrique non hydraté de formule chimique : FeCl_3 , masse molaire égale à 162.20 g/mol et 97% de pureté.

I.4.1.2 Adjuvants de la Coagulation testé (floculant testé)

Les adjuvants de floculation, souvent appelés floculants, Ils sont appelés aussi aide de la coagulation sont des produits chimiques ajoutés à l'eau pour améliorer le processus de floculation, qui suit la coagulation. Ces produits facilitent l'agrégation des particules en suspension en formant des floes plus gros et plus résistants, ce qui facilite leur séparation par décantation ou filtration. . Dans notre étude nous avons testés deux types d'adjuvants :

Le premier adjuvant, c'est le charbon actif en poudre (CAP), un produit commercial produit par le laboratoire chimique Riedel de Haen de France. Le charbon actif en poudre (CAP) est un agent d'adsorption utilisé en traitement des les eaux usées et les eaux potables et des gaz, Le CAP est utilisé notamment pour élimination les micropolluants organiques dans les eaux usées et les eaux potables. Il se présente sous forme de particules très fines (entre 10 et 50 μm) et est souvent utilisé en combinaison avec d'autres procédés de traitement, comme la floculation et la décantation.

Le deuxième adjuvant, c'est un floculant Le nom chemifloc AH 20P Polyélectrolyte comprend une gamme complète de floculant synthétique de différents poids moléculaires et fonctionnalité ionique, et qui sont appropriés pour la séparation solide/liquide dans un ample spectre de procès chimiques et traitements des eaux urbaines et industrielles. Hauts niveaux d'efficacité sont obtenus pour la décantation de solides en suspension.

➤ Réactifs utilisés pour l'ajustement du pH :

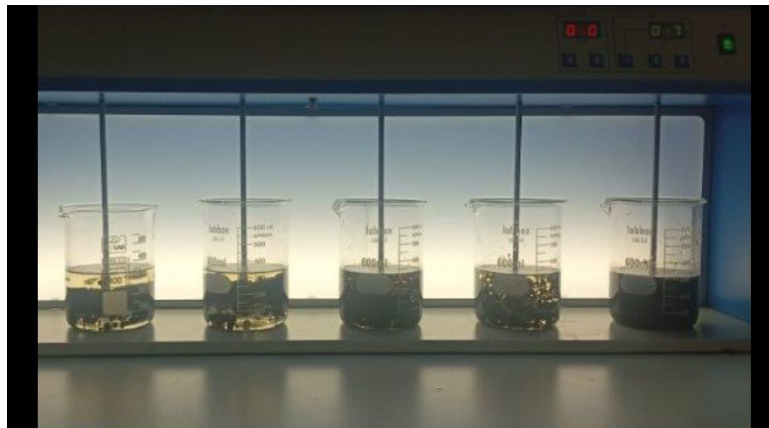
- ❖ Hydroxyde de sodium NaOH
- ❖ Acide Hydrochlorique HCl

I.4.2 Description des tests de la coagulation-floculation :

I.4.2.1 Procédure expérimentale :

Pour d'atteindre notre objet d'étude par tester la performance du procédé du coagulation-floculation CF pour l'élimination des margines, nous avons effectué des séries d'essais de Jar test en laboratoire. Les essais de Jar- Test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198)

Le Jar Test est un appareil couramment utilisé pour les essais de coagulation-floculation. Il est composé de 6 postes à vitesse de rotation individuelle variant de 0 à 250 tr/min, un régulateur de vitesse (vitesse réglable) et une minuterie (**Photo I.17**) Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béchers remplis chacun de 500 ml de la phase liquide des margines diluer aux 1/100. Les vases de floculation utilisés sont des béchers de forme haute de 95 mm de diamètre utile et d'une capacité de 1 L. Les agitateurs sont des pales rectangulaires de 2 x 5,5 cm et placées à 4 cm du fond du bécher.



(Photo I.17): Appareil du Jar test

I.5. Préparation des solutions

I.5.1. Dose du coagulant (Sulfate d'aluminium ⁽¹⁾ et Chlorure ferrique ⁽²⁾)

Nous avons utilisé les réactifs Sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Chlorure ferrique (FeCl_3) comme coagulant et le charbon actif en poudre (CAP) et le polymère nommé le Chemifloc comme flocculant pour les essais de coagulation-floculation.

Une solution mère est périodiquement préparée par dissolution de 20 g de ces réactifs de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), et de Chlorure ferrique (FeCl_3) dans 1 litre d'eau distillée. Cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

$$C_m * V_m = C_f * V_f \longleftrightarrow V_m = (C_f * V_f) / C_m$$

Avec :

C_m : concentration de la solution mère (mg/L), V_m : volume à prélever de la solution mère (ml)

C_f : concentration de la solution fille (mg/L), V_f : volume de la fiole où on va mettre le volume prélevé (V_m) ou le volume de la solution à traiter (ml).

⁽¹⁾ *Sulfate d'aluminium*: $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$,

⁽²⁾ *Chlorure ferrique* : $FeCl_3, 6 H_2O$

Exemple :

Solution mère (Coagulant) : $C_m = 20 \text{ g/l} = 20000 \text{ mg/l}$ (eau distillée)

C (SA) mg/L	100	200	300	400	500	600
V (SA) ml	2.5	5	7.5	10	12.5	15

Différents paramètres ont été étudiés, à savoir (i) l'optimisation de la dose de coagulant. Dans ce test, les doses varient de 0,2 à 3 g/L de sulfate d'aluminium ainsi que, le chlorure ferrique. (ii) Effet du pH, le pH a été ajusté avec de l'acide chlorhydrique (HCl, 1 M) ou avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH, 4 M) afin d'obtenir des valeurs comprises entre pH 2 et 12. (I) Les mêmes conditions d'agitation ont été maintenues pendant la combinaison du processus coagulant-Adjuvant. Dans ce test, différentes doses ont été introduites pendant l'agitation lente.

Le pourcentage de réduction des paramètres X testés a été évalué par le rendement (R%), qui s'exprime comme suit :

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

X : Turbidité, DBO_5 , conductivité, Absorbance ; C_i est la concentration initiale de X dans les margines et C_f : concentration finale de X dans les margines traitées.

1.5.2. Dose de l'aide coagulant / flocculant :

Pour le CAP des posées croissantes ont été testées de 0,2 g .

Pour le flocculant Chemifloc : Une solution mère de flocculant (anionique) de chemifloc de 5 g/L est préparée périodiquement par dissolution du chemifloc dans de l'eau distillée. Les concentrations étudiées sont 5, 10, 20, 50, 100 et 150 mg/L.

Par ailleurs, il est important de signaler que les concentrations du CAP variées de 0.2 à 3 g/L, tandis que pour le polymère flocculant (anionique) de 0.02 à 0.2 g/L

I.6 Conclusion :

Dans ce present chapitre, nous avons exposé les principales procédés expérimentales et les étapes suivies au cours notre travail d'étude pour objet de tester la performance du procédé de la coagulation- floculation sur la diminution des margines. Dans ce cas, nous avons débuté par une description des systèmes d'extraction des margines, suivie par une description des étapes principales de l'extraction de l'huile d'olive.

Une description des points de prélèvement des échantillons de margine a été également présentée, les différentes méthodes d'analyses physico chimiques adoptés pour la phase liquide des margines. Dans ce contexte deux échantillons distinctes ont été choisies. L'une prélevé d'une unité traditionnelle (compagne oléiculture d'olive 2023) et la deuxième d'une unité moderne (compagne oléiculture d'olive2024).

Une description de l'essai de Jar-Test a été également présentée. Cette description a été accompagné par coagulants testés (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique), leurs principales caractéristiques et les différents paramètres réactionnels que nous allons tester au cours de notre étude. De plus, une présentation des aides coagulants testés (Le charbon actif en poudre et le polymère chemifloc) a également été fournie.

Références Bibliographiques :

[1] <https://madrassatii.com>

[2] "أ ب ت ث" طريقة استخراج زيت الزيتون بالمعاصر القديمة

، اطلع عليه بتاريخ 2018/8/30. بتصرف sites.google.com

[3] <https://sl.bing.net/b1HyKrfqQFM>

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

II.1 Introduction

Dans ce présent chapitre, notre travail a été consacré à l'évaluation la performance /l'efficacité d'un procédé physico-chimique utilisée couramment au traitement des eaux usées et potables, et dont est nommé le système de coagulation et floculation (C-F), cette technique nous avons appliqué pour réduire la charge polluante de l'effluent liquide agroalimentaire nommé le margines (eau de végétation) résultant de l'extraction de l'huile d'olive. En utilisant deux coagulants (Sulfate d'aluminium) et Chlorure ferrique) seul ou bien combiner avec un adjuvant (CHEMIFLOC et le CAP) sur deux types d'échantillons des margines l'une prélevé d'une huilerie traditionnel ancienne (compagne oléiculture de 2023) et l'autre prélevé à partir d'une huilerie moderne (compagne oléiculture de 2024).

Pour aboutir à notre objectif, certaines paramètres réactionnels sont étudiés à savoir :

- L'effet de la vitesse et le temps d'agitation, le temps de décantation.
- L'effet de type du coagulant, ainsi l'effet de la variation de la dose du coagulant sulfate d'aluminium et chlorure ferrique, en vue de déterminer la dose optimale du coagulant.
- L'effet de la variation du pH initiale pour déduire le pH du traitement optimal, dans cet essai nous avons varié le pH du 2 à 12.
- L'effet de la variation des adjuvants de la coagulation-floculation, l'étude de ce paramètre est réalisée par utilisation de deux adjuvants ; le charbon actif en poudre (CAP), et un floculant (polymère anionique nommé le chemifloc).
- Le dernier paramètre est la variation de la teneur initiale des margines. Dans cet essai, nous avons effectué des dilutions des margines brutes.

Il est important de signaler que l'ensemble de nos essais de Jar-Test sont accompagnés par une décantation allant de 10 à 60 minutes.

II .2. Effet du temps et la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation et le temps sont des grandeurs essentielles dans le processus de coagulation - floculation. En effet la coagulation nécessite une vitesse d'agitation rapide afin de déstabiliser les substances en suspension par l'addition d'un réactif chimique (le coagulant), le coagulant et les particules se rencontrent et se neutralisent pour assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes [1]

La floculation nécessite une vitesse relativement lente dans le but de favoriser la mise en contact et la rencontre des particules contigües et éviter de briser les floccs formés [1]. On

cherche au final d'obtenir une eau plus lumineuse et à obtenir des floes volumineux pour faciliter leur décantation ultérieurement.

II. 2.1 Cas de la coagulation

Les vitesses étudiées sont 150, 200 et 250 tr/min. Les temps d'agitation sont 2 et 3 min. Pour chaque vitesse on varie la durée d'agitation. La solution des margines est diluée a1/100, et la dose du coagulant de SA est fixée à 20mg/L. Après chaque temps d'agitation rapide, on réduit la vitesse à 60 tr/min pendant 30 min d'agitation. Après ce temps, l'appareil s'éteint, on lève les outils d'agitation et on laisse décanter pendant 60 min. Chaque 10 min, un échantillon de 50 ml de surnageant est prélevé avec une pipette dans chaque bécher, sans perturbation du liquide pour l'analyse. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (II 1)

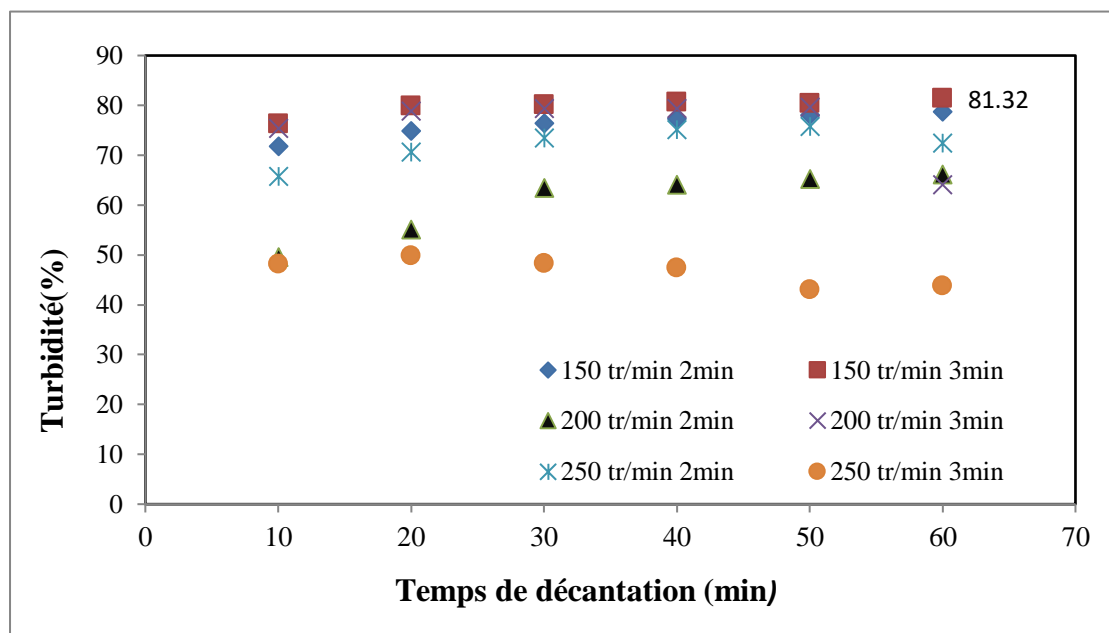


Figure (II.1) : Variation du taux de turbidité en fonction du temps et de la vitesse d'agitation (Coagulation), coagulant SA : $C_i (Al_2(SO_4)_3) = 200 \text{ mg/L}$

D'après la **figure (II.1)** on voit que le taux d'élimination de la turbidité augmente avec le temps de décantation. Le taux maximal à atteindre à de **81.32 %** a été enregistrée pour une agitation de 150 tr / min pendant 3 minutes. Cette vitesse est considérée comme la vitesse optimale de la coagulation a une concentration de coagulant de SA ($Al_2(SO_4)_3$) = 200 mg/l.

III.2.2. Cas de la floculation

En fixant la vitesse de la coagulation à 150 tr/min durant 3 min d'agitation, et pour le même solution (margine diluée a 1/100) et de coagulant, on fixe l'agitateur mécanique à la vitesse voulue (30, 40 et 60 tr/min). Pour chaque vitesse, on varie le temps d'agitation lente (17, 20 et

30 min). Juste après la pause de l'appareil et la levée des hélices d'agitation (Pales rectangulaires) on laisse se décante pendant une heure (60 min).

Chaque 10 min, un échantillon de 50 ml de surnageant (l'eau claire) est prélevé avec une pipette à partir de chaque b cher avec prudence et sans perturbation du liquide, et en mesurer la turbidité, et on calcule le rendement d'élimination. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (II.2).

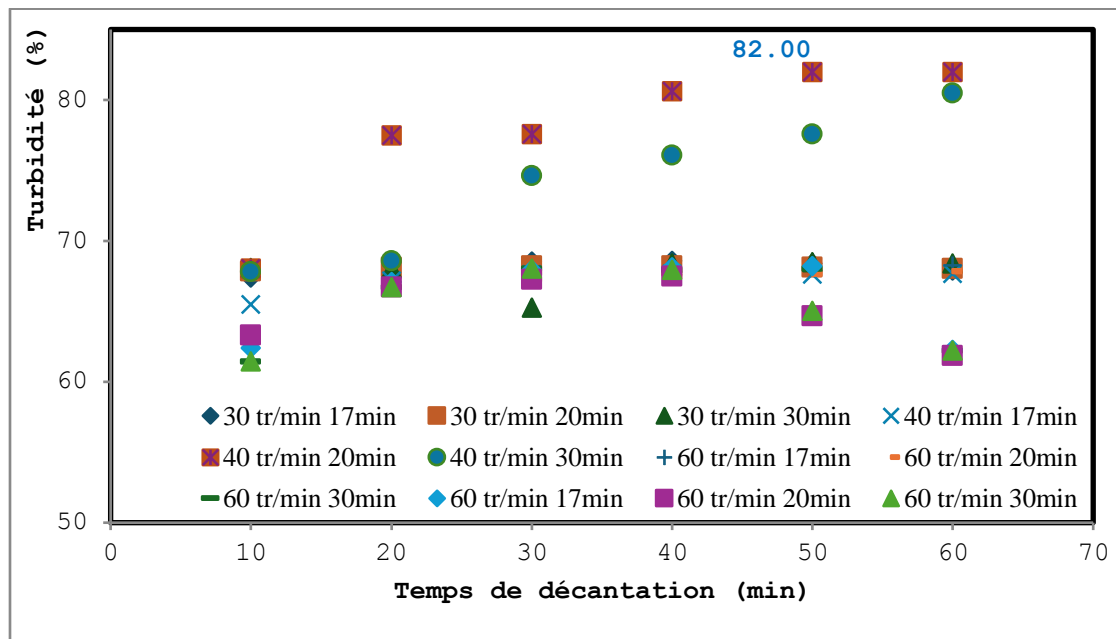


Figure (II.2) : Effet du temps et de la vitesse d'agitation sur la turbidité
(Floculation), coagulant SA : $C_i(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 200 \text{ mg/l}$,

Les résultats obtenus (**Figure II.2**) montrent que pour une vitesse d'agitation lente de 40 tr/min pendant 20 min permettre d'obtenir le bon résultat (qui correspond le taux maximal qui à atteindre à de **(82%)**). Pour celui-ci on adopte pour une agitation lente de 40 tr/min pendant 20 min qui sera prise comme la vitesse de la floculation pour les prochaines expériences.

II.3. Effet de la dose du coagulant sulfate d'aluminium

II.3. 1- Cas du coagulant sulfate d'aluminium

A- En absence du flocculant

Tous les paramètres ont été maintenus constants ($v_{Coag.} = 150$ tr/min, Temps d'agitation rapide = 3 min, $v_{Floc} = 40$ tr/min, Temps d'agitation lente = 20 min), excepté la concentration du coagulant, et nous avons varié la concentration du coagulant sous forme de sulfate d'aluminium (SA) de 200 à 1000 mg/L. L'effet de la dose du sulfate d'aluminium est illustré dans la figure (II .3)

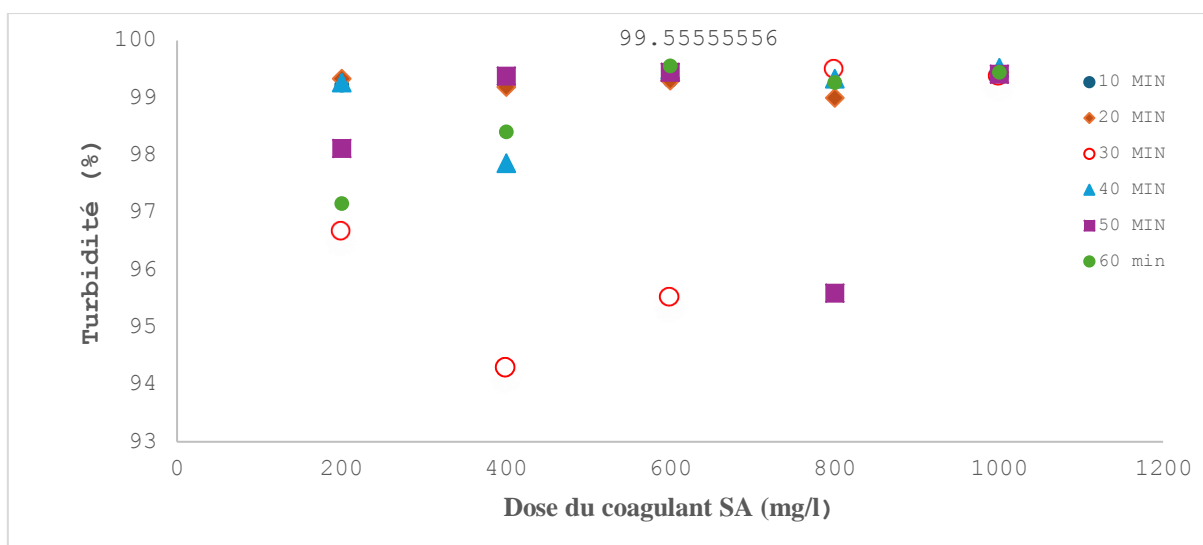


Figure (II .3): Évolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps et la dose du ($Al_2(SO_4)_3$), (pH initial= 6,20)

À partir de nos résultats (**Figure II.3**), On peut voir que le taux d'élimination de la turbidité augmente avec l'augmentation du dosage et du temps de décantation, De même, l'addition progressive du SA nous a permis d'enregistrer une augmentation de l'efficacité d'élimination de la turbidité jusqu'à un optimum. Puis, une diminution des rendements est remarquée, et que la dose de 600 mg/L de SA permet une meilleure élimination de la turbidité. (99.51%) après 10 min de décantation. Et que l'on considéré comme la dose optimale du coagulant du SA. Dans le même contexte. Le pH initial était de 05,11. Nous avons remarqué que l'ajout progressif du sulfate d'aluminium aux margines a été accompagnée par une faible diminution du pH final (pH varie entre 3,32 à 4.66).

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'ajout progressive du sulfate d'aluminium aux margines a provoqué une baisse considérable de pH (**Figure II.4**)

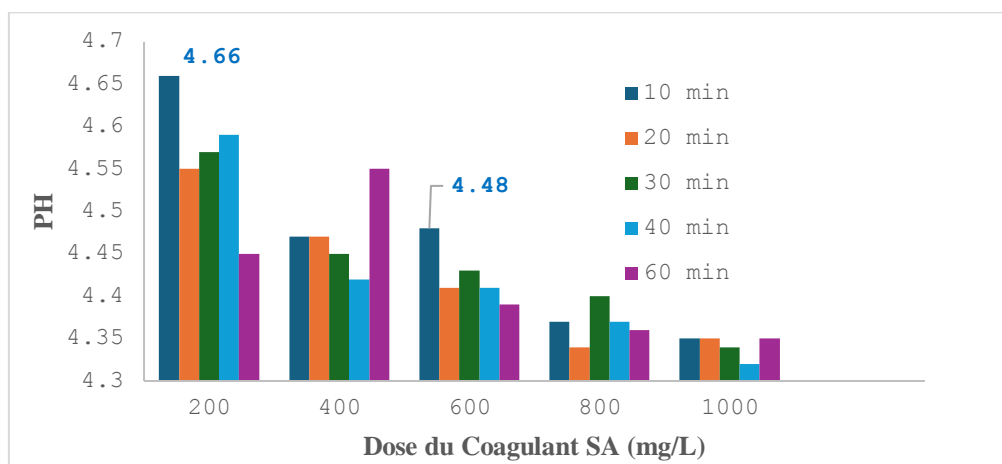


Figure (II.4): Suivi du pH en fonction du temps et en fonction de la dose de coagulant
(SA)(Al₂(SO₄)₃) pH_i= 6.20 Turb_{i0} =270 NTU

D'après les figures (II.3) et (II.4), pour les premières concentrations (100 – 600 mg/L) l'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante dans le domaine du pH obtenu (pH du 4,66 à 4,48) Ceci pleuvait s'explique par le phénomène de neutralisation de charge par les espèces cationiques de l'aluminium (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_3(OH)_4^{5+}$) (qui prédominants dans ce domaine du pH (Figure (II.5)).

Tandis que la diminution du taux d'abattement pourrait être due à l'inversion de la charge des colloïdes qui devient positive lorsqu'on augmente le dosage du coagulant, les particules seraient ainsi déstabilisées [22].

Il est important de noter que le temps de décantation a une influence sur l'abattement de la turbidité.

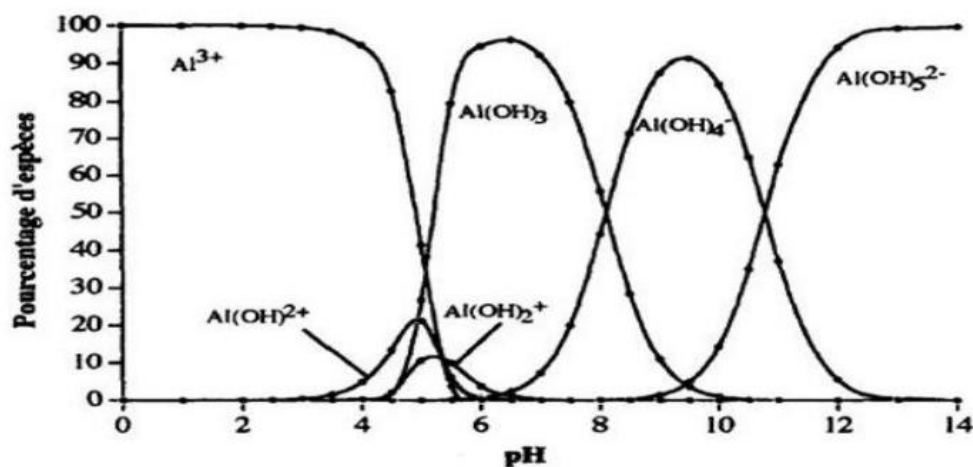


Figure (II. 5) : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH.
Concentration totale en Al³⁺ = 1,85 x10-6 mol /l (0,5 mg/l) (BLACK et WILLEMS, 1961).

II.4. Effet de la variation du pH initial sur l'élimination de la turbidité

A l'instar de toute la réaction chimique, l'efficacité du procédé de la coagulation-floculation dépend du pH initial de la solution étudiée. Il affecte à la fois le degré d'ionisation de la matière organique et minérale de l'eau et ainsi que les propriétés du coagulant, et par conséquent la quantité des polluants à éliminer. Puisqu'il est condition de la formation des précipités tels que, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et FeCl_3 [70,71].

II.4.1. En présence de sulfate d'alumine unique

D'autant que la variation du pH influe sur la coagulation - floculation, il est important d'étudier l'influence de ce paramètre sur nos échantillons. Pour cela une série d'expérience a été effectuée en fixant le dosage optimal du coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 600 mg/l, le pH initial a été varié de 2 à 12 en utilisant une solution de HCl (0.1 N) ou une solution de NaOH (2 N) (Fig. (II.6)). L'évolution de la variation de la turbidité de margine diluées en fonction du pH et du temps de décantation est représentée par la figure (Fig. II.6) et la figure (Fig. II.7).

Afin d'étudier l'effet de ce paramètre, le pH initial a été varié de 3.5 à 10.6 en utilisant une solution de HCl (0.1 N) ou une solution de NaOH (2 N) (Fig. II.6).

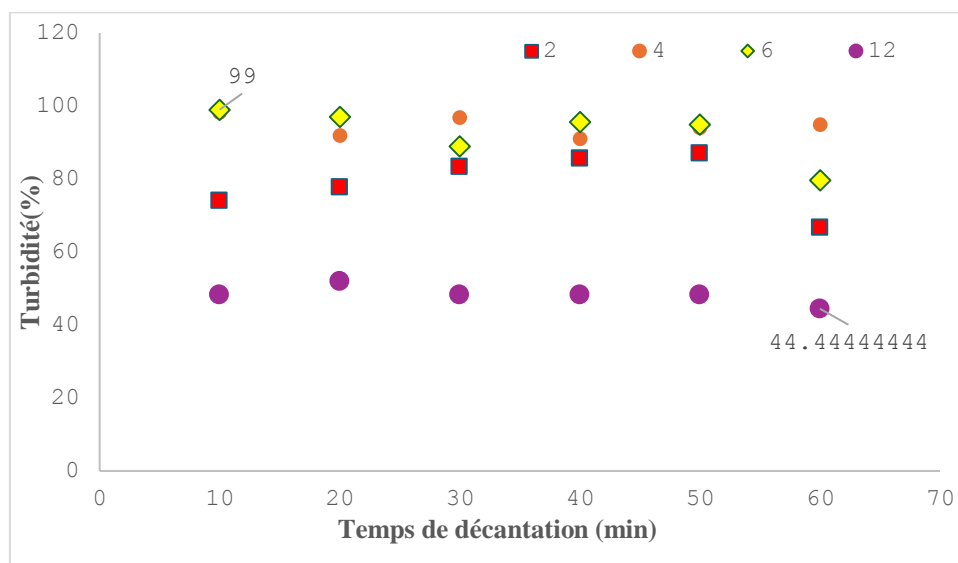


Figure (II.6-a) : Evolution du taux d'abattement de turbidité en fonction du temps et du pH
 $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 600\text{mg/l}$ $\text{Tur}_i = 270\text{ NTU}$

La figure (II.6) montre que le taux d'élimination de la turbidité dépasse 70 % pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 4, et 6 tandis qu'il ne dépasse pas 50 % pour les autres valeurs de pH (12). Le taux maximal d'élimination de la turbidité a été enregistré à pH = 6, avec une efficacité de 99 %, alors qu'un taux d'élimination faible a été observé à pH = 12, atteignant seulement 44,44 %

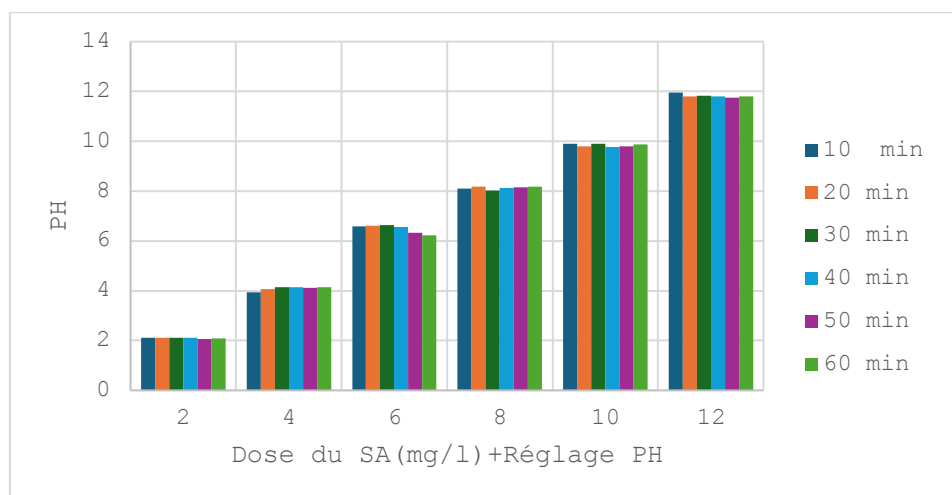


Figure (II.6-b): Evolution du pH au cours de la C-F en présence de SA en fonction du temps de décantation

II.5. Effet de la dose du floculant (Chemifloc) en présence de sulfate d'alumine

L'influence de la combinaison entre un coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et plusieurs floculant (adjuvant) dans des plusieurs cas montré et confirme son efficacité et permettre d'obtenus des bonnes résultats d'élimination notamment les polluants de type organiques contenant dans les eaux usées domestiques, agricoles même industrielles.

Dans notre cas nous avons tester une floculant nommé (Chemifloc) c'est un polymère poly-électrolyte anionique comprend une gamme complète de floculant synthétique de différents poids moléculaires et fonctionnalité anionique, et qui sont approprié pour la séparation solide/liquide dans un ample spectre de procès chimiques et traitements des eaux urbaines et industrielles. Hauts niveaux d'efficacité sont obtenus pour la décantation de solide en suspension industrielle, il a été gracieusement offrir par entreprise ENSP

Afin de voir l'effet de l'ajout du floculant (Chemifloc), dans ce contexte nous avons testé les concentrations suivantes : 200, 400, 600, 800, 1000 mg/L. L'influence de la combinaison entre le coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et adjuvant (Chemifloc) a été étudiée sur la même suspension des margines et sous les mêmes conditions d'agitation Tous les paramètres ont été maintenus constants ($v_{\text{Coag}} = 150$ tr/min, Temps d'agitation rapide = 3 min, $v_{\text{Floc}} = 40$ tr/min, Temps d'agitation lente = 20 min), avec une dose constante du coagulant (600 mg/l) l'ajout du floculant a été juste après la variation de vitesse d'agitation lente. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (II.7)

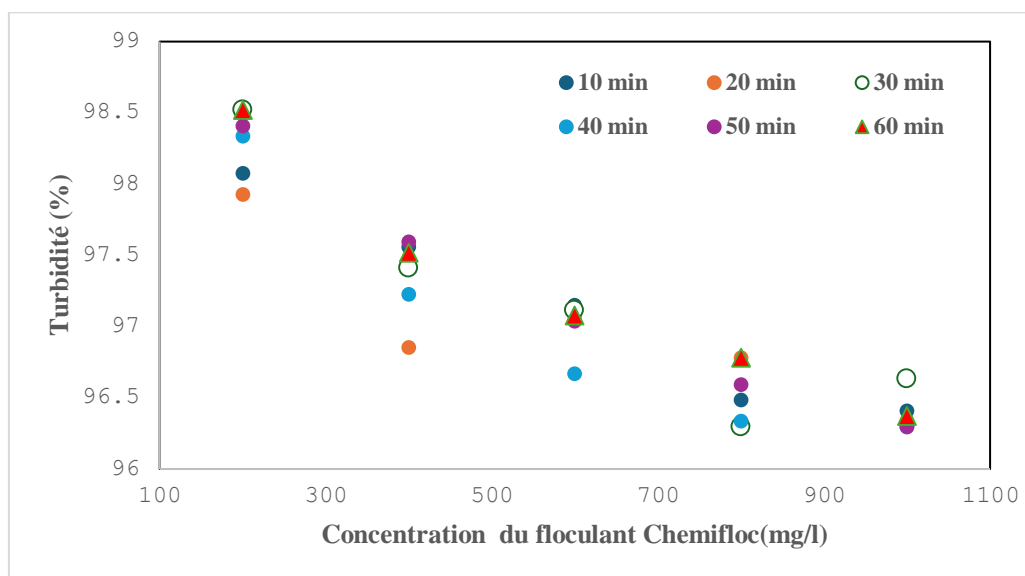


Figure (II.7) : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage du flocculant (mg/l) (C (SA) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 600 \text{ mg/L}$, pH initial = 6.20)

La figure (II.7) montre que le taux d'élimination de la turbidité diminue avec l'augmentation de la dose de flocculant (Chemifloc) et avec le temps de décantation. La même figure (II.7) montre que le maximum d'abattement de la turbidité (98.51 %) a été observé pour une concentration de 200 mg/l après 60 min de décantation.

C'est très important de dire que nous avons remarqué que l'ajout de l'adjuvant (Chemifloc) Ils nous donnent des floccs rigides et qui ont été décanté facilement dès qu'on arrête l'agitation [22] On constate que la combinaison sulfate d'aluminium avec adjuvant (Chemifloc) permettre d'améliorer le taux d'élimination de la turbidité

Le suivi du pH durant la procédure de coagulation-floculation nous révèle que l'ajout progressif de l'adjuvant (Chemifloc) aux margines diluées 100 fois a provoqué une baisse de pH considérable (de 4,88 à 3,84)

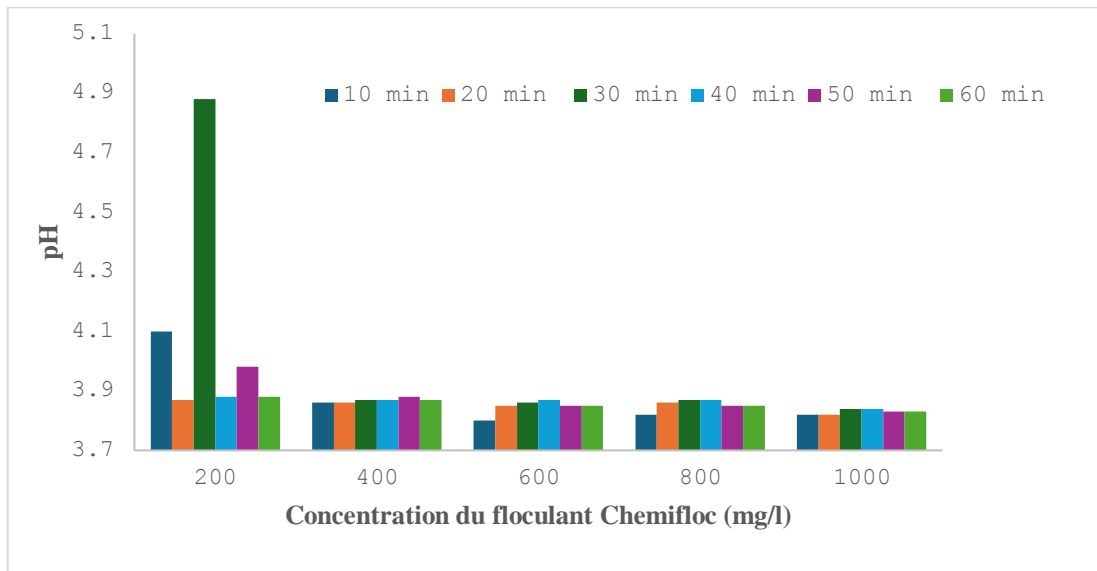


Figure (II.8) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de flocculant (C

(SA) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 600 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 6.20$

II.6. Effet de la dose du charbon actif en poudre (CAP) en présence de sulfate d'alumine

L'effet de la combinaison entre le coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et l'adjuvant de floculation le charbon actif en poudre (CAP) a été étudié sur la même suspension de margines et sous les mêmes conditions d'agitation, par l'ajout de doses croissantes de l'adjuvant (CAP) (0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 g/L), tout en maintenant la dose optimale du coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) fixée à 800 mg/L. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (II 17).

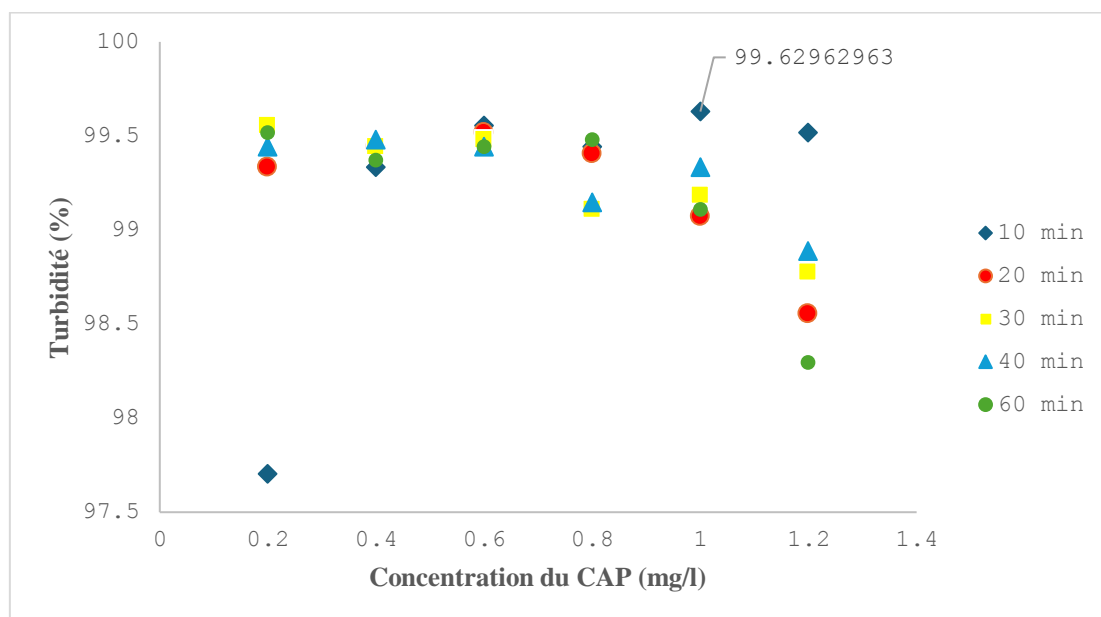


Figure (II.9) : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage du flocculant(mg/l) (C (SA) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 600 \text{ mg/L}$, $\text{pH initial} = 6.20$)

D'après la figure (II.9) on observe que la dose de 1.0 mg/l permet d'obtenir le taux

d'élimination maximale de la turbidité qui a atteint 99,63 %. De même, l'addition progressive du CAP nous a permis d'enregistrer une augmentation de l'efficacité d'élimination de la turbidité jusqu'à un optimum. Puis, une diminution des rendements est remarquée. L'augmentation des rendements d'élimination de la charge polluante des margines (Figure II.2) a été accompagnée par un faible accroissement du pH final (Figure II.10)

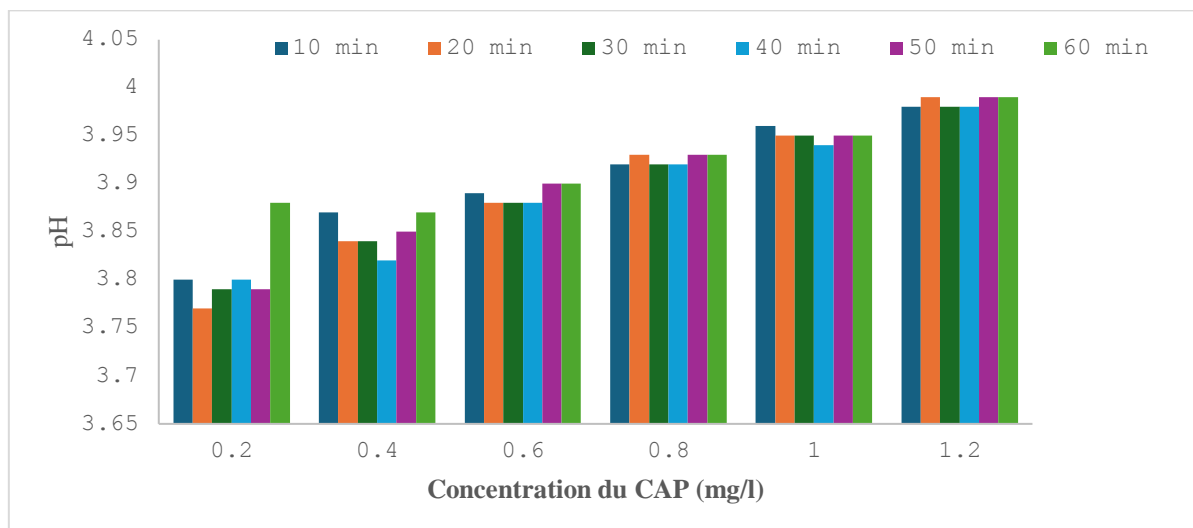


Figure (II.10) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de (CAP), $pH_i = 6.20$

II.7. Effet de la dose du coagulant ($Al_2(SO_4)_3$) avec le CAP sur l'absorbance

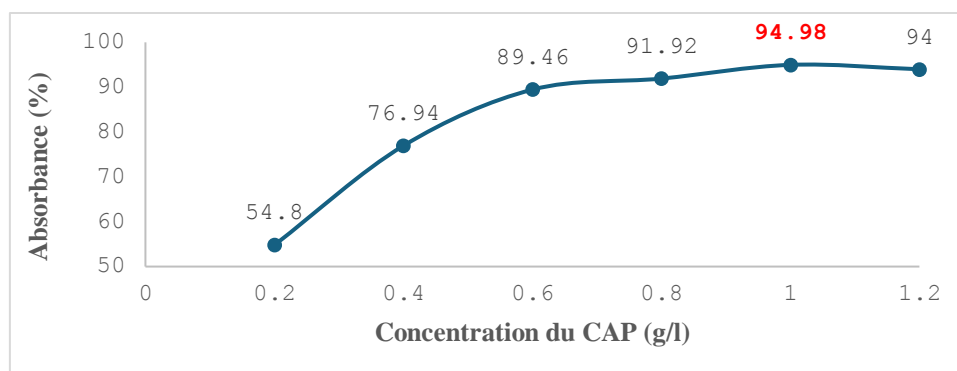


Figure (II.11) : Evolution de l'absorbance en fonction de dosage du (CAP)

$pH_i = 6.20$, l'absorbance initial = 5.00

Le **Figure (II.11)** montre que l'absorbance augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du CAP passant de 54,8 % qui correspond à une concentration de 0,2 g/l du CAP pour atteindre une valeur maximale de 94,98 % qui correspond à une concentration ou est égale à 1,0 g/L. Au-delà de cette concentration, l'absorbance se stabilise, ce qui indique une saturation ou un seuil maximal d'efficacité de l'adsorption.

Alors la concentration de 1,0 g/l de CAP peut être considéré comme la valeur optimale pour atteindre un meilleur résultat d'absorbance. Toute augmentation supplémentaire ne présente pas d'amélioration significative, ce qui souligne l'importance de déterminer la dose optimale afin d'éviter un gaspillage inutile.

II.8. Effet de la dose du coagulant du Chlorure ferrique (FeCl_3)

II.8.1 Optimisation du temps de décantation et le dosage du chlorure ferrique

En absence du flocculant

Dans le but d'étudier l'efficacité du deuxième coagulant qui élimine la pollution contenue dans la phase liquide du margines, en ayant d'une importance non moins importante que le sulfate d'aluminium. Il s'agit également du chlorure ferrique (FeCl_3) dans leur efficacité a été prouvé dans l'élimination d'une variété assez importante de composants organiques, minéraux des eaux résiduaires et solutions synthétiques.

Tous les paramètres ont été maintenus constants (vitesse d'agitation rapide $v_{\text{Coag}} = 150$ tr/min, Temps d'agitation rapide = 3 min, vitesse d'agitation lente $v_{\text{Floc}} = 40$ tr/min, Temps d'agitation lente = 20 min), nous avons étudié les concentrations suivantes :20, 60, 100,140 , 180, et 220 mg/l, et ajustement du pH. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (II.12)

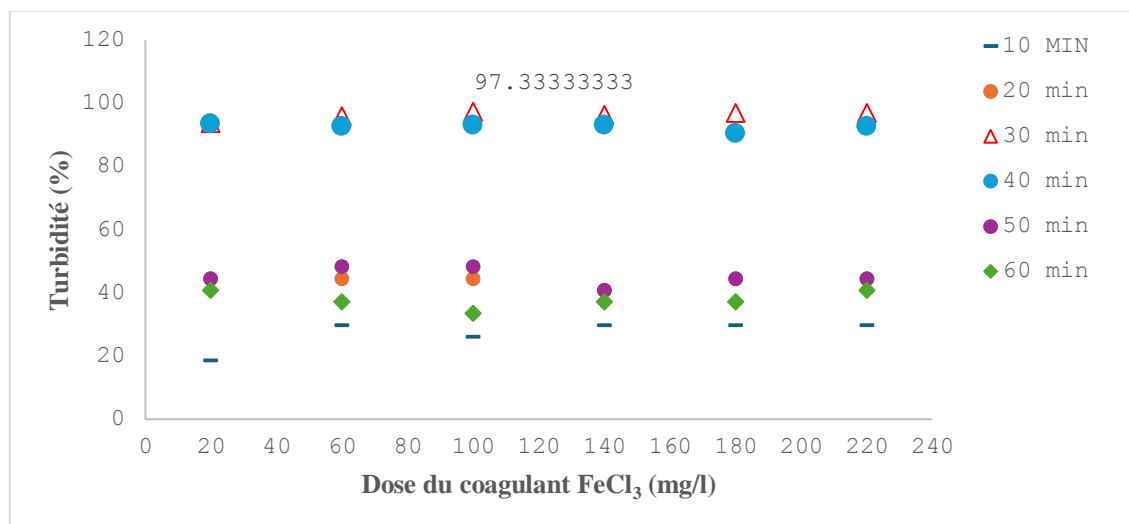


Figure (II.12): Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps et le dosage du coagulant (FeCl_3), $\text{pH} = 6.20$

D'après la figure (II 12), l'allure des courbes de la turbidité en fonction du temps et la dose du coagulant est analogue à celle obtenue pour le premier coagulant (SA). L'addition progressive du FeCl_3 a augmenté la capacité d'élimination de la turbidité jusqu'à un optimum. Puis, une diminution des rendements a été enregistré. Le maximum d'abattement (97.33%) correspondant à la plus faible valeur de la turbidité est enregistré à une dose de 100 mg/l de

FeCl_3 . De même. L'augmentation des rendements d'élimination de la charge polluante des margines a été accompagnée par une faible diminution du pH final (Figure II 13). Le pH initial était de 6.20, au traitement optimal, il est devenu entre ($3.4 \pm 0,1$ et $6 \pm 0,1$)

pH en fonction du temps et en fonction de la dose de coagulant

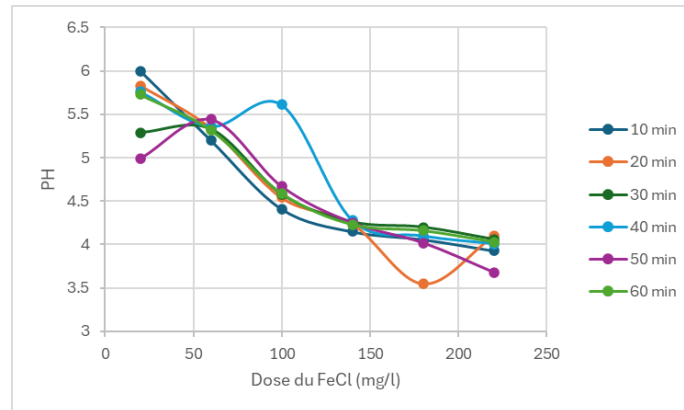


Figure (II.13) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de floculant ($\text{FeCl}_3 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 6.20$)

Le pH final est diminué progressivement avec l'augmentation de la dose FeCl_3 jusqu'à atteindre une dose de 240 mg/L avec un pH de 3,4

II.9. Effet de la dose du coagulant (FeCl_3) sur l'absorbance

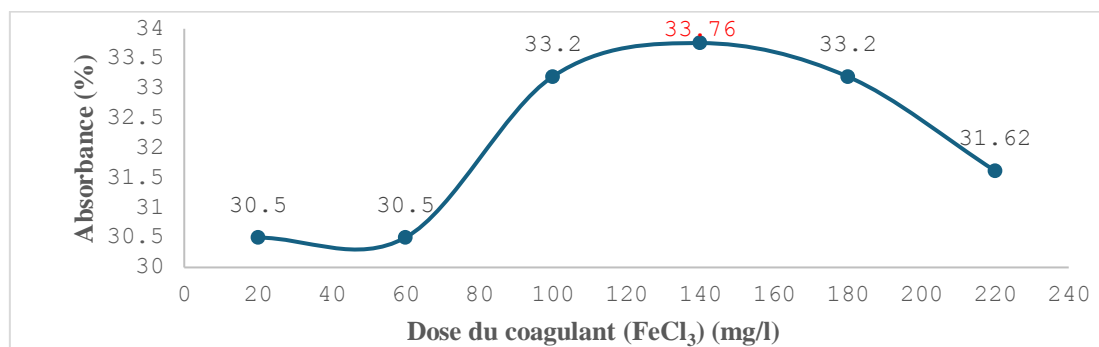


Figure (II.14) : Evolution de l'absorbance en fonction de dosage du (FeCl_3) $\text{pH}_i = 6.20$, l'absorbance initial = 5.00

Le graphique **Figure (II.14)** : illustre l'effet de la dose du coagulant FeCl_3 sur le taux d'absorbance. L'absorbance commence à 30,5 % pour des concentrations de 20 mg/L, puis augmente de manière significative pour atteindre un maximum de 33,76 % à 125 mg/L. Ensuite, elle diminue progressivement pour atteindre 31,62 % à 225 mg/L. Ce comportement indique qu'il existe une dose optimale (125 mg/L) assurant la meilleure performance de coagulation.

II.10 Effet de la variation du pH initial sur l'élimination de la turbidité

II.4.1. En présence de chlorure ferrique (FeCl_3) unique

Pour objet d'étudier l'effet de pH initial sur le procédé CF en utilisant d'un autre coagulant le chlorure ferrique FeCl_3 , le pH initial a été varié de 2 à 12 en utilisant une solution de HCl (0.1 N) ou une solution de NaOH (2 N). La figure (II 15) récapitule les résultats obtenus et présente l'évolution de la turbidité en fonction du pH.

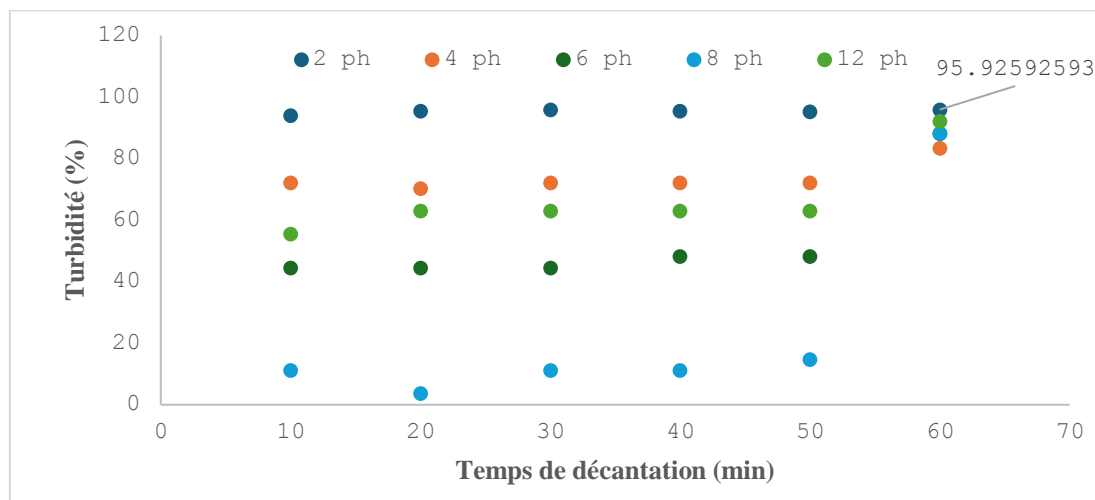


Figure (II 15) : Evolution du taux d'abattement de turbidité en fonction du temps et pH initial
(FeCl_3) = 100mg /L

La figure (II 15) montre que le taux d'élimination de la turbidité dépasse 90 % pour une valeur de pH égale à 2. Dans le même contexte, pour les autres valeurs de pH (à savoir pH = 4, 6, 8 et 12), le taux d'élimination de la turbidité ne dépasse pas 75 %. La meilleure performance d'élimination a été observée à pH = 2, avec un taux d'abattement de 95,55 %.

II.11 Effet de la dose du coagulant (FeCl_3) sur l'absorbance

Le graphique **Figure (II.16)** montre que l'absorbance maximale (28,76 %) du coagulant chlorure ferrique (FeCl_3) est correspond à un pH = 2, ce qui indique une grande efficacité de la coagulation en milieu acide. Par la suite, l'absorbance diminue et se stabilise entre 23,18 % et 23,64 % pour des valeurs de pH allant de 4 à 12, ce qui montre que l'efficacité du coagulant diminue après pH = 2, tout en restant relativement stable. Ainsi, la meilleure performance du coagulant FeCl_3 est observée en milieu acide

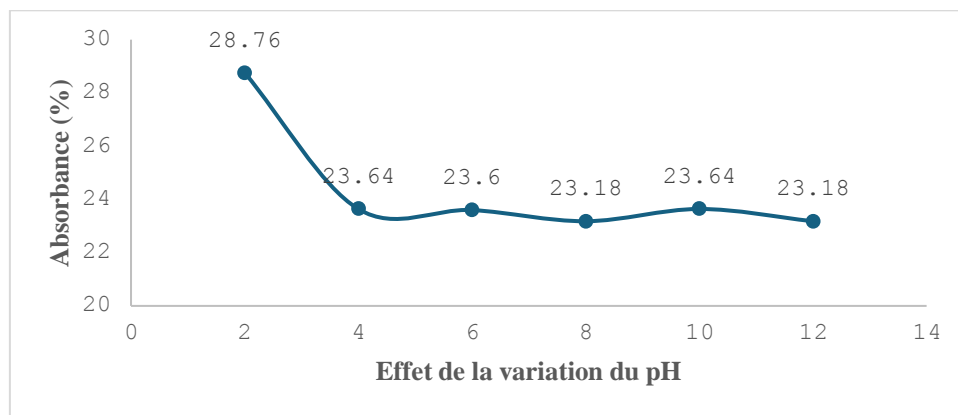


Figure (II.16) : Evolution de l'absorbance en fonction de dosage du (FeCl_3)

pH=6.20, l'absorbance initial = 5.00

II.12. Effet de la dose du flocculant (Chemifloc) en présence de chlorure ferrique (FeCl_3)

Cas combinaison entre le coagulant (FeCl_3) et adjuvant (Chemifloc)

L'influence de la combinaison entre le coagulant (FeCl_3) et du flocculant (Chemifloc) a été étudiée sur la même suspension des margines et sous les mêmes conditions d'agitation par l'ajout des doses croissantes d'adjuvant (Chemifloc) (de 200 .400.600.800.1000 mg/l) avec fixation du dosage optimal (FeCl_3) 100 mg/L. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (II 17)

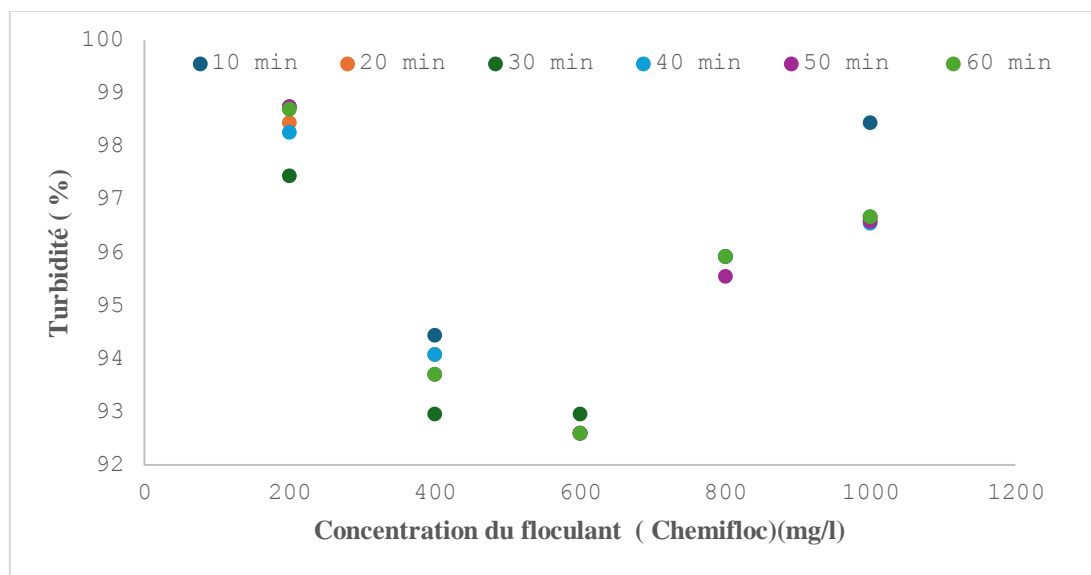


Figure II.17 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage

Chemifloc (FeCl_3) = 100mg /l, pH initial = 6.20.

Les résultats de l'étude de la coagulation-floculation avec FeCl_3 et Chemifloc ont montré une efficacité élevée dans l'élimination de la turbidité des margines, notamment à faible

concentration de l'adjuvant (200 mg/L), où le taux d'élimination a dépassé 97 %. Cependant, une augmentation de la concentration a entraîné une baisse d'efficacité, indiquant qu'il existe une dose optimale à ne pas dépasser. Le temps de contact a eu peu d'effet, car les réactions se produisent rapidement.

Le chemifloc a également permis la formation de floccs denses et facilement décantables. Le processus a été accompagné d'une légère baisse du pH, ce qui renforce la stabilité du système chimique utilisé.

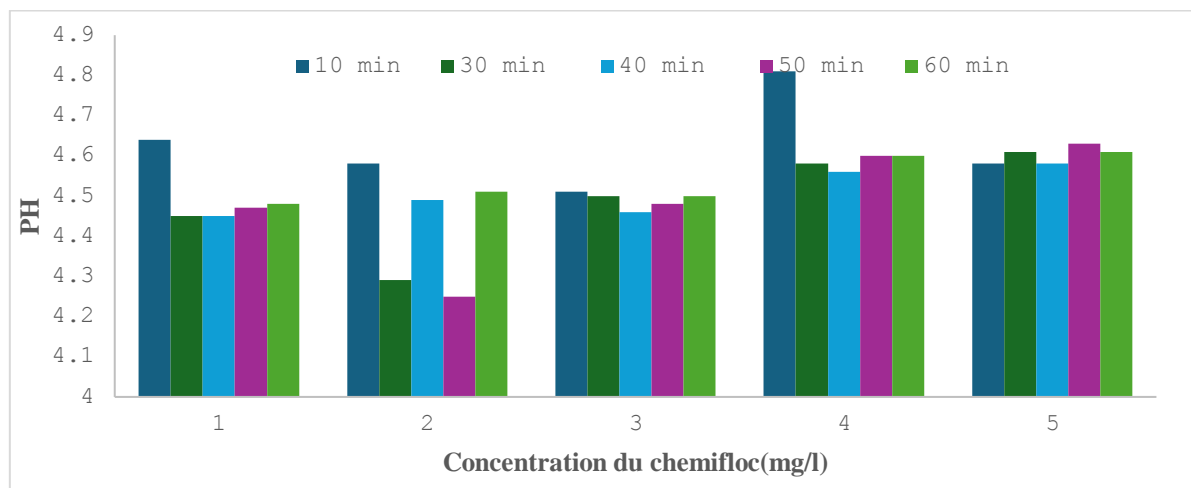


Figure (II.18) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de flocculant

$$\text{FeCl}_3 = 100 \text{ mg/L}, \text{pHi} = 6.20$$

Le suivi du pH durant la procédure de coagulation-floculation nous révèle que l'ajout progressif de l'adjuvant (Chemifloc) aux margines diluées 100 fois a provoqué une baisse de pH considérable (de 4,95 à 4.25)

II.6. Effet de la dose du charbon actif en poudre (CAP) en présence de chlorure ferrique.

Cas combinaison entre le coagulant (FeCl_3) et adjuvant le CAP

L'effet de la combinaison entre le coagulant (FeCl_3) et l'adjuvant de floculation (CAP) a été étudié sur la même suspension de margines et sous les mêmes conditions d'agitation, et par l'ajout de doses croissantes de l'adjuvant (CAP) (0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 g/L), tout en maintenant la dose optimale de FeCl_3 fixée à 100 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (II.18)

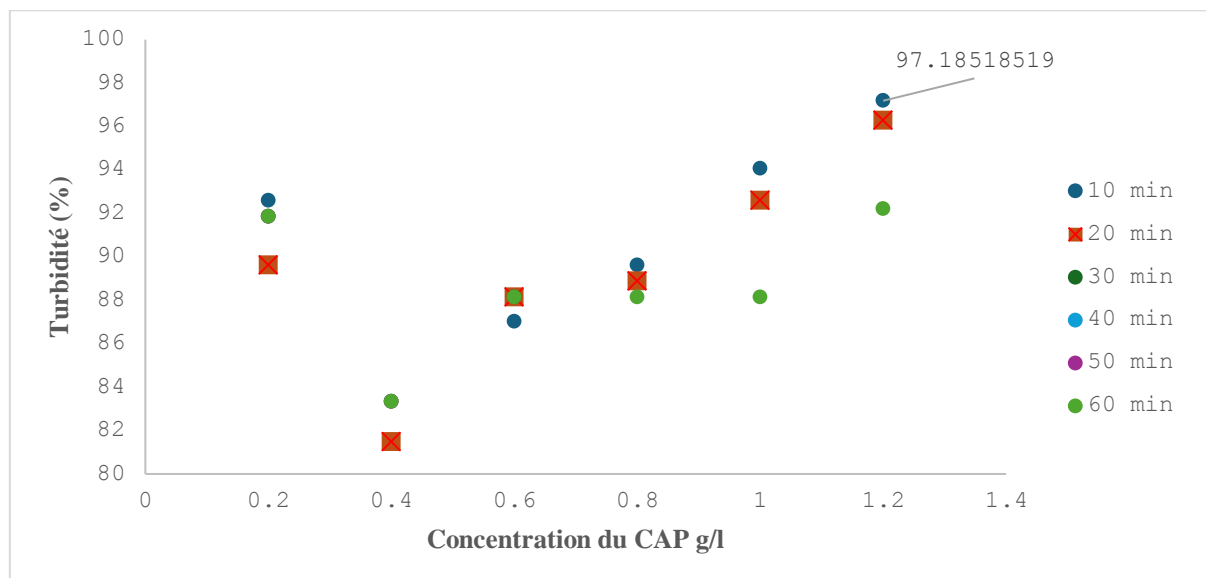


Figure (II.19): Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage du flocculant(mg/l) ($\text{FeCl}_3=100 \text{ mg/L}$, pH initial = 6.20)

Pour le CAP **combiner avec le coagulant (FeCl_3)** les résultats obtenus ont montré une diminution dans les rendements d'élimination de turbidité avec augmentent progressivement des doses de CAP. Puis une augmentation est observée. Selon les résultats obtenus la meilleure élimination de la turbidité a été obtenue à une concentration de CAP qui est égale à 1,2g/l , et qui atteint 97,18 %.

Dans le même contexte l'accroissement de la concentration du CAP s'accompagne par une augmentation du pH finale du solution **Figure (II.20).**

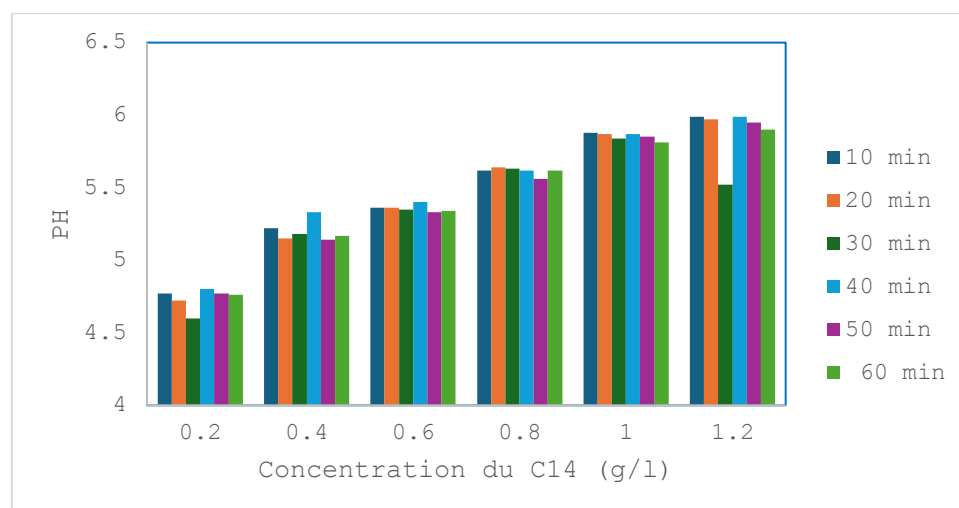


Figure (II.20) : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de flocculant

$\text{FeCl}_3 = 100 \text{ mg/L}$, pH_i = 6.20

I.7 Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre est de tester les performances du procédé de la coagulation floculation par le sulfate d'aluminium et Chlorure ferrique) seul ou bien combiner avec un adjuvant (Chemifloc ou bien le CAP) dans l'élimination de certains paramètres caractéristiques de la margine (un échantillon des margines prélever d'une huilerie traditionnel ancienne (compagne oléiculture de 2023). Il s'agit également de la turbidité. Différents paramètres ont été pris en considération à savoir l'effet de la dose du coagulant, l'effet du pH, et la variation de la teneur initiale est réalisé par dilution des échantillons des margines, l'effet de la dose d'aide coagulant utilisées comme des adjuvants à savoir le charbon actif en poudre (CAP) et un adjuvant poly électrolyte anionique (polymère anionique) nommé le Chemifloc.

Concernant l'utilisation du le sulfate d'aluminium comme coagulant : Après dilution des margines au 1/100, nos résultats ont bien marqué que le traitement par l'utilisation du SA a réduit la charge polluante des eaux de margines pour la turbidité est dépassé plus de 80%. La dose optimale du coagulant du SA est égale à 0,6 mg/l. Le pH du traitement optimal est dans la gamme entre (4 et 5). L'utilisation du Chemifloc comme adjuvant de CF a conduit à une amélioration remarquable dans les rendements d'élimination qui dépasse les 90 % pour la turbidité.

D'autre part l'utilisation du charbon actif en poudre comme adjuvant de CF a conduit à une amélioration remarquable dans les rendements d'élimination qui dépasse aussi les 90 % pour la turbidité.

Concernant l'utilisation du Chlorure ferrique comme coagulant : Après dilution des margines au 1/100, nos résultats ont bien marqué que le traitement par l'utilisation du **Chlorure ferrique ($FeCl_3$)** permet de réduire la charge polluante des eaux de margines notamment la turbidité qui est dépassé plus de 80%. La dose optimale du coagulant du Chlorure ferrique ($FeCl_3$) est égale à 100 mg/l. Le pH du traitement optimal est dans la gamme entre (5 et 6).

Dans le même contexte : d'une par l'utilisation du Chemifloc comme adjuvant de CF a conduit à une amélioration remarquable dans les rendements d'élimination de la turbidité qui dépasse les 90 %. Et d'autre part l'utilisation du charbon actif en poudre CAP comme adjuvant de CF a conduit à une amélioration dans les rendements d'élimination de la turbidité qui dépasse aussi les 90 % notamment pour les fortes concentrations du CAP. Cependant pour les faibles concentrations du CAP certaines flottement ont été remarquées.

Références Bibliographiques :

[1] **Raymond Desjardins**, traitement des eaux, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, 317 pages, 1997.

Conclusion générale :

Les eaux de grignon issues de l'extraction de l'huile d'olive, connues sous le nom de "margines", sont des effluents liquides résiduels. Elles se caractérisent par une couleur brune, une odeur désagréable, une nature acide et une charge polluante élevée. Leur composition chimique est très variable ; elles contiennent des matières grasses, des substances azotées et minérales, avec une prédominance de composés organiques polyphénoliques. La qualité et la quantité de ces eaux sont influencées par plusieurs facteurs, notamment la méthode d'extraction de l'huile, la variété d'olive, la saison de récolte, le degré de maturité des fruits et les conditions climatiques.

En raison de leurs caractéristiques physiques et chimiques, ces eaux représentent un danger environnemental majeur, notamment le colmatage des sols, en raison de leur forte teneur en matières organiques, particulièrement les composés polyphénoliques tels que les substances humiques (acides humiques, acides fulviques, tanins...), les sels minéraux et les éléments métalliques toxiques pour les plantes et antimicrobiens. Malheureusement, ces déchets sont souvent déversés directement dans les réseaux d'égouts, stockés dans des fosses ou répandus sur les terres agricoles sans traitement ni contrôle, ce qui entraîne inévitablement une pollution du système eau-sol-plante.

Pour faire face ou atténuer cette pollution causée par les margines, plusieurs techniques ont été développées : physiques, physico-chimiques, d'oxydation avancée, et biologiques. Toutefois, certaines de ces techniques montrent des limites d'efficacité et ne permettent pas une décontamination complète, tandis que d'autres sont très coûteuses et nécessitent souvent des traitements complémentaires.

Notre étude s'inscrit dans le cadre général du traitement des margines par voie physico-chimique et vise à réduire la pollution de ces effluents liquides en améliorant la compréhension de la performance du procédé de coagulation-floculation. Deux coagulants ont été testés : le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique, pour l'élimination de certains paramètres caractéristiques des margines brutes, tels que la matière organique totale représentée par la DBO, et la turbidité. Un traitement complémentaire utilisant un floculant (Chemifloc) a également été étudié. Il est à noter que les eaux usées utilisées dans les essais ont été prélevées dans deux huileries, l'une traditionnelle et l'autre moderne, situées dans la région de Bouira.

Pour atteindre notre objectif, notre travail a été divisé en deux parties principales.

La première partie a été consacrée à l'étude bibliographique, et la seconde à l'étude expérimentale.

La première partie nous a permis de réaliser une recherche bibliographique approfondie, composée de deux chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique avec une description générale des margines (eaux de grignons), de leurs caractéristiques et de leurs impacts environnementaux, ainsi que les différentes méthodes utilisées pour leur traitement.

Le deuxième chapitre est consacré à une présentation générale du procédé de coagulation-floculation (coagulation-floculation), avec un rappel théorique, les définitions, les mécanismes associés, et les différents facteurs influençant ce procédé.

La seconde partie de notre travail est la partie expérimentale, divisée elle aussi en deux chapitres :

Le premier chapitre décrit les matériaux et méthodes utilisés, en présentant de manière détaillée les équipements, la méthodologie expérimentale adoptée, ainsi qu'une description précise des produits chimiques utilisés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'analyse et à la discussion des résultats. Il inclut la présentation, l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus lors du traitement des margines par coagulation-floculation avec le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique.

Il est important de souligner que les margines utilisées dans les essais ont été diluées à un rapport de 1/100.

À la lumière des résultats obtenus lors des essais de coagulation-floculation des margines diluées à l'aide du sulfate d'aluminium, nous avons tiré les conclusions suivantes :

En variant la dose de sulfate d'aluminium, une bonne efficacité d'élimination de la turbidité a été obtenue, atteignant 99,51 % pour les margines 2023 à une dose de 800 mg/L, contre 56,66 % pour les margines 2024 à une dose de 200 mg/L. Cette élimination a été accompagnée d'une légère baisse du pH (variant de 4,7 à 4,3 pour les margines 2023, et de 4,3 à 4,8 pour les margines 2024).

Ce phénomène a été interprété par le mécanisme de neutralisation des charges par les espèces cationiques de l'aluminium (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$), prédominantes dans cette plage de pH. La baisse d'efficacité pourrait être due à une surcharge en coagulant entraînant une inversion de la charge des colloïdes et donc leur restabilisation.

Pour renforcer le traitement, un floculant (Chemifloc) a été ajouté en complément au sulfate d'aluminium. Les résultats ont montré que l'augmentation de la dose de floculant et du temps de décantation permettait d'améliorer le taux d'élimination de la turbidité. Pour les margines 2023, le meilleur taux (99,51 %) a été obtenu à une concentration de 200 mg/L après 30 minutes. Pour les margines 2024, un taux de 83,84 % a été obtenu à une dose de 600 mg/L.

L'ajout de Chemifloc a favorisé la formation de floccs rigides faciles à décanter. La combinaison sulfate d'aluminium– Chemifloc a donc permis une amélioration de l'efficacité d'élimination. Le suivi du pH a montré une baisse notable du pH avec l'ajout progressif du floculant.

Le pH optimal du traitement est inférieur à 5, ce qui indique une efficacité maximale de la coagulation-floculation dans des conditions acides.

Le sulfate d'aluminium a également été utilisé en combinaison avec du charbon actif en poudre, ce qui a permis d'atteindre un taux d'élimination de la turbidité de 99,51 %, dépassant 97 % pour toutes les doses et durées de décantation. Pour les margines 2024, un taux de 83,33 % a été obtenu à une dose de 1 g/L.

Parallèlement à l'utilisation du sulfate d'aluminium, l'efficacité du traitement par coagulation-floculation avec le chlorure ferrique (FeCl_3) a été évaluée.

À une dose optimale de 100 mg/L, un taux d'élimination de 93,7 % a été enregistré. Cette élimination a été accompagnée d'une baisse du pH de 5,5 à 3,5, expliquée par la libération d'ions H^+ .

L'effet de la combinaison chlorure ferrique– Chemifloc a également été étudié :

Des doses croissantes de CHEMIFLOC (200 à 1000 mg/L) ont été ajoutées à une solution contenant une dose fixe de 100 mg/L de chlorure ferrique. Les résultats montrent que le taux d'élimination augmente avec la dose de floculant et le temps de décantation. Le taux maximal de 98,74 % a été atteint à une dose de 200 mg/L après 10 minutes.

Sans floculant, le taux était d'environ 79,64 %, ce qui montre que la combinaison du coagulant avec le floculant améliore significativement l'efficacité.

Le suivi du pH a révélé une légère baisse (de 5,4 à 3,2) lors de l'ajout progressif de Chemifloc en présence de FeCl_3 aux margines diluées.

Une comparaison de l'efficacité d'élimination de la matière organique (acides humiques), de la DCO et de la turbidité entre le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique a montré que le sulfate d'aluminium est plus performant.

❖ En résumé

Le procédé de coagulation-floculation fait appel à des mécanismes diversifiés, souvent complexes, influencés par le type de coagulant, le pH du milieu, le type d'effluent et les caractéristiques physico-chimiques du système.

❖ Perspectives de ce travail

- ❖ Tester d'autres coagulants commerciaux ou d'origine agricole.
- ❖ Réaliser des applications sur un plus grand nombre d'échantillons de margines issues de l'extraction de l'huile d'olive.
- ❖ Intégrer des essais combinant coagulation-floculation, adsorption et procédés d'oxydation pour améliorer l'efficacité du traitement des margines par cette technique.