



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement ET Santé

THÈSE

Présentée par

BENADDI RABIA

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Discipline : Chimie

Spécialité : Génie des Matériaux et Environnement.

Synthèse et caractérisation des matériaux à partir du phosphate naturel marocain et leurs applications dans l'adsorption des composés phénoliques des margines

Soutenu le Samedi 14 Avril 2021 à 10h devant la commission d'examen:

| | | |
|-----------------------|---|-----------------------|
| Pr ABDERRAFIA HAFID | Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T. Béni-Mellal, Maroc | Président |
| Pr. Abdelaziz Bacaoui | Professeur, Université Cadi Ayyad FSSM, Marrakech. Maroc | Rapporteur |
| Pr. Faissal Aziz | Professeur, Université Cadi Ayyad FP, Safi. Maroc | Rapporteur |
| Pr Amine Mobarike | Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, FP, Béni-Mellal. Maroc | Rapporteur |
| Pr Naaila OUZZANI | Professeur, Université Cadi Ayyad FSSM, Marrakech. Maroc | Co-directeur de Thèse |
| Pr Khalifa Elharfi | Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, FP, Béni-Mellal. Maroc | Directeur de Thèse |

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption des composés phénoliques des margines. Les adsorbants utilisés sont le phosphate naturel provenant de la mine de Khouribga (Maroc) et une apatite synthétisée à partir de ce phosphate par des réactions de dissolution-précipitation. Les résultats obtenus ont montré que la structure du phosphate naturel (PN) et de l'apatite synthétisée sont respectivement $\text{Ca}_{9,55}(\text{PO}_4)_{4,96}\text{F}_{1,96}(\text{CO}_3)_{1,283}$ et $(\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6)$. L'apatite synthétisée a une surface spécifique plus élevée (193,62 m²/g). Le résultat obtenu a montré que l'apatite synthétisée peut être utilisée comme adsorbant efficace pour éliminer le phénol dans les solutions phénoliques synthétiques avec une cinétique de réaction très rapide et une capacité d'adsorption égale à 15 mg/g. La cinétique d'adsorption du phénol sur les deux adsorbants PN et AP pourrait être considérée comme du pseudo second ordre. En nous basant sur les coefficients de corrélation R² relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption, nous avons remarqué que le processus d'adsorption du phénol sur les adsorbants étudiés suit le modèle de Freundlich. Les résultats de caractérisation des margines ont montré que l'indice phénolique est égal à 0,39 g/l et la demande chimique en oxygène DCO égale à 158 g/l. Le traitement des margines par la méthode d'adsorption a montré que l'utilisation de phosphate naturel comme adsorbant réduit l'indice de phénol de 23% et DCO de 35% tant que l'apatite synthétisée réduit l'indice de phénol de 31% et la DCO de 38%. L'adsorption des composés phénoliques à partir des solutions phénoliques synthétiques et des margines dans une colonne a été également étudiée en utilisant comme adsorbant des billes synthétisées à partir de l'apatite AP et de l'alginate de sodium (AS). Les résultats trouvés ont montré que l'adsorbant synthétisé (AS/AP) peut retenir les phénols des solutions phénoliques avec une capacité d'adsorption élevée (environ 244 mg/g) et une cinétique de réaction lente (environ 4 heures), décrite par une équation du pseudo second ordre. L'exploitation de l'isotherme d'adsorption est bien décrit le modèle de Freundlich. Il a été démontré que plusieurs paramètres peuvent influencer la capacité d'adsorption de l'adsorbant testé tels que la température, le pH de la solution et la concentration initiale du phénol. Les résultats de la régénération du phénol ont montré que le phénol adsorbé peut être facilement désorbé en utilisant uniquement de l'eau distillée. Les résultats ont également montré que. La cinétique d'adsorption du phénol sur AS/AP pourrait être considérée comme du pseudo second ordre. L'exploitation de l'isotherme de désorption est bien décrit le modèle de Freundlich. L'adsorbant a conservé sa capacité d'adsorption élevée pendant six cycles d'adsorption-désorption, au septième cycle, la capacité d'adsorption diminue de 244 à 60 mg/g, en raison de la saturation des sites d'adsorption. Des études ont également montré que l'adsorption des margines sur (AS/AP) peut retenir les composés phénoliques de 60% et dégrader la DCO de 64%. Les résultats de la régénération des composés phénoliques ont montré que les composés phénoliques adsorbés peuvent être désorbés à 20% en utilisant uniquement de l'eau distillée comme solvant. Pour le deuxième cycle d'adsorption-désorption, l'adsorbant a légèrement perdu sa capacité d'adsorption, le pourcentage de dégradation de DCO passe de 64% à 45% et le pourcentage de dégradation des composés phénoliques passe de 60% à 50%, ceci est dû à la saturation partielle des sites d'adsorption. Les résultats de l'adsorption de composés phénoliques des margines sur AS/AP ont été également vérifiés par la technique de chromatographie liquide à haute performance (HPLC), microscopie électronique à balayage (SEM) et infrarouge.

Mots clés: Adsorption; Phosphate; Apatite; alginate de sodium; composés phénoliques; Margine.

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

" اللّٰهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ
الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ
مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ
تَمْسَسْهُ نَارٌ نُورٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللّٰهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللّٰهُ
الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللّٰهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ "



Dédicace

Dédicace

Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu.

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude a tous ceux qui ont sacrifié pour m'offrir les conditions propices à ma réussite:

- A l'âme de mon père, Benaddi Aissa : l'éducation que j'ai reçue de toi est un bien précieuse ;
- A ma très chère mère, Zahra Bassiri, pour ton amour, ton soutien et tes précieux conseils que tu ne cesses de m'apporter ;
- A ma tres chere epouse: Assia elkabaili, pour tes encouragements pendant toute cette période de formation et ta présence à mes côtés dans les moments de joie et de peine.
- A mes enfants adorés Adnane benaddi, Rim benaddi pour l'espoir que vous gravez de jour en jour dans mon coeur ;
- A mes soeurs et mes frères.
- A tous mes amis A tous ceux qui me sont chers

Remerciement

Remerciement

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement Madame le Professeur Naaila Ouazzani et Monsieur le professeur Khalifa El Harfi pour les efforts qu'ils ont consacré pour la réalisation de ce travail et pour leurs fructueuses directives. Je suis ravi d'avoir travaillé en leur compagnie car outre leur appui scientifique, ils ont toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Je tiens aussi à remercier Monsieur Faissal Aziz, Professeur à l'université caddi ayyad et Madame Fatima Berrekhis professeur à l'Ecole Normale Supérieure, de l'Université Cadi Ayyad pour la contribution à la réalisation de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Mr ABDERRAFIA HAFID, Professeur à la Faculté des Sciences et techniques de Bni Mellal d'avoir accepté de présider ce jury. Je remercie les rapporteurs de ce travail Mr Abdelaziz Bacaoui, Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia de Marrakech ; Mr Faissal Aziz, Professeur à la Faculté polydisciplinaire de Safi et Mr Amine Mobarike, Professeur à la Faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, pour le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à lire et à juger ce travail.

Je remercie tous les membres du laboratoire qui m'ont soutenu au cours de ce travail de thèse, pour leurs compétences, leurs conseils et leur aide technique, d'avoir partagé toutes ces idées, pour le plaisir de la discussion et de la science ; qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements. Merci à toutes les personnes, amis, collègues, personnels de la faculté, qui ont contribué de près ou de loin, à la réussite de mon travail.

AVANT PROPOS

- Nom et Prénom de l'auteur : Mr BENADDI RABIA
- Intitulé du travail : Synthèse et caractérisation des matériaux à partir du Phosphate naturel marocain et leurs applications dans l'adsorption des composés phénoliques des margines.
- Encadrant : Pr. Khalifa Elharfi
- Coencadrant : Pr. Naaila Ouazzani
- Laboratoire de réalisation des travaux : Laboratoire Eau, biodiversité et Changement Climatique, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech.
- Période de réalisation du travail de thèse : 2015 – 2020.
- Ce travail a donné lieu aux résultats suivants (communications, publications,...) :

Publications :

1. Benaddi, R., El harfi, Kh. Aziz, F., Berrekhis, F. and Ouazzani, N., 2020. Removal of phenolic compounds from synthetic solution and oil mill waste water by adsorption onto nanoparticles synthesized from phosphate rock (accepté: journal of surface science and technology) (36, 39–51, 2020).
2. Benaddi, R., et al. Adsorption and Desorption Studies of phenolic compounds on microparticles synthesized from hydroxyapatite, (accepté: Journal of Desalination and Water Treatment). (1–12, 2021)

Communications :

1. Benaddi, R., Aziz, F., El harfi, Kh. and Ouazzani, N. 2018. Kinetic studies and adsorption isotherm of removal of phenol onto Moroccan phosphate and a converted apatite synthesized apatite. Africa sustainable solid waste management, Marrakech, Morocco, November 7-9, 2018.
2. Benaddi, R., El harfi, Kh. Aziz, F. and Ouazzani, N. 2019. Column Adsorption and Desorption Studies of phenolic compounds on

AVANT PROPOS

nanoparticles synthesized from hydroxyapatite. International Conference on Sustainable Energy-Water-Environment Nexus in Desert Climate (IC-SEWEN 2019) Doha, Qatar 2-5 December 2019. Accepté également pour publication dans les actes de la conférence par Springer

3. Benaddi, R., El harfi, Kh. Aziz, F. and Ouazzani, N. 2019. Characterization of an hydroxyapatite synthesized from Moroccan phosphate. La 5eme edition des journées Internationales<matériaux et environnement>. Agadir, Morocco. 14 et 15 Mars 2019.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption des composés phénoliques des margines. Les adsorbants utilisés sont le phosphate naturel provenant de la mine de Khouribga (Maroc) et une apatite synthétisée à partir de ce phosphate par des réactions de dissolution-précipitation. Les résultats obtenus ont montré que la structure du phosphate naturel (PN) et de l'apatite synthétisée sont respectivement $\text{Ca}_{9,55}(\text{PO}_4)_{4,96}\text{F}_{1,96}(\text{CO}_3)_{1,283}$ et $(\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6)$. L'apatite synthétisée a une surface spécifique plus élevée (193,62 m²/g). Le résultat obtenu a montré que l'apatite synthétisée peut être utilisée comme adsorbant efficace pour éliminer le phénol dans les solutions phénoliques synthétiques avec une cinétique de réaction très rapide et une capacité d'adsorption égale à 15 mg/g. La cinétique d'adsorption du phénol sur les deux adsorbants PN et AP pourrait être considérée comme du pseudo second ordre. En nous basant sur les coefficients de corrélation R² relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption, nous avons remarqué que le processus d'adsorption du phénol sur les adsorbants étudiés suit le modèle de Freundlich. Les résultats de caractérisation des margines ont montré que l'indice phénolique est égal à 0,39 g/l et la demande chimique en oxygène DCO égale à 158 g/l. Le traitement des margines par la méthode d'adsorption a montré que l'utilisation de phosphate naturel comme adsorbant réduit l'indice de phénol de 23% et DCO de 35% tant que l'apatite synthétisée réduit l'indice de phénol de 31% et la DCO de 38%. L'adsorption des composés phénoliques à partir des solutions phénoliques synthétiques et des margines dans une colonne a été également étudiée en utilisant comme adsorbant des billes synthétisées à partir de l'apatite AP et de l'alginate de sodium (AS). Les résultats trouvés ont montré que l'adsorbant synthétisé (AS/AP) peut retenir les phénols des solutions phénoliques avec une capacité d'adsorption élevée (environ 244 mg/g) et une cinétique de réaction lente (environ 4 heures), décrite par une équation du pseudo second ordre. L'exploitation de l'isotherme d'adsorption est bien décrit le modèle de Freundlich. Il a été démontré que plusieurs paramètres peuvent influencer la capacité d'adsorption de l'adsorbant testé tels que la température, le pH de la solution et la concentration initiale du phénol. Les résultats de la régénération du phénol ont montré que le phénol adsorbé peut être facilement désorbé en utilisant uniquement de l'eau distillée. Les résultats ont également montré que. La cinétique d'adsorption du phénol sur AS/AP pourrait être

AVANT PROPOS

considérée comme du pseudo second ordre. L'exploitation de l'isotherme de désorption est bien décrit le modèle de Freundlich. L'adsorbant a conservé sa capacité d'adsorption élevée pendant six cycles d'adsorption-désorption, au septième cycle, la capacité d'adsorption diminue de 244 à 60 mg/g, en raison de la saturation des sites d'adsorption. Des études ont également montré que l'adsorption des margines sur (AS/AP) peut retenir les composés phénoliques de 60% et dégrader la DCO de 64%. Les résultats de la régénération des composés phénoliques ont montré que les composés phénoliques adsorbés peuvent être désorbés à 20% en utilisant uniquement de l'eau distillée comme solvant. Pour le deuxième cycle d'adsorption-désorption, l'adsorbant a légèrement perdu sa capacité d'adsorption, le pourcentage de dégradation de DCO passe de 64% à 45% et le pourcentage de dégradation des composés phénoliques passe de 60% à 50%, ceci est dû à la saturation partielle des sites d'adsorption. Les résultats de l'adsorption de composés phénoliques des margines sur AS/AP ont été également vérifiés par la technique de chromatographie liquide à haute performance (HPLC), microscopie électronique à balayage (SEM) et infrarouge.

Mots clés: Adsorption; Phosphate; Apatite; alginate de sodium; composés phénoliques; Margine.

Abstract.

In this work, we studied the elimination of phenol compound from phenolic solutions and Oil Mill Waste Water (OMWW) by adsorption method. The adsorbents used are natural phosphate rock coming from Khouribga phosphate mine (Morocco) (NP) and an apatite synthesized from this phosphate by a dissolution–precipitation reactions (AP). Results obtained showed that the structure of natural phosphate and synthesized apatite are respectively $\text{Ca}_{9.55} (\text{PO}_4)_{4.96} \text{F}_{1.96} (\text{CO}_3)_{1.283}$ and $(\text{Ca}_{10} (\text{OH})_2 (\text{PO}_4)_6)$. Synthesized apatite has a higher specific surface (193.62m²/g). The adsorption study showed that the synthesized apatite can be used as an adsorbent to remove phenol from water with very fast reaction kinetics (about 10 min) and an adsorption capacity equal to 15mg/g. Adsorption kinetics of phenol solution on the two adsorbents can be described by an equation corresponding to a pseudo second order. Freundlich model fitted well with the adsorption isotherms more than the Langmuir model. Characterization of olive mill waste water shows that, phenol index equal to 0.39 g/l and chemical oxygen demand COD equal to 158 g/l. The treatment of OMWW by adsorption method on the two adsorbents shows that the use of natural phosphate as adsorbent reduced phenol index by 23% and (COD) by 35% while using synthesized apatite reduced phenol index by 30% and COD by 38%. Adsorption of phenol compounds from phenolic solutions and Oil Mill Waste Water (OMWW) by adsorption method in a column was also studied. The adsorbent used was a polymer's bead which is synthesized from a hydroxyapatite (AP) and sodium alginate (SA) by a method based on cross-linking process. Results showed that the synthesized adsorbent (SA/AP) can retain phenols from phenolic solutions with a High adsorption capacity (about 244 mg/g) and a slow reaction kinetics (about 4hours), which is described by a pseudo second order equation. The exploitation of the adsorption isotherm is fitted well with the Freundlich model. It has been demonstrated that several parameters can influence the adsorption capacity of the tested adsorbent such as temperature, pH of solution and initial concentration of phenol. Results of regeneration of phenol showed that adsorbed phenol remains almost unstable and can be desorbed easily using only distilled water as solvent. The results showed also that desorption kinetics are more represented by an equation corresponding to the pseudo second order model. Results also demonstrated that the Freundlich model fitted well with the desorption isotherms.

In Addition, the adsorbent kept its high adsorption capacity for six cycles of adsorption-desorption. In the seventh cycle, the adsorption capacity decreases from 244 to 60mg/g, due to saturation of adsorption sites. Studies showed also that the SA/AP can retain phenolic compounds by 60% and degrade chemical oxygen demand (COD) by 64%. Results of regeneration of phenolic compounds showed that adsorbed phenolic compounds can be desorbed by 20% using only distilled water as solvent. For second cycle of adsorption-desorption, the adsorbent lost slightly its adsorption capacity, the percentage degradation of COD value reduces from 64% to 45% and the degradation value of phenolic compounds reduces from 60% to 50%, this due to partial saturation adsorption sites. Results of adsorption of phenolic compounds on SA/AP have also been checked by High performance liquid chromatography (HPLC), Scanning electron microscopy (SEM) and Infrared.

Keywords: Adsorption; Phosphate; Apatite; sodium alginate; phenolic compounds; OMWW.

1. Liste des Figures

| | |
|--|----|
| Figure I-1: réseau hydrographique dans la zone d'action de l'ABHT (PDAIRE, 2010) | 8 |
| Figure I-2 : Bassins (avec géomembrane) Pour le stockage des margines | 16 |
| Figure I-3: Bassins en beton pour le stockage des margines | 16 |
| Figure I-4: Bassins aléatoires pour le stockage des margines | 17 |
| Figure I-5: Bassins de stockage des margines (système biphasique) | 17 |
| Figure I-6: Déversement des margines dans le sol | 18 |
| Figure II-1: Structure cristallographique de la maille d'hydroxyapatite représentée en projection selon le plan (001). Les cercles représentent les tunnels (pointillés fins : tunnel parallèle à l'axe ternaire, contenant les ions colonnaires Ca^{2+} I ; pointillés larges : tunnel parallèle à l'axe sénaire, bordés par les ions Ca^{2+} II) (Grunenwald, 2014) | 22 |
| Figure II-2: présentation d'une structure d'alginate, (a) monomères mannuronate M et guluronate G ; (b) conformation des chaînes ; (c) exemple d'enchaînement des blocs M, blocs G et blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate (HAUG ET AL., 1965) | 28 |
| Figure II-3: Mécanisme de gélification de l'alginate « modèle de la boîte à œufs »..... | 29 |
| Figure III-1: structure du phénol | 36 |
| Figure III-2: Photo du Phénol..... | 37 |
| Figure III-3: Stabilité de résonance de l'ion phénolate (BALASKA, 2015). | 38 |
| Figure III-4: Diagramme d'élaboration de l'huile d'olive et bilan de matière approximatif du système traditionnel | 49 |
| Figure III-5: Diagramme d'élaboration de l'huile d'olive et bilan de matière approximatif du système d'extraction à trois phases..... | 51 |
| Figure V-1: Diagramme de DRX du phosphate naturel de khouribga étuvé..... | 81 |
| Figure V-2: Spectre IR du phosphate naturel de khouribga étuvé à 100°C..... | 83 |
| Figure V-3: EDAX de PN..... | 84 |
| Figure V-4: Observations par MEB du phosphate naturel de khouribga à deux résolutions différentes. | 85 |
| Figure V-5: pH du point de zéro charge du Phosphate naturel étudié..... | 86 |
| Figure VI-1: Variation de la concentration de P et Ca dissous en fonction du temps à température ambiante et pH = 2 | 90 |
| Figure VI-2: Diagramme de DRX de l'apatite synthétisée étuvée à 100°C..... | 93 |
| Figure VI-3: Diagramme de DRX de l'apatite synthétisée étuvée à 1000°C. | 94 |
| Figure VI-4: Spectre IR de l'apatite étuvé à 100°C (a) et calcinée à 1000°C(b) | 96 |
| Figure VI-5: EDAX d'AP ₁₀₀ (a) et AP ₁₀₀₀ (b) | 98 |

Liste des Figures

| | |
|---|-----|
| Figure VI-6: Observations par MEB l'apatite étuvée à 100°C à deux résolutions différentes. | 99 |
| Figure VI-7: Observations par MEB l'apatite calcinée à 1000°C à deux résolutions différentes. | 100 |
| Figure VI-8: pH du point de zéro charge de l'apatite synthétisée | 101 |
| Figure VII-1: Diagramme de DRX de AS/AP comparé au diagramme De DRX de AP | 106 |
| Figure VII-2 : Spectre IR de AS/AP (a) et à AS(b) | 108 |
| Figure VII-3: EDAX d'AS/AP(a) et AS(b) | 109 |
| Figure VII-4: Observations par MEB de AS/AP (a)et AS(b) | 111 |
| Figure VII-5: pH du point de zéro charge de AS/AP | 112 |
| Figure VIII-1: Influence de la teneur de l'adsorbant sur la pourcentage d'élimination du phénol par le phosphate naturel PN et l'apatite synthétisée Ap ₁₀₀ (C ₀ = 100mg/L, pH=6,20, t=1 h, T=30°C, V=100 mL, Vitesse d'agitation 300tr/min). | 117 |
| Figure VIII-2: Influence de la température de la solution sur la capacité d'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et l'apatite synthétisée Ap ₁₀₀ (C ₀ = 100mg/L, pH=6,20, t=1 h, Teneur de l'adsorbant 1g/L, V=100 ml et Vitesse d'agitation égale 300tr/min). | 118 |
| Figure VIII-3: Influence du pH la solution sur l'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et apatite synthétisée Ap ₁₀₀ (C ₀ = 100mg/L, Température = 30°C, t=1 h, Teneur de l'adsorbant 1g /L, V=100 ml, Vitesse d'agitation égale 300tr/min). | 119 |
| Figure VIII-4: Variation du pH la solution en fonction du temps de l'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et apatite synthétisée Ap ₁₀₀ (C ₀ = 100mg/L, Température = 30°C, , Teneur de l'adsorbant 1g /L, V=100 mL et Vitesse d'agitation égale 300tr/min). | 120 |
| Figure VIII-5: Influence de la concentration du phénol à l'équilibre sur l'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et apatite synthétisée Ap ₁₀₀ (Température = 30°C, pH=6,20, t=1 h, Teneur de l'adsorbant 1g /l, V=100 ml et Vitesse d'agitation égale 300tr/min). | 121 |
| Figure VIII-6: Influence de la concentration initiale du phénol sur l'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et apatite synthétisée Ap ₁₀₀ (Température = 30°C, pH=6,20, t=1 h, Teneur de l'adsorbant 1g /L, V=100 ml et Vitesse d'agitation égale 300tr/min). | 122 |
| Figure VIII-7: Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption du phénol sur PN (a) et AP ₁₀₀ (b)..... | 123 |
| Figure VIII-8: Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du phénol sur PN (a) et AP ₁₀₀ (b) | 124 |
| Figure VIII-9: Influence du temps du contact sur la capacité d'adsorption du phénol aux surfaces du phosphate naturel PN et l'apatite synthétisée Ap ₁₀₀ (Température = 30°C, pH=6,20, | |

Liste des Figures

| | |
|--|-----|
| $C_0= 100\text{mg/L}$, Teneur de l'adsorbant 1g /L , $V=100\text{ ml}$ et Vitesse d'agitation égale 300tr/min). | 125 |
| Figure VIII-10: Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo second ordre pour phénol/ Ap_{100} et phénol/NP | 126 |
| Figure VIII-11: Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour phénol/ Ap_{100} et phénol/NP | 127 |
| Figure VIII-12: Mécanisme d'interaction entre PN et AP100 avec le phénol..... | 129 |
| Figure IX-1: Schéma et photo du Dispositif expérimental utilisé pour effectués les tests d'adsorption des molécules du phénol sur AS/AP..... | 133 |
| Figure IX-2: comparaison entre la capacité d'adsorption entre AS/AP et AS | 134 |
| Figure IX-3: Influence de la teneur de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du phénol par AS/AP ($C_0= 100\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,20$, $t=24\text{ h}$, $T=30^\circ\text{C}$ et $V= 500\text{ mL}$)..... | 136 |
| Figure IX-4: Influence de la température de la solution sur la capacité d'adsorption du phénol par AS/AP ($C_0= 100\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,20$, $t=24\text{ h}$, Teneur de l'adsorbant 1g /L , $V=500\text{ ml}$). .. | 137 |
| Figure IX-5: Influence du pH la solution sur la capacité d'adsorption du phénol par AS/AP ($C_0= 100\text{mg/L}$, Température = 30°C , $t=24\text{ h}$, Teneur de l'adsorbant 1g /L et $V=500\text{ mL}$). ... | 138 |
| Figure IX-6: Influence de la concentration du phénol à l'équilibre sur la capacité d'adsorption du phénol par AS/AP(Température = 30°C , $\text{pH}=6,20$, $t=24\text{ h}$, Teneur de l'adsorbant 1g /L et $V=500\text{ ml}$). | 139 |
| Figure IX-7: Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption du phénol sur AS/AP..... | 140 |
| Figure IX-8: Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du phénol sur AS/AP..... | 140 |
| Figure IX-9: Influence du temps du contact sur la capacité d'adsorption du phénol à la surface d'AS/AP (Température = 30°C , $\text{pH}=6,20$, $C_0= 100\text{ mg/L}$, Teneur de l'adsorbant 1g /L et $V=500\text{ mL}$). | 142 |
| Figure IX-10: Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour phénol-AS/AP..... | 143 |
| Figure IX-11: Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo second ordre pour phénol-AS/AP..... | 143 |
| Figure IX-12: Représentations linéaires du modèle cinétique de diffusion dans les pores pour phénol-AS/AP..... | 144 |
| Figure IX-13: Représentations linéaires du modèle cinétique de diffusion dans les pores pour phénol-AS/AP pendant le milieu de réaction d'adsorption | 145 |

Liste des Figures

| | |
|---|-----|
| Figure IX-14: Influence du temps du contact sur la capacité de désorption du phénol à la surface d'AS/AP (Température = 30°C, pH=6,20, C ₀ = 100mg/L , Teneur de l'adsorbant 1g /L et V=500 mL). | 146 |
| Figure IX-15: Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour phénol-AS/AP..... | 147 |
| Figure IX-16: Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo second ordre pour phénol-AS/AP..... | 147 |
| Figure IX-17: Représentations linéaires du modèle cinétique de diffusion dans les pores pour phénol-AS/AP..... | 148 |
| Figure IX-18: Effet des nombres de cycles sur la capacité d'adsorption | 149 |
| Figure X-1: Schéma et photo du Dispositif expérimental utilisé pour effectués les tests d'adsorption des composés phénoliques des margines sur AS/AP..... | 153 |
| Figure X-2: Chromatographe HPLC de la fraction phénolique après son extraction à partir des margines brutes avec un solvant d'acétate d'éthyle. | 155 |
| Figure X-3: Chromatographe HPLC de la fraction phénolique après son extraction à partir des margines traitées avec un solvant d'acétate d'éthyle..... | 157 |
| Figure X-4: Chromatographe HPLC de la fraction phénolique après son extraction à partir des margines désorbées avec un solvant d'acétate d'éthyle..... | 158 |
| Figure X-5: Chromatographe HPLC de la fraction phénolique après son extraction à partir des margines traitées (deuxième cycle) avec un solvant d'acétate d'éthyle. | 159 |
| Figure X-6: photo illustre le gonflement de des billes de AS/AP | 161 |
| Figure X-7: Images réalisées par MEB de l'adsorbant avant le premier cycle d'adsorption (a), après le premier cycle d'adsorption (b), après le premier cycle de désorption (c), après le deuxième cycle d'adsorption (d) et après le deuxième cycle de désorption (e). | 162 |

2. Liste des Tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau I.1: Récapitulatif des ressources en eau souterraine exploitables (en Mm ³ /an) (PDAIRE, 2010)..... | 9 |
| Tableau I.2: nombre des unités de trituration des olives au niveau dans la zone d'action de l'ABHT | 11 |
| Tableau I.3: Volume des margines produit au niveau dans la zone d'action de l'ABHT(en M ³) | 12 |
| Tableau I.4: Production et charge polluante des huileries traditionnelles et modernes/semi moderne..... | 13 |
| Tableau I.5: Analyses des margines issues de différentes unités industrielles dans la zone d'action de l'ABHT | 15 |
| Tableau I.6: Analyses des eaux de différents puits en aval des unités industrielles dans la zone d'action de l'ABHT | 19 |
| Tableau II.1: quelques applications de l'alginate [REHM and Valla, 1997)..... | 31 |
| Tableau III.1: Propriétés physicochimiques du phénol (MORTIER ET AL., 2004). | 36 |
| Tableau III.2: Comparaison entre les trois types de trituration (FAKHAREDINE, 2010) | 53 |
| Tableau III.3: Synthèse sur les caractéristiques moyennes des margines au Maroc..... | 55 |
| Tableau III.4: Synthèse des caractéristiques chimiques moyennes des margines au Maroc (suite) | 56 |
| Tableau III.5: Les principaux composés phénoliques des margines..... | 58 |
| Tableau III.6 : Valeurs Limites Générales de Rejet applicable aux déversements des eaux usées ne disposant pas des Valeurs Limites Spécifiques..... | 64 |
| Tableau III.7: Valeurs Limites Générales de Rejet applicable aux déversements des eaux usées ne disposant pas des Valeurs Limites Spécifiques de rejet (suite) | 65 |
| Tableau V.1: Granulométrie de Phosphate naturel brut (OCP) | 78 |
| Tableau V.2: Paramètres cristallographiques du phosphate naturel étudié comparés à ceux des apatites naturelles et synthétiques (Elliott et al., 2002). | 80 |
| Tableau V.3: Composition chimique (% massique) de Phosphate naturel | 82 |
| Tableau VI.1: Paramètres cristallographiques du phosphate naturel étudié comparés à ceux des apatites naturelles et synthétiques (Elliott et al., 2002). | 91 |
| Tableau VI.2: Composition chimique (% massique) de Phosphate naturel et de l'apatite synthétisée | 92 |
| Tableau VI.3: Surface spécifique des apatites préparées..... | 102 |
| Tableau VII.1 : Compositon chimique de AS/AP et AS..... | 107 |

Liste des Tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau VIII.1: Paramètres caractéristiques de l'adsorption du phénol selon le modèle simple de Langmuir et Freundlich | 124 |
| Tableau VIII.2 : Paramètres caractéristiques d'adsorption du phénol selon le pseudo modèle de premier ordre et le pseudo modèle de second ordre | 127 |
| Tableau VIII.3: Caractéristiques physico-chimiques des margines avant et après leur traitement | 128 |
| Tableau IX.1 : Comparaison entre la capacité d'adsorption d'AS/AP avec d'autres adsorbants | 135 |
| Tableau IX.2: Paramètres caractéristiques de l'adsorption du phénol par AS/Ap selon le modèle simple de Langmuir et Freundlich..... | 141 |
| Tableau IX.3: Paramètres caractéristiques d'adsorption du phénol selon le pseudo modèle de premier ordre, le pseudo modèle de second ordre et le modèle de diffusion dans les pores .. | 144 |
| Tableau IX.4: Paramètres caractéristiques du phénol de désorption du phénol selon le pseudo modèle de premier ordre, le pseudo modèle de second ordre et le modèle de diffusion dans les pores..... | 148 |
| Tableau X.1: Caractéristiques physico-chimiques des margines brut étudiées | 154 |
| Tableau X.2: Pourcentage de quelques composés phénoliques identifiés dans les margines bruts étudiées | 155 |
| Tableau X.3: Caractéristiques physico-chimiques des margines après leur traitement | 156 |
| Tableau X.4: Caractéristiques physico-chimiques des margines générées après désorption | 158 |
| Tableau X.5: Caractéristiques physico-chimiques des margines après leur traitement (deuxième cycle)..... | 160 |

3. Liste des symboles et des abréviations

- **Etudes**

PNLPH : Etude d'élaboration du Plan national de lutte contre la pollution hydrique issue de l'industrie de trituration des olives.

PDAIRE : Etude du Plan Directeur d'Aménagement Intègre des Ressources en Eau des bassins du Tensift, ksob et Igouzoulen. 2010

I U I : Etude d'Inventaire Exhaustif des Unités Industrielles dans la zone d'action de l'ABHT. 2014

SDM : Etude du schéma directeur de traitement des margines dans la zone d'action de l'ABHT. 2009

IDPRE : Etude d'inventaire du degré de pollution des ressources en eau dans la zone d'action de l'ABHT. 2015

- **Institutions**

ABHT : L'Agence de Bassin Hydraulique du Tensift

OCP : Office chérifien des phosphates

OMS : Organisation mondiale de la Santé

ONEP : Office National d'Electricité et de l'Eau Potable

RADEEMA : La Régie Autonome de Distribution d'Eau et d'Electricité de Marrakech

USEPA: United States of Environmental protection Agency

- **Paramètres**

DCO : La demande chimique en oxygène

DBO5 : Demande biochimique en oxygène

MES : Matière en Suspension

pH : Potentiel Hydrogène.

- **Materiaux**

PN : Phosphate naturel

Ap100 : Apatite séchée à 100°C

Ap1000 : Apatite séchée à 1000°C

AS : Alginate de soduim

AS/Ap : Alginate de sodium/ Apatite

- **Techniques d'analyses**

BET : Brunauer, Emmett et Teller

DRX : Diffraction des Rayons X.

IR: Infrarouge

EDAX: Energy Dispersive X-ray

MEB : La microscopie électronique à balayage

PZC: Point of zero charge

HPLC: high performance liquid chromatography

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| | 1 |
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| PARTIE A. : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIE | 5 |
| CHAPITRE I: PROBLEMATIQUE DES MARGINES DANS LA REGION DE MARRAKECH SAFI EN | |
| CHIFFRES 6 | |
| <i>I. Généralités sur la zone d'action de l'ABHT</i> | <i>7</i> |
| I.1 DONNES GENERALES | 7 |
| I.2 RESSOURCES EN EAU | 7 |
| I.3 QUALITE DES EAUX..... | 9 |
| <i>II. Unités industrielles de trituration des olives :</i> | <i>10</i> |
| II.1 INTRODUCTION..... | 10 |
| II.2 NOMBRE DES NUITEES INDUSTRIELLES..... | 10 |
| II.3 VOLUME DES MARGINES PRODUIT | 11 |
| II.4 CHARGES POLLUANTE GENEREE PAR LES MARGINES | 12 |
| II.5 COMPOSITION DES MARGINES | 13 |
| II.6 METHODES DE STOCKAGE DES MARGINES | 15 |
| II.7 IMPACT DE MARGINES SUR LA QUALITE DES EAUX SOUTERRAINES | 18 |
| CHAPITRE II: GENERALITES SUR LES APATITES ET LES ALGINATES | 20 |
| <i>I. Apatites</i> | <i>21</i> |
| I.1 INTRODUCTION..... | 21 |
| I.2 PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES | 21 |
| I.3 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES APATITES | 22 |
| I.4 LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE..... | 23 |
| I.4.1 Réactions en phase aqueuse..... | 24 |
| I.4.2 Réactions en phase solide | 24 |
| I.4.3 Réactions en sels fondus | 25 |
| I.4.4 Réactions sol-gel..... | 26 |
| I.5 APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES DES APATITES | 26 |
| I.6 CONCLUSION | 26 |
| <i>II. Alginate</i> | <i>27</i> |
| II.1 INTRODUCTION..... | 27 |
| II.2 STRUCTURE DE L'ALGINATE | 27 |
| II.3 LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES | 28 |
| II.4 SYNTHESE DES BILLES DE BIOPOLYMERE | 29 |

Table des matières

| | | |
|--|--|-----------|
| II.4.1 | Synthèse par extrusion : | 30 |
| II.4.2 | Gélification d'un aérosol..... | 30 |
| II.4.3 | Synthèse par émulsion | 30 |
| II.5 | APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ALGINATES | 31 |
| II.6 | MATERIAUX COMPOSITES..... | 31 |
| II.7 | APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES | 32 |
| II.8 | CONCLUSION | 33 |
| CHAPITRE III: METHODE DE TRAITEMENT DES PHENOLS ET DES MARGINES | | 34 |
| <i>I. Méthodes de traitement des phénols</i> | | <i>35</i> |
| I.1 | INTRODUCTION..... | 35 |
| I.2 | DEFINITION | 35 |
| I.3 | PROPRIETES ACIDO-BASIQUES..... | 37 |
| I.4 | SYNTHESE INDUSTRIELLE ET UTILISATION..... | 38 |
| I.5 | TOXICITE ET IMPACT SUR ENVIRONNEMENT | 38 |
| I.6 | NORMES | 39 |
| I.7 | PROCEDES DE TRAITEMENT DES PHENOLS..... | 40 |
| I.7.1 | Les techniques destructives | 40 |
| I.7.1.1 | Procédés biologiques | 40 |
| I.7.1.2 | Les réactions d'oxydation | 41 |
| I.7.2 | Les techniques non destructives..... | 41 |
| I.7.2.1 | L'extraction liquide-liquide..... | 42 |
| I.7.2.2 | La séparation par membranes..... | 42 |
| I.7.2.3 | Adsorption..... | 42 |
| I.7.2.3.1 | Charbon actif | 43 |
| I.7.2.3.2 | Argile..... | 44 |
| I.7.2.3.3 | Les Résines échangeuses d'ions | 44 |
| I.7.2.3.4 | Bio-adsorbents | 45 |
| I.7.2.3.5 | Nanomateriaux..... | 45 |
| I.7.2.3.6 | Apatites..... | 46 |
| I.7.2.3.7 | Billes d'alginate | 47 |
| <i>II. Méthode de traitement des Margines</i> | | <i>48</i> |
| II.1 | INTRODUCTION..... | 48 |
| II.2 | DEFINITION | 48 |
| II.3 | UNITES DE PRODUCTION DES MARGINES | 48 |
| II.3.1 | Unités traditionnelles..... | 48 |
| II.3.2 | Les unités industrielles utilisent trois systèmes d'extraction : | 49 |
| II.3.3 | Système continu à deux phases..... | 52 |
| II.4 | COMPOSITION DES MARGINES | 54 |
| II.5 | COMPOSES PHENOLIQUES DES MARGINES..... | 57 |

Table des matières

| | | |
|---|---|-----------|
| II.6 | IMPACT DES MARGINES SUR L'ENVIRONNEMENT ET L'ECONOMIE | 60 |
| II.6.1 | L'effet sur la santé..... | 60 |
| II.6.2 | Impact sur le sol et sur les eaux souterraines..... | 60 |
| II.6.3 | Impact sur les eaux superficielles..... | 61 |
| II.6.4 | Impact sur les STEP..... | 62 |
| II.6.5 | Impact économique | 62 |
| II.7 | NORMES | 63 |
| II.8 | TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES MARGINES..... | 65 |
| II.8.1 | Procédés thermiques | 65 |
| II.8.1.1 | Evaporation naturelle..... | 65 |
| II.8.1.2 | Evaporation forcée | 66 |
| II.8.2 | Procédés biologiques | 66 |
| II.8.2.1 | Traitements anaérobies | 66 |
| II.8.2.2 | Traitements aérobies | 67 |
| II.8.3 | Valorisation des margines | 67 |
| II.8.4 | Procédés physiques..... | 68 |
| II.8.4.1 | Distillation | 68 |
| II.8.4.2 | Filtration..... | 68 |
| II.8.4.3 | Traitement Membranaire..... | 69 |
| II.8.5 | Techniques physicochimiques | 70 |
| II.8.5.1 | Oxydation..... | 70 |
| II.8.5.2 | Coagulation | 71 |
| II.8.5.3 | Electrocoagulation..... | 72 |
| II.8.5.4 | L'adsorption :..... | 73 |
| II.8.5.4.1 | Charbon actif | 73 |
| II.8.5.4.2 | Argiles | 73 |
| II.8.5.4.3 | Bioassorbant..... | 74 |
| II.8.5.4.4 | Nanomatériaux..... | 74 |
| II.8.5.4.5 | Apatites | 75 |
| II.8.5.4.6 | Billes d'alginate..... | 75 |
| PARTIE B. CARACTERISATION DES ADSORBANTS..... | | 76 |
| CHAPITRE IV: CARACTERISATION DU PHOSPHATE NATUREL DE KHOURIBGA | | 77 |
| <i>I. Echantillonnage</i> | | <i>78</i> |
| <i>II. Caractérisation</i> | | <i>78</i> |
| II.1 | PROPRIETES STRUCTURALES DU PHOSPHATE NATUREL | 79 |
| II.1.1 | RX..... | 79 |
| II.1.2 | Analyse chimique..... | 82 |
| II.1.3 | Infrarouge..... | 82 |
| II.1.4 | EDAX..... | 84 |
| II.2 | PROPRIETES TEXTURALES..... | 84 |

Table des matières

| | | |
|---|---|------------|
| II.2.1 | Images de MEB | 84 |
| II.2.2 | Détermination du Point isoélectrique du PN | 86 |
| II.2.3 | Surface spécifique | 87 |
| III. | <i>Conclusion</i> | 87 |
| CHAPITRE V: ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE APATITE SYNTHETISEE A PARTIR DU PHOSPHATE NATUREL DE KHOURIBGA | | 88 |
| I. | <i>Préparation</i> | 89 |
| II. | <i>Détermination du temps optimal pour la dissolution totale du phosphate</i> | 89 |
| III. | <i>Caractérisation de l'apatite synthétisée</i> | 90 |
| III.1 | PROPRIETES STRUCTURALES | 90 |
| III.1.1 | RX | 90 |
| III.1.2 | Analyse chimique | 92 |
| III.1.3 | IR | 95 |
| III.1.4 | Infrarouge | 96 |
| III.1.5 | EDAX | 97 |
| III.2 | PROPRIETES TEXTURALES | 99 |
| III.2.1 | MEB | 99 |
| III.2.2 | Détermination du Point isoélectrique de l'apatite | 101 |
| III.2.3 | Surface spécifique | 101 |
| IV. | <i>Conclusion</i> | 102 |
| CHAPITRE VI: ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES BILLES D'ALGINATE DE SODIUM ET DE L'APATITE SYNTHETISEE | | 103 |
| I. | <i>Préparation des billes d'Alginate</i> | 104 |
| II. | <i>Caractérisation des billes d'Alginate</i> | 105 |
| II.1 | PROPRIETES STRUCTURALES | 105 |
| II.1.1 | RX | 105 |
| II.1.2 | Analyse chimique | 106 |
| II.1.3 | Infrarouge | 108 |
| II.1.4 | EDAX | 109 |
| II.2 | PROPRIETES TEXTURALES | 110 |
| II.2.1 | Le taux de gonflement d'AS/AP et AS | 110 |
| II.2.2 | MEB | 110 |
| II.2.3 | Détermination de point isoélectrique de AS/AP | 112 |
| III. | <i>CONCLUSION</i> | 112 |
| PARTIE C. ADSORPTION DU PHENOL ET DES COMPOSES PHENOLIQUES DES MARGINES | | 113 |
| CHAPITRE VII: ADSORPTION DU PHENOL ET DES COMPOSES PHENOLIQUES DES MARGINES SUR LE PHOSPHATE NATUREL ET L'APATITE SYNTHETISEE : EN SYSTEME BATCH | | 114 |
| I. | <i>Procédures expérimentales</i> | 115 |

Table des matières

| | | |
|---|---|------------|
| I.1 | LES ADSORBANTS | 115 |
| I.2 | L'ADSORBAT | 115 |
| I.3 | DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES D'ANALYSE | 115 |
| II. | <i>Résultats expérimentaux d'adsorption du phénol</i> | 116 |
| II.1 | EFFET DE LA TENEUR DE L'ADSORBANT | 116 |
| II.2 | EFFET DE LA TEMPERATURE | 117 |
| II.3 | EFFET DU PH DE LA SOLUTION PHENOLIQUE SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION | 118 |
| II.4 | VARIATION DU PH DE LA SOLUTION PHENOLIQUE EN FONCTION DU TEMPS DE LA REACTION D'ADSORPTION... | 120 |
| II.5 | ISOTHERMES D'ADSORPTION..... | 120 |
| II.5.1 | Résultats..... | 120 |
| II.5.2 | Modélisation de l'isotherme d'adsorption..... | 122 |
| II.6 | ÉTUDES DE CINETIQUE D'ADSORPTION..... | 125 |
| II.6.1 | Résultats..... | 125 |
| II.6.2 | Modèles cinétiques de l'adsorption | 125 |
| II.7 | TRAITEMENT DES MARGINES | 127 |
| II.8 | MECANISME D'ADSORPTION | 128 |
| III. | <i>Conclusion</i> | 129 |
| | | |
| CHAPITRE VIII: ADSORPTION DU PHENOL SUR LES BILLES COMPOSITES D'ALGINATE DE SODIUM ET DE L'APATITE SYNTHETISEE: EN COLONNE | | 130 |
| I. | <i>Procédure expérimentale</i> | 131 |
| I.1 | L'ADSORBANT | 131 |
| I.2 | L'ADSORBAT | 131 |
| I.3 | DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODE D'ANALYSE | 131 |
| II. | <i>Résultats expérimentaux</i> | 134 |
| II.1 | DETERMINATION DE LA CAPACITE D'ADSORPTION D'AS/AP ET AS..... | 134 |
| II.2 | EFFET DE LA TENEUR DE L'ADSORBANT | 135 |
| II.3 | EFFET DE LA TEMPERATURE DE LA SOLUTION PHENOLIQUE | 136 |
| II.4 | EFFET DU PH DE LA SOLUTION PHENOLIQUE | 137 |
| II.5 | ISOTHERMES D'ADSORPTION..... | 138 |
| II.5.1 | Résultats..... | 138 |
| II.5.2 | Modélisation de l'isotherme d'adsorption..... | 139 |
| II.6 | ÉTUDES DE CINETIQUE D'ADSORPTION DU PHENOL | 141 |
| II.6.1 | Résultats..... | 141 |
| II.6.2 | Modèles cinétiques d'adsorption | 142 |
| II.7 | ADSORPTION – REGENERATION | 145 |
| II.7.1 | Résultats..... | 145 |
| II.7.2 | Modèles cinétiques de la désorption..... | 146 |

Table des matières

| | | |
|--|--|------------|
| II.8 | EFFET DE NOMBRE DE CYCLES (ADSORPTION/DESORPTION) SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION DU PHENOL PAR AS/AP | 148 |
| III. | <i>Conclusion</i> | 149 |
| CHAPITRE IX: TRAITEMENT DES MARGINES PAR LA METHODE D'ADSORPTION SUR DES BILLES COMPOSITES D'ALGINATES DE SODIUM ET DE L'APATITE SYNTHETISEE : EN COLONNE | | |
| I. | <i>Procédure expérimentale</i> | 151 |
| I.1 | L'ADSORBANT | 151 |
| I.2 | L'ADSORBAT | 151 |
| I.3 | DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODE D'ANALYSE | 151 |
| II. | <i>Resultats experimentaux</i> | 154 |
| II.1 | CARACTERISATION DES MARGINES | 154 |
| II.2 | TRAITEMENT DES MARGINES | 156 |
| II.3 | ADSORPTION – REGENERATION | 157 |
| II.4 | ETUDE DE LA DEUXIEME REACTION D'ADSORPTION/DESORPTION | 158 |
| II.5 | CONFIRMATION DES RESULTATS OBTENUS | 161 |
| II.5.1 | MEB | 161 |
| II.5.2 | Infrarouge | 163 |
| III. | <i>Conclusion</i> | 165 |
| CONCLUSION GENERALE | | 166 |
| ANNEXES | | 191 |
| ANNEXE I. DOSAGE DES POLYPHENOLS | | 192 |
| ANNEXE II. MESURE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES | | 196 |
| ANNEXE III. METHODES DE CARACTERISATION DES ADSORBANTS | | 196 |

INTRODUCTION GENERALE

L'huile d'olive est un produit iconique du bassin méditerranéen, exerçant un rôle fondamental sur les plans socio-économique et environnemental dans la majorité des pays de cette zone du monde. L'Espagne reste largement en tête pour les surfaces oléicoles avec 2,58 millions d'hectares, devançant la Tunisie (1,84 million d'hectares), l'Italie (1,35 million d'hectares), la Grèce (1,16 million). Au Maroc, La superficie oléicole nationale est passée de 641 000 ha en 2002/2003 à 1 045 000 ha en 2017/2018, soit une augmentation de 63 % (**PNLPH, 2018**). En effet, L'oléiculture est l'une des filières phares du Plan Maroc Vert, il joue un rôle très important sur le plan socio-économique. La production annuelle nationale d'olives au Maroc est estimée aux environs de 2.5 millions de tonnes, La région de Marrakech Safi produit 378593 tonnes soit 15% de production national (**PNLPH, 2018**). 65% de cette production est orienté pour la fabrication d'huile d'olive, mais cette industrie oléicole engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produits liquides (margine). Les quantités annuelles de margine produites à la région de Marrakech Safi est environ 100000 m³.

Ces margine posent de sérieux problèmes pour l'environnement. Leurs effets nocifs dérivent en grande partie de leur contenu en polyphénols très difficilement biodégradables. Ces derniers inhibent également la croissance des microorganismes, et spécialement les bactéries. Grâce à la technique de l'analyse par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse plusieurs composés phénoliques ont été identifiés dans les margine (**RANALLI, 1991 ; SAYADI ET AL., 2000 ; ALLOUCHE AND SAYADI, 2004 ; ELBOUGHDIRI ET AL., 2007**). Les composés phénoliques sont très dangers sur la santé humaine, en effet, les phénols touchent la santé des êtres humains en dénaturant des protéines et détruire les cellules (**LIDIJA, 2015**), ainsi que causes des problèmes organoleptiques, a des fortes concentrations. Les composés phénoliques sont à l'origine de graves problèmes de pollution. Leur danger majeur provient de leur toxicité même à des faibles doses et de leur forte récalcitrante à la biodégradation. Ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. En effet, Le phénol a été détecté dans les eaux souterraines, les eaux de surfaces, les eaux potables, les eaux

de pluie, les eaux de ruissellements urbaines et les effluents industriels (**GIANFREDA ET AL. 2003**). Le niveau de contamination des eaux souterraines par les bassins de stockage des margines dépend de plusieurs facteurs à savoir, la nature de sol, le niveau de profondeur de la nappe et son taux d'écoulement (**BOUKHOUBZA, 2010**). Le déversement des margines dans le réseau des eaux usées domestiques et dans les oueds créent des perturbations pour les stations de traitement des eaux usées, en effet, Les analyses réalisées fréquemment par l'ONEP et la RADEMA à l'entrée des STEP pendant la campagne oléicole enregistrent des niveaux d'oxygène très bas et présence des poly phénols.

Par conséquent, Le développement et l'application de traitements pour réduire l'impact des polyphénols des margines s'avère nécessaire pour la protection de l'environnement et de la santé publique. Divers procédés ont été étudiés par plusieurs auteurs pour éliminer les phénols, à savoir l'oxydation (**CELALETTIN ET AL., 2010 ; LI ET AL., 2012**), LA DISTILLATION (**OUABOU ET AL., 2014B**), la coagulation (**ACHAK, 2010**), l'ozonation (**OLIVIER ET AL., 2009**), infiltration-percolation (**ACHAK ET AL., 2009B**), technologie membranaire (**WASEEM ET AL., 2019**) et l'adsorption (**VILLAR DA GAMA ET AL., 2018 ; SELLAOUI ET AL., 2019**). L'adsorption n'est pas une technique récente mais elle doit être largement développée pour améliorer ses applications industrielles. Le charbon actif est bien connu pour son pouvoir d'adsorption (**ÖZGÜR ET FERHAN, 2007 ; ZEBOUDJ ET AL., 2014**); cependant le prix de revient élevé de ce support adsorbant est un inconvénient non négligeable.

Depuis quelques années, l'étude de nouveaux matériaux a pris de l'ampleur. La recherche de produits de substitution a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels pour un environnement durable. Beaucoup de ces matériaux ont été testés pour l'élimination des phénols (**IMRAN ET AL., 2012, DE ET AL., 2016**). Ainsi, Achak et al ont étudié la cinétique d'adsorption de l'hydroxytyrosol et le tyrosol sur la peau de banane et le son de blé. Les résultats obtenus a montré que la cinétique de réaction est très rapide (96% d'abattement après 3h de réaction pour la banane et 85% d'abattement après 4 h de réaction pour le son de blé). Girish et al ont réalisé une étude comparative entre plusieurs bio adsorbants dans le but a montré leur efficacité pour l'élimination de phénol et ses dérivées (**GIRISH ET AL., 2012**).

Toutes ces investigations se sont orientées vers des procédés de traitement faisant appel à de nouveaux matériaux, d'origine naturelle et moins coûteux. Cette étude s'inscrit dans cette perspective, en considérant comme adsorbant des apatites, disponibles localement, au niveau de la cité minière de Khouribga qui est considérée comme la plus importante zone de production de phosphates du monde, pour la rétention des phénols en solutions aqueuses artificiellement polluées et dans des eaux usées industrielles (marginées).

L'efficacité de cet adsorbant dans les processus de dépollution connaît un grand succès notamment pour les métaux lourds (**SAOYABI ET AL., 2016 ; OUMANI ET AL., 2019**), mais son utilisation reste quelques fois limitée pour les polluants organiques. Ainsi que ses particules finement divisés engendrent des difficultés de séparation vis-à-vis de l'eau traitée.

L'encapsulation au sein des billes de bio-polymères permet de pallier ce problème tout en conservant leurs propriétés d'adsorption après usage et saturation.

L'alginate est un des polymères qui a fait l'objet de nombreuses études, en raison de sa grande capacité à fixer une large gamme de polluants métalliques en solutions aqueuses (**ESCUDERO ET AL., 2017**). En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les billes composites adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans le procédé d'adsorption. Pour atteindre notre objectif, nous avons optimisé d'une part les propriétés adsorbantes des apatites à l'état natif et modifiées vis-à-vis des phénols, et d'autre part, nous avons étudié la possibilité de développer un matériau composite à base des apatites immobilisée par encapsulation dans un gel d'alginate pour l'élimination des composés phénoliques en solution aqueuses et dans les margines. Les billes résultant de cette combinaison présentent des capacités d'adsorption très intéressantes.

Ce travail est structuré en trois parties.

- L'étude bibliographique, divisée en quatre chapitres, constitue la première partie de ce manuscrit. Le premier chapitre rassemble les données et les

INTRODUCTION GENERALE

statistiques sur la problématique des margines dans la région de Marrakech Safi. Le deuxième chapitre est consacré au rappel détaillé sur la structure des apatites et des alginates et leurs méthodes de synthèse, tandis que le troisième chapitre est consacré au rappel détaillé sur les méthodes de rétention des phénols en solution aqueuses et dans les margines notamment la technique de l'adsorption, En fin, les isothermes et les modèles cinétiques de l'adsorption ont été abordés dans le quatrième chapitre.

- La deuxième partie est consacrée à la préparation et la caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude comme adsorbants.
- La dernière partie présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination des composés phénoliques par adsorption sur les matériaux préparés. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer les composés phénoliques.

Partie A. : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I. Problématique des margines
dans la région de Marrakech Safi en
chiffres

I. Généralités sur la zone d'action de l'ABHT

I.1 Données générales

Le bassin de Tensift, zone extrêmement importante du point de vue socio-économique, est un exemple frappant des méfaits de la pollution. Cette zone englobe la totalité du domaine d'action de l'Agence du Bassin hydraulique de Tensift. Elle fait partie de la région de Marrakech – Safi et s'étale sur une superficie de 2 393 km². Le territoire présent un allongement orienté sensiblement Est – Ouest d'une longueur d'environ 170 km. Sa délimitation est définie par les crêtes du haut Atlas au Sud et à l'Est, au Nord par le bassin d'oued Oum Rbiaa et à l'Ouest par l'océan atlantique. En raison de son étendue et de son relief, la zone du plan se caractérise par un climat très différencié d'une zone à l'autre. Ainsi, le climat est semi-aride influencé par le courant froid des Canaries dans la zone côtière, semi-aride chaud dans les Jbilet et continental de type aride dans le Haouz et le Mejjate. Les précipitations sont faibles et caractérisées par une grande variabilité spatio-temporelle. La pluviométrie moyenne annuelle est de l'ordre de 250 mm à Marrakech et peut atteindre 800 mm sur les sommets de l'Atlas. Les températures moyennes mensuelles varient entre 17°C et 20°C. Les mois les plus chauds sont généralement Juillet et Août (25°C à 29°C sur l'Atlas et la plaine du Haouz et 19°C à 24°C dans les zones côtières). Les températures maximales enregistrées atteignent 48.1°C (en Juillet 2012) au niveau de la station de Marrakech et les températures minimales -11.2°C au niveau de la station d'Abadla (en Février 1985). L'évaporation moyenne annuelle varie de 1 800 mm sur le versant atlasique à 2600 mm dans la plaine du Haouz. Les ressources en eau de surface, à l'échelle de la zone d'étude sont très irrégulières et inégalement réparties **(PDAIRE, 2010)**.

I.2 Ressources en eau

Les ressources en eau de surface, à l'échelle de la zone du plan, sont très irrégulières et inégalement réparties. Le Haut Atlas constitue le château d'eau des écoulements de surface, puisque les oueds les plus importants y prennent naissance, alors que la plaine est une zone de transition et d'utilisation de l'eau (Figure I.1). La région est caractérisée par la présence de structures géologiques très diversifiées qui sont à l'origine de l'inégale répartition géographique des eaux souterraines. Les unités

Chapitre I : Problématique des margines dans la région de Marrakech Safi en chiffres

hydrogéologiques d'extension notable sont comprises dans la couverture sédimentaire qui forme le sous-sol de plaines et de plateaux. Le volume annuellement renouvelable en eau souterraine est globalement évalué à 554 Mm³/an représenté à 80% par les nappes du Haouz-Mejjate et de la Bahira. Le tableau 1.1 récapitule le bilan des nappes dans la zone du plan dont le volume global exploitable ne dépasse guère 506 Mm³/an.

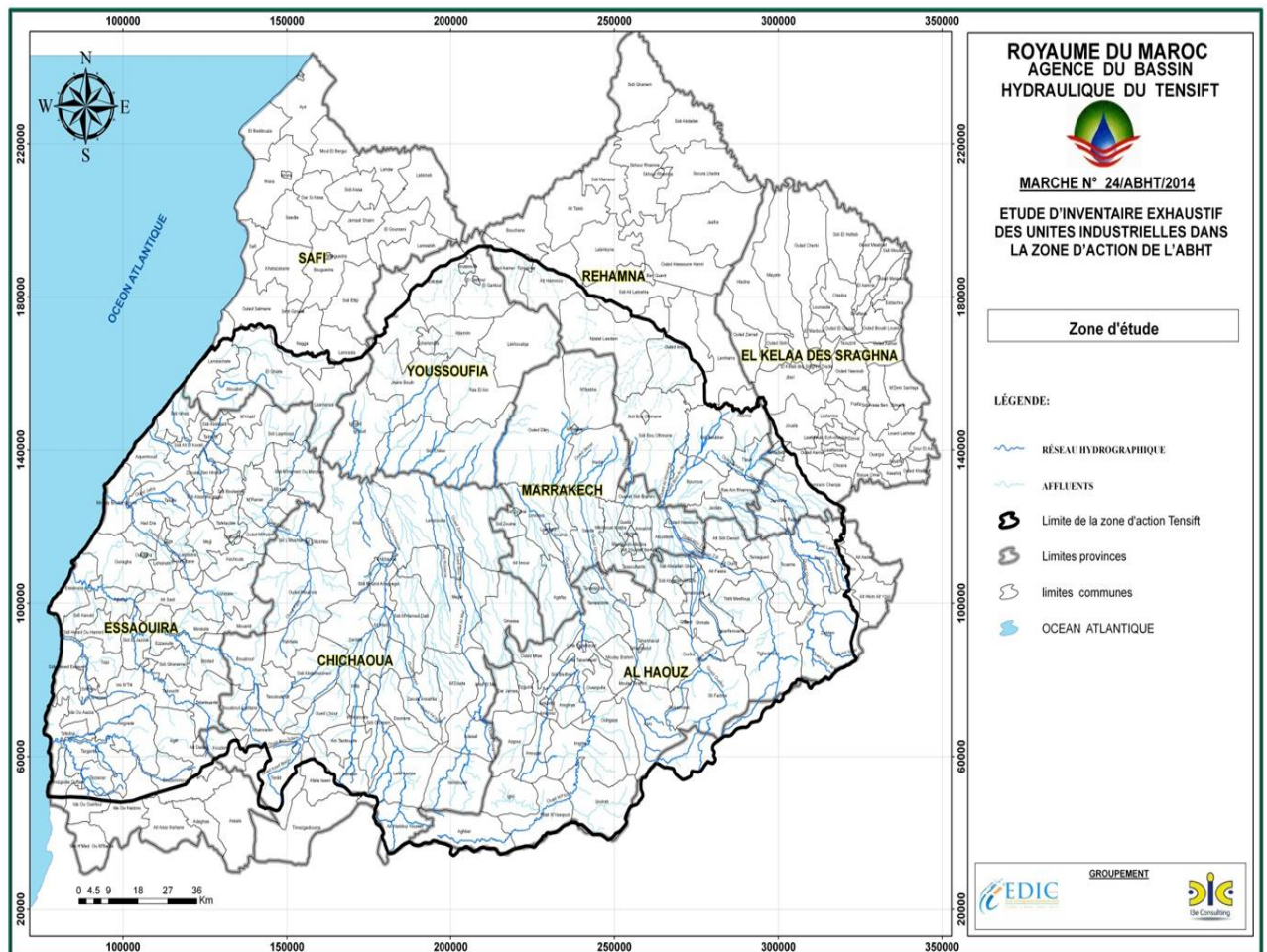


Figure I-1: réseau hydrographique dans la zone d'action de l'ABHT (PDAIRE, 2010)

Tableau I.1: Récapitulatif des ressources en eau souterraine exploitables (en Mm³/an) (PDAIRE, 2010)

| Nappes | | NAPPE HAOUZ (Mm ³) | NAPPE BAHIRA (Mm ³) | NAPPE BOUSBAA (Mm ³) | NAPPE MESKALA (Mm ³) | NAPPE COTIERE_ESSAOUIRA (Mm ³) | TOTAL (Mm ³) |
|---|---|--------------------------------------|---------------------------------------|--|--|--|-----------------------------|
| E1 | Apport pluviométrique | 98 | 45 | 19 | 37 | 26 | 225 |
| E2 | Infiltration des oueds | 84 | 0 | 8 | 0 | 0 | 92 |
| E3 | Apports profonds et latéraux | 98 | 7 | 28 | 0 | 19 | 152 |
| E4 | Retour des eaux (Irrigation + réseau divers) | 242 | 11 | 3 | 2 | 1 | 259 |
| Total Entrée | | 522 | 63 | 58 | 39 | 46 | 728 |
| S1 | Sources captées | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| S2 | Sources non captées et drainage par les oueds | 0 | 2 | 27 | 9 | 0 | 38 |
| S3 | Pompages | 627 | 88 | 22 | 11 | 15 | 763 |
| S4 | Sortie vers autre nappe ou vers la mer | 0 | 3 | 11 | 19 | 31* | 64 |
| S5 | Evaporation | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| Total sortie | | 627 | 103 | 60 | 39 | 46 | 875** |
| Apports spécifiques: E1+E3-S4 en Mm³/an | | 196 | 49 | 36 | 18 | 14 | 313 |
| Bilan nappe | | -105 | -40 | -2 | 0 | 0 | -147*** |

31* : sorties vers la mer

875** : Ces sorties comptent 686Mm³ par pompages effectués dans la zone d'action de l'ABHT et 77 Mm³ par pompages au niveau de la zone d'action de l'ABHOER.

I.3 Qualité des eaux

La qualité des eaux de surface est globalement bonne, hormis des dégradations observées notamment au niveau des tronçons situés à l'aval des villes et centres urbains. La qualité des eaux de la nappe du Haouz-Mejjate est généralement acceptable et apte à l'approvisionnement en eau potable ou pour l'irrigation, sauf dans la partie jalonnant l'oued Tensift, où la qualité des eaux s'est relativement dégradée. La qualité de l'eau de la nappe de la Bahira est généralement moyenne à mauvaise à cause de la salinité qui est très élevée par endroits et des teneurs assez élevées en nitrates. Au niveau des bassins côtiers, les eaux de la nappe quaternaire entre les oueds Ksob et Tidzi sont généralement de bonne qualité chimique. Celles du plateau d'Akermoud se caractérisent par une diversité de faciès due aux variations de la nature lithologique des formations aquifères et aux échanges hydrauliques entre ces formations. En général, le lessivage des formations encaissantes rend les eaux de la nappe chargées en sulfates, anhydrites et gypse. La qualité chimique des eaux des bassins de Meskala-Kourimate et

Oulad Bousbaa, est en général bonne, avec des résidus secs oscillant entre 0,5 et 2 g/l. La qualité chimique des eaux du bassin d'Essaouira est en général bonne, avec des résidus secs allant de 1 à 2 g/l (**PDAIRE, 2010**).

II. Unités industrielles de trituration des olives :

II.1 Introduction

La population des provinces de la zone d'action de l'ABHT est de l'ordre de 4 268 626 habitants selon le recensement général de la population de 2014. Cette région est réputée pour la grande diversité de ses productions végétales, Un important producteur d'olives avec 123.000 ha ; soit 20 % de la de la superficie nationale et 70 % des exportations nationales en conserves d'olives (**I U I, 2014**). Les huileries représentent de toute évidence le foyer de pollution le plus menaçant, car il s'agit d'une activité saisonnière (Décembre-Janvier-Février) et répartie sur la quasi-totalité du bassin (avec des concentrations marquées à Al Haouz et Marrakech). Elle entraîne de ce fait une forte concentration en matières organiques, grandes consommatrices de l'oxygène dissous de l'eau.

II.2 Nombre des unités industrielles

Le nombre des huileries à la région selon le mode de traitement pour chaque province est résumé dans le tableau I.2.

L'analyse des données du tableau montre que le nombre des huileries traditionnel est plus important par rapport aux huileries modernes et semi modernes, ce qui montre l'ampleur du problème dans cette région, des valeurs et des statistiques différentes sont constatées également entre les valeurs mentionnées dans le tableau et ceux d'une étude du Schéma Directeur générale des margines réalisée par l'ABHT en 2009 (**SDGM, 2009**). La différence en nombre d'unités traditionnelles entre les deux études est de l'ordre de 60 % en faveur de SDGM; soit 1176 unités traditionnelles pour le SDGM et 478 pour IUI. Ceci dû à la fermeture réelle d'une majorité d'unités traditionnelles ou leur transformation en unité modernes ou semi modernes (selon des enquêtes de terrain réalisées en étroite collaboration avec les autorités locales pendant l'étude d'IUI).

Tableau I.2: nombre des unités de trituration des olives au niveau dans la zone d'action de l'ABHT

| Province | traditionnelles | Semi modernes | Moder nes | Total |
|-----------------------------|------------------------|----------------------|------------------|--------------|
| Chichaoua | 86 | 55 | 0 | 141 |
| El Kelaa des Sraghna | 19 | 3 | 36 | 58 |
| Essaouira | 218 | 30 | 8 | 256 |
| El Haouz | 127 | 61 | 11 | 199 |
| Marrakech | 16 | 12 | 8 | 36 |
| Safi | 11 | 34 | 67 | 112 |
| Rhamna | 1 | 0 | 0 | 1 |
| TOTAL | 478 | 195 | 130 | 803 |

II.3 Volume des margines produit

Vu la difficulté de calcul du volume des margines, l'estimation a été réalisée en se basant sur la quantité des olives triturées et le volume des eaux utilisées. L'analyse des données du tableau I.3 montre que le volume global des margines générées au niveau de la zone d'action de l'ABHT est de l'ordre 91070 M³/compagne. Les huileries modernes génèrent seuls 55% de ce volume. Ce qui montre que les unités moderne plus polluants même que leur nombre ne dépasse pas 130 unités, ceci dû aux grandes quantités des olives triturés par ces unités. L'analyse du tableau montre également que la province d'El Kelaa des Sraghna est la province la plus touchée par ce problème de déversement des margines.

Tableau I.3: Volume des margines produit au niveau dans la zone d'action de l'ABHT(en M³)

| Province | traditionnelles | Semi modernes | Modernes | Total |
|-----------------------------|-----------------|---------------|----------|----------|
| Chichaoua | 2450 | 7210 | 0 | 9660 |
| El Kelaa des Sraghna | 209.98 | 866.75 | 27946.09 | 29022.82 |
| Essaouira | 12070.385 | 776.55 | 2543.25 | 15390.19 |
| El Haouz | 4169.145 | 9308.34 | 3984.5 | 17461.99 |
| Marrakech | 913.525 | 2037.8 | 5842.5 | 8793.825 |
| Safi | 79.2 | 1313.185 | 9327 | 10719.39 |
| Rhamna | 22 | 0 | 0 | 22 |
| TOTAL | 19914.235 | 21512.63 | 49643.34 | 91070.2 |

II.4 Charges polluante générée par les margines

L'analyse des données du tableau I.4 montre que les huileries rejettent au niveau de la zone d'étude une charge polluante annuelle en 2014 de 113 834 T/an en DCO (I U I, 2014). En effet, les huileries traditionnelles génèrent 22 238 T/an en DCO et les unités modernes et semi modernes génèrent 91 596 T/an. Par contre en 2009, la charge polluante annuelle était 3950 T/an en DCO. Cette différence est principalement due à l'application des ratios du nouvel arrêté pour le calcul de la pollution dans le cadre d'IUI. En effet, les valeurs desdits ratios des charges polluantes sont actuellement plus élevées ce qui implique des charges polluantes évaluées plus importantes (Arrêté n°2944, 2013).

Tableau I.4: Production et charge polluante des huileries traditionnelles et modernes/semi moderne

| Provinces | Production (T/an) | DCO (Kg/an) | DBO5 (Kg/an) | MES (Kg/an) |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Huileries Traditionnelles | | | | |
| ESSAOUIRA | 8 225 | 10 930 626 | 2 697 702 | 1 052 762 |
| SAFI | 118 | 156 822 | 38 704 | 15 104 |
| K. SRAGHNA | 270 | 358 298 | 88 429 | 34 509 |
| CHICHAOUA | 2 048 | 2 721 792 | 671 744 | 262 144 |
| MARRAKECH | 1 091 | 1 449 275 | 357 684 | 139 584 |
| AL HAOUZ | 4 982 | 6 620 945 | 1 634 063 | 637 683 |
| REHAMNA | - | - | - | - |
| Total - Traditionnelle | 16 733 | 22 237 758 | 5 488 326 | 2 141 786 |
| Huileries Modernes et Semi Modernes | | | | |
| ESSAOUIRA | 4 722 | 2 839 248 | 726 126 | 346 026 |
| SAFI | 16 017 | 20 707 694 | 5 114 978 | 2 006 638 |
| K. SRAGHNA | 33 133 | 9 720 224 | 2 560 191 | 949 611 |
| CHICHAOUA | 6 871 | 9 131 559 | 2 253 688 | 879 488 |
| MARRAKECH | 10 446 | 6 142 404 | 1 573 158 | 755 058 |
| AL HAOUZ | 16 709 | 20 817 595 | 5 148 086 | 2 034 326 |
| REHAMNA | - | - | - | - |
| Total - M et SM | 87 897 | 69 358 724 | 17 376 227 | 6 971 147 |
| Total | 104 630 | 91 596 482 | 22 864 553 | 9 112 933 |

II.5 Composition des margines

La composition chimique des margines est très variable. Elle dépend de plusieurs facteurs tels que la zone de production, la variété et le degré de maturation des olives triturées, le processus et les pratiques de trituration et le temps de décantation. Le tableau I.5 montre cette variété en se basant sur l'analyse des différentes margines issues de plusieurs unités de trituration à la zone d'action de l'ABHT (**IDPRE, 2015**).

Les margines sont des liquides d'aspect trouble, leur PH varie de 5 à 6, Cette acidité est due à la présence d'acides organiques (acides phénoliques, acides gras...). La conductivité électrique varie de 5 à 20ms/cm. Cette minéralisation est due à la présence des ions Na⁺, Cl⁻ et Ca²⁺... proviennent de sels ajoutées pour la conservation des olives avant leurs triturations. La richesse en matière organique, exprimée en DCO et DBO₅

Chapitre I : Problématique des margines dans la région de Marrakech Safi en chiffres est généralement élevée et qui dépassent largement aux valeurs limites générales de rejet dans les eaux superficielles ou souterraines. Elle varie en fonction du mode d'extraction des olives, elle varie entre 20 et 180 g/l. Les margines contiennent aussi de grandes quantités de polyphénols, en effet, sa concentration varie de 9 à 100 mg/l en terme de l'indice de phénol selon la méthode de trituration, ces valeurs sont supérieures à celle de la valeur limite générale de rejet dans les eaux superficielles ou souterraines. Le tableau I.5 montre également que les margines contient des composés minéraux comme les nitrates et les phosphates, ces résultats sont supérieurs à celle de la norme. Pour le dénombrement des Coliformes totaux et fécaux, les résultats obtenus montre l'absence totale de ces germes.

Chapitre I : Problématique des margines dans la région de Marrakech Safi en chiffres

Tableau I.5: Analyses des margines issues de différentes unités industrielles dans la zone d'action de l'ABHT

| Province | Marrakech | Al Haouz | Essaouirra | El Kelaâ des Sraghna | Safi | Rhamna |
|---|---|--|--|---|-----------------------------|---------------------------------------|
| Commune | Al ouidane | Ghmat | Ounagha | Tamellalt | Tnin Ghiat | Ras Elain |
| Nom d'Huilerie | Huilerie Ahmed Ouskar | Huilerie Groupement d'intérêt | Huilerie Elguedayme | Huilerie Olico | Huilerie Azedine Achik | Olive vert |
| Consommation d'eau | 270 m ³ /campagne | 600 m ³ /campagne | 60 m ³ /campagne | 2000 m ³ /campagne | 45 m ³ /campagne | 60 m ³ /campagne |
| T° | 24,9 | 32 | 33,4 | 25,1 | 25,5 | 29,8 |
| pH | 4,9 | 5,8 | 5,4 | 4,5 | 6 | 4,8 |
| CE (µS/cm) | 10013 | 19933 | 15667 | 5000 | 20000 | 18697 |
| Turbidité | 16917 | 2167 | 2760 | 283 | 3970 | 3850 |
| O₂ dissous (mg/l) | 1,2 | 0,4 | 0,6 | 3,5 | 0,7 | 3,7 |
| MES (mg/l) | 49630 | 9819 | 2507 | 88911 | 7417 | 9721 |
| DCO (mg/l) | 54836 | 92246 | 64935 | 167456 | 24846 | 78853 |
| DBO₅ (mg/l) | 27233 | 17567 | 16567 | 71367 | 9547 | 30200 |
| MO (mg/l) | 36434 | 42460 | 32690 | 103397 | 14647 | 46418 |
| NH₄⁺ (mg/l) | 33,37 | 18 | 0,73 | 42 | 30,90 | 0,94 |
| NTK (mg/l) | 1400 | 940 | 1960 | 1400 | 840 | 81 |
| PO₄³⁻ (mg/l) | 31,67 | 75 | 83,13 | 33 | 7,94 | 5,85 |
| PT (mg/l) | 62,39 | 198 | 384,43 | 63 | 25,17 | 13 |
| Phénols (mg/l) | 11 | 12 | 9,96 | 32 | 12,2 | 14 |
| CF (UFC/100 ml) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CT (UFC/100 ml) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Bassin de stockage | 2 bassins en béton de 1300 m ³ | Bassin en béton de 1563 m ³ et Bassin en géomembrane de 3750 m ³ | bassin traditionnel de 30 m ³ | Bassin en béton de 12800 m ³ | Réseau | Bassin en béton de 126 m ³ |

II.6 Méthodes de stockage des margines

Ces margines sont soit stockées dans des bassins non conformes aux normes en vigueur soit rejetées aléatoirement dans le milieu naturel ou rejoignent le réseau d'assainissement. Dans l'ensemble, les margines sont rejetées directement dans les cours d'eau ou sont transportées après stockage vers des points de rejet

Chapitre I : Problématique des margines dans la région de Marrakech Safi en chiffres

clandestins. Ces rejets constituent une grande contrainte environnementale mettant en péril les ressources en eau, par la pollution déversée à l'état brut dans les cours d'eau, les nappes phréatiques, le sol et dans le réseau public d'assainissement. le tableau I.5 montre le milieu receveur de plusieurs unités industrielles dans la zone d'action de l'ABHT, les photos ci-dessus illustre également les méthodes adoptées pour le stockage des margines.



Figure I-2 : Bassins (avec géomembrane) Pour le stockage des margines



Figure I-3: Bassins en béton pour le stockage des margines

Chapitre I : Problématique des margines dans la région de Marrakech Safi en chiffres



Figure I-4: Bassins aléatoires pour le stockage des margines



Figure I-5: Bassins de stockage des margines (système biphasique)



Figure I-6: Déversement des margines dans le sol

II.7 Impact de margines sur la qualité des eaux souterraines

Le tableau I.6 montre les résultats des analyses de plusieurs points d'eau en aval des huileries étudiées. D'après les résultats trouvés, on a constaté que la plupart des puits en aval des huileries concernées sont de qualité bonne à très bonne. Ces résultats ne signifient pas qu'il n'y a pas d'effet sur la qualité des eaux souterraines, cela peut être dû à l'absence de puits en aval immédiat des bassins de stockage, et parfois à l'absence de nappes généralisées dans certains cas.

Tableau I.6: Analyses des eaux de différents puits en aval des unités industrielles dans la zone d'action de l'ABHT

| Province | Marrakech | Al Haouz | El Kelaâ des Sraghna | Rhamna |
|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Commune non de puits | Al ouidane Ahmed Ouskar | Ghmat Puits de l'association | Tamellalt Puits Saprolive | Ras Elain Puits haj Brahim |
| Profondeur (m) | 110 | 60 | 96 | 50 |
| T° | 24,9 | 28,5 | 28,9 | 29,2 |
| pH | 7,9 | 6,9 | 9 | 8,4 |
| CE (µS/cm) | 236 | 1300 | 1650 | 970 |
| Turbidité | 2 | 0,4 | 27,4 | 123 |
| O ₂ dissous (mg/l) | 4,4 | 4,2 | 4,8 | 4,2 |
| MES (mg/l) | 69 | 27 | 43 | 173 |
| DCO (mg/l) | 106 | 24 | 37 | 56 |
| DBO ₅ (mg/l) | 3 | 0 | 1 | 11 |
| MO (mg/l) | 1,1 | 3,2 | 4,88 | - |
| NH ₄ ⁺ (mg/l) | 0,03 | 0,03 | 0,01 | 0,01 |
| NTK (mg/l) | 4,2 | 4,1 | 3,1 | 3,6 |
| PO ₄ ³⁻ (mg/l) | 0,16 | 0,09 | 0,07 | 38,08 |
| PT (mg/l) | 0,52 | 0,27 | 0,15 | 0,27 |
| Phénols (mg/l) | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 |
| Cl (mg/l) | 184 | 199 | 341 | 412 |
| SO ₄ (mg/l) | 83 | 18 | 61 | 54,5 |
| CF (UFC/100 ml) | 2 | 10 | 70 | 241 |
| CT (UFC/100 ml) | 5 | 23 | 118 | 325 |

Chapitre II. Généralités sur les apatites et les alginates

I. Apatites

I.1 Introduction

Apatite est le minéral phosphaté le plus abondant sur la terre ; il se forme dans une très large variété d'environnements. Tous les phosphates de calcium évoluent en milieu naturel vers une forme de plus en plus stable : l'apatite. Les paléontologues ont découvert des animaux fossiles très anciens dont les tissus mous ont été minéralisés instantanément ; muscles, branchies, peau et organes internes sont imprégnés par du phosphate de calcium apatitique et apparaissent comme pétrifiés **(MARTILL, 1994)**. L'apatite naturelle contient généralement une grande quantité d'éléments en traces. L'inventaire complet de ces éléments serait long, car l'apatite à elle seule est susceptible de contenir en concentration notable le tiers des éléments rassemblés dans le tableau de la classification périodique **(MURRAY ET AL., 1983)**. Ainsi plus de 35 éléments en traces sont signalés dans certaines apatites naturelles dont Ag, As, Cd, Cr, I, La, Mo, Pd, Sb, Se, Sn, Sr, U, Y, B, Be, Ba, Co, Li, Pb, Ni, V, Zn et Zr... **(TOOMS ET AL., 1969)**.

I.2 Propriétés physicochimiques

Ces minéraux ont une stabilité chimique et thermique remarquable, une solubilité très faible en pH neutre ou basique. La solubilité des apatites est rétrograde : elle diminue lorsque la température augmente. Ce comportement de l'apatite vis à vis de la température a été très largement étudié pour les apatites magmatiques par les utilisateurs de la méthode des traces de fission **(BRIGGS ET AL., 1981)**. Les apatites les plus étudiées sont les phosphates et principalement les phosphates de calcium, leurs propriétés dépendant toutefois de leur composition. Moursalou et al., ont déterminé les paramètres physico-chimiques favorables à la dissolution des phosphates naturels. Selon ces résultats, la dissolution est plus importante lorsque l'acidité est plus forte **(MOURSALOU ET AL., 2010)**. D'autres auteurs ont développé un nouveau modèle pour décrire la dissolution de la roche phosphatée en solutions acides **(MGAIDI ET AL., 2018)**.

I.3 Structure cristallographique des apatites

L'apatite cristallise dans le système hexagonal du groupe spatial $P6_3/m$ avec les paramètres cristallographiques suivants: $a = b = 9,432 \text{ \AA}$ et $c = 6,881 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ caractérisé par un empilement quasi compact des groupements phosphates (**ELLIOTT ET AL., 2002**), qui forme deux types de tunnels parallèles à l'axe c . Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I). Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par les atomes des autres ions calcium, notés Ca(II), et occupé par les ions OH^- . La taille de ce dernier tunnel (3 \AA pour l'hydroxyapatite phosphocalcique, notée HAp) confère aux apatites des propriétés d'échangeurs d'ions. Ces substitutions engendrent des variations de cristallinité, de stabilité thermique et de solubilité. En tenant compte des deux sites cristallographiques des atomes de calcium Ca(I) et Ca(II), on peut donc représenter l'hydroxyapatite phosphocalcique par la formule suivante : $[\text{CaI}]_4 [\text{CaII}]_6 (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$.

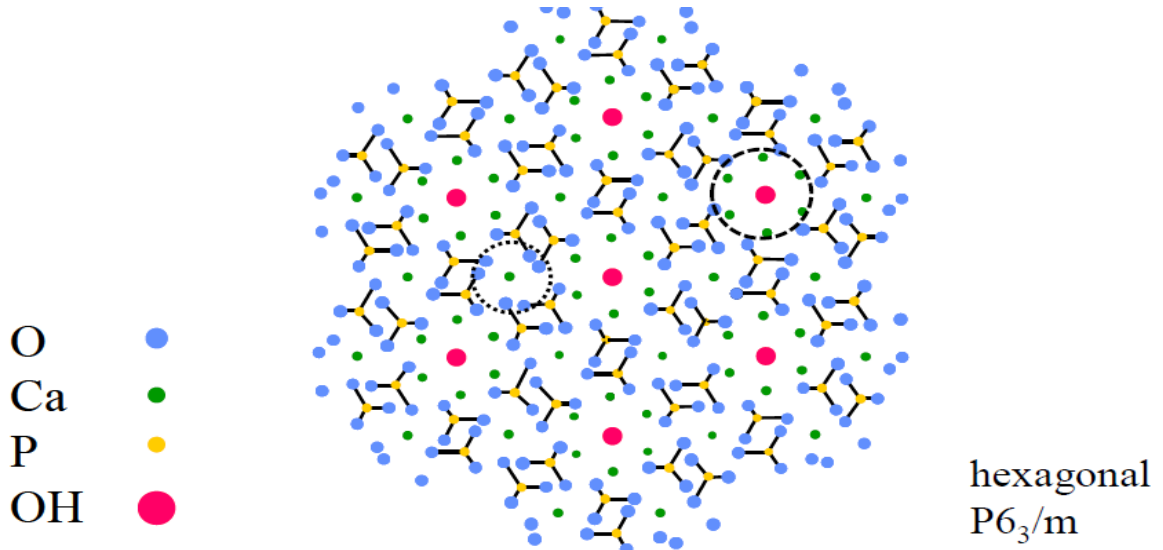


Figure II-1: Structure cristallographique de la maille d'hydroxyapatite représentée en projection selon le plan (001). Les cercles représentent les tunnels (pointillés fins : tunnel parallèle à l'axe ternaire, contenant les ions colonnaires Ca^{2+} I ; pointillés larges : tunnel parallèle à l'axe sénaire, bordés par les ions Ca^{2+} II) (Grunenwald, 2014)

La principale caractéristique de la structure apatitique est d'admettre un grand nombre de substitutions, qui laissent inchangé la structure cristallographique, mais lui confère des propriétés physico-chimiques intéressantes (**N'RIAGU ET MOORE, 1984**). Les ions situés dans les tunnels sont relativement peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable. La dimension du tunnel leur confère une grande mobilité et par conséquent permet des substitutions aisées (**WRIGHT, 1969**). Un premier type de substitution consiste en un échange des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} ou OH^- par d'autres ions de même charge mais de taille différente (**TROMBE, 1973**). Ce type de substitution a pour conséquence sur le plan physico-chimique une légère déformation de la maille. On sait qu'en général la substitution des ions Me^{2+} ou XO_4^{3-} par des ions de même charge et de taille différente conduit à une variation des paramètres cristallographiques a et c dans le même sens. Par contre, la substitution d'un ion Y^- situé dans les tunnels conduit à des variations du paramètre a et du paramètre c en sens inverse (**TROMBE ET MONTEL, 1980**).

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$. La forme apatitique certainement la plus connue est la fluorapatite, de formule idéale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Les apatites naturelles contiennent toujours des traces de carbonates ; ainsi la fluorapatite naturelle est nommée francolite. Lorsque les ions fluor sont échangés par les ions OH^- dans la fluorapatite, on obtient l'hydroxyapatite, nommée dahlite lorsqu'elle contient des traces de carbonates. Les apatites synthétiques sont analogues aux apatites naturelles ; il est possible, dans le respect des règles d'électroneutralité, d'encombrement stérique et de polarisabilité, de synthétiser une grande variété de composés apatitiques.

I.4 Les différentes méthodes de synthèse

Plusieurs grandes voies de synthèse sont exploitées pour la préparation des apatites. Deux grands types de réactions sont en général utilisés : les réactions de précipitation en phase aqueuse (voie humide) et les réactions en phase solide (voie sèche). Il existe aussi des méthodes par sels fondus et le procédé sol-gel.

I.4.1 Réactions en phase aqueuse

Les synthèses en phase aqueuse se font selon deux voies : une méthode par neutralisation et une méthode par double décomposition.

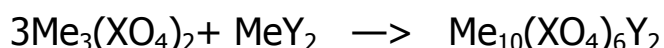
La méthode par neutralisation mise en œuvre par Wallaeyts dans le cas de la préparation de l'hydroxyapatite phosphocalcique consiste à neutraliser une solution d'acide orthophosphorique par une solution de lait de chaux fraîchement préparée et exempte de CO₂ (**WALLAEYS, 1952**). La précipitation est effectuée avec un contrôle rigoureux de la quantité de chaux versée, du pH et de la température (**SUWA ET AL., 1993**). Une forte agitation est nécessaire pour éviter la formation locale de composés différents. De plus, la solubilité de différentes phases, réactives et produits intermédiaires, dépend de la température du milieu de précipitation ; tout changement de température peut conduire à la précipitation de composés secondaires.

La méthode de double décomposition présente l'avantage, par rapport à la méthode par neutralisation, d'un pH constant tout au long de la précipitation et d'un meilleur contrôle de la stoechiométrie. De plus, l'utilisation possible de températures plus élevées (100°C) induit une meilleure cristallinité du produit obtenu. La synthèse consiste à ajouter goutte à goutte en plusieurs heures une solution du sel du cation Me dans une solution du sel de l'anion XO₄. La précipitation s'effectue en milieu basique, en présence du sel de d'anion Y. L'utilisation de la température peut être nécessaire dans certains cas. Le précipité est ensuite lavé et séché. La présence de contre-ions est un inconvénient majeur et l'étape de lavage est primordiale. Cependant pour éviter les changements de composition, il faut minimiser la quantité totale d'eau de lavage (**HONDA ET AL., 1990**).

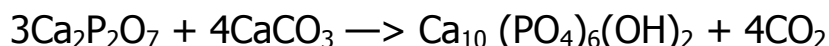
I.4.2 Réactions en phase solide

Dans le cas de réaction solide/solide, la synthèse consiste en général à chauffer un mélange réactionnel, composé de divers sels solides contenant les anions et les cations choisis en proportions telles que le rapport Me/X soit égal à 1,667. La

réaction mise en jeu peut être représentée, par exemple, par l'équation chimique suivante :



D'une autre manière, l'hydroxyapatite phosphocalcique peut être préparée à partir du pyrophosphate de calcium β et du carbonate de calcium :



Cette méthode est facile à mettre en œuvre, elle nécessite une pesée exacte (pas d'excès) et une ou plusieurs étapes mélange-broyage correctement effectuées. Elle présente l'avantage par rapport à la méthode de coprécipitation de ne pas former de contre-ions à éliminer. Par contre, le rendement de la réaction est difficilement contrôlable et il existe des risques de réactions d'oxydation, d'hydrolyse, de carbonatation ou de volatilisation des composés.

I.4.3 Réactions en sels fondus

La méthode en sels fondus permet de se rapprocher des conditions de synthèse de certaines apatites naturelles. Des phosphates métalliques à structure apatitique ont ainsi été préparés en chauffant dans un creuset de charbon un mélange en excès de fluorures ou de chlorures secs, en y ajoutant soit de l'acide phosphorique fondu, soit du phosphate d'ammonium (**SAINTE CLAIRE-DEVILLE, 1886**). Des monocristaux de chlorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ sont préparés à partir d'un mélange de CaCl_2 fondu et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (**BAUER ET KLEE, 1993**). Cette méthode permet d'obtenir des cristaux voire des monocristaux. Cependant, les cristaux obtenus sont le plus souvent mélangés à l'excès de réactifs de départ. Il faut noter que les conditions opératoires sont difficiles à mettre en œuvre : il faut fondre sans décomposer, il faut éviter la volatilisation et l'oxydation des sels (principalement les halogénures). La formation de sels doubles permet d'abaisser les températures de réaction : un système formé par l'association de deux sels peut présenter une chaleur de dissolution moindre que la somme de celle des sels pris séparément.

I.4.4 Réactions sol-gel

Le procédé sol-gel est basé sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxydes $M(OR)_n$. Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo puis à un oxyde organique. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité. Ces solutions polymériques conduisent à des gels qui permettent une mise en forme aisée de ces matériaux (films denses et transparents, poudres ultra-fines, céramiques...) avec de nombreuses applications technologiques. Le procédé sol-gel a surtout été employé avec des alcoxydes de silicium, d'aluminium, de bore et de métaux de transition **(TIAN ET AL., 1988)**.

I.5 Applications environnementales des apatites

L'apatite a été largement utilisée grâce à ses propriétés d'adsorption et d'échange ionique. Elle est capable d'immobiliser différents ions métalliques tels que Pb^{2+} et Zn^{2+} , **(SAOYABI ET AL., 2016)**. Yaacoubi et al. ont étudié l'adsorption du Cadmium par des roches de phosphates **(YAACOUBI ET AL. 2014)**. Cette adsorption a probablement eu lieu par des substitutions entre le calcium et le cadmium. Ceci a été démontré par Oumani et al. par la substitution de calcium par le chrome **(OUMANI ET AL., 2019)**. Des études physicochimiques ont été aussi réalisées sur l'adsorption de composés organiques par des apatites naturelles et synthétiques **(ERRASSIFI, 2011 ; BOUYARMANE ET AL., 2014)**. Dans ce contexte, peu d'études ont été décrites dans la littérature concernant l'adsorption des composés phénoliques par les phosphates surtout celles des margines.

I.6 Conclusion

Dans cette section, nous avons défini la structure des apatites, leurs méthode de préparation plus spécialement l'hydroxyapatite. De nombreux résultats publiés dans la littérature ont montré que l'apatite est un adsorbant efficace pour les métaux lourds. Dans ce travail, on va examiner le pouvoir d'adsorption des apatites vis-à-vis les composés phénoliques notamment celles des margines.

II. Alginate

II.1 Introduction

L'extraction des alginates à partir d'algue brune, a été réalisée par le chimiste anglais E.C. Stanford à la fin du 19^{ème} siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Son brevet explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide (**IBRAHIM ET AL., 1997**). Plus tard, en 1886, il l'identifie comme acide et la rebaptisa acide alginique. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson (**ALBADARIN ET AL., 2013**). Ces algues peuvent se trouver au bord des littoraux du monde entier. L'alginate est également l'un des polysaccharides constituant la capsule entourant certaines bactéries. Il peut également être produit par fermentation microbologique.

II.2 Structure de l'alginate

Les alginates sont des copolymères binaires linéaires composés de deux monomères, l' α -L-gulonate (noté G) et le β -D-mannuronate (noté M), liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4). Ces motifs M et G ayant une masse molaire identique égale à 194 g.mol^{-1} sont organisés en blocs formant des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Les alginates sont donc considérés comme de vrais copolymères à blocs composés de régions homopolymères d'unités M (blocs M) ou G (blocs G) séparées par des zones de structure alternée (blocs MG) (Figure II.2).

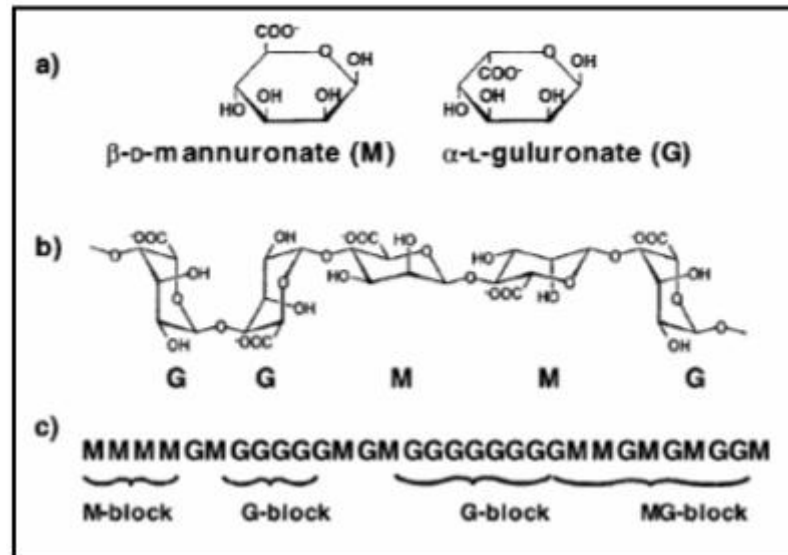


Figure II-2: présentation d'une structure d'alginate, (a) monomères mannuronate M et guluronate G ; (b) conformation des chaînes ; (c) exemple d'enchaînement des blocs M, blocs G et blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate (HAUG ET AL., 1965).

II.3 Les propriétés physico-chimiques

Les gels d'alginate en milieu aqueux dépendent de leur structure, de la proportion des résidus mannuronates par rapport aux résidus guluronates, ainsi que du nombre et de la longueur des blocs MM, GG et MG (PAUL ET AL., 2006 ; HAROON ET AL., 2017). La solubilité des alginate en solution aqueuse dépend du degré d'ionisation des groupements carboxyliques. Ainsi, les alginate sont parfaitement solubles dans l'eau lorsqu'ils sont sous forme carboxylate associées à des cations monovalents. Par contre, l'acide alginique est insoluble dans les solutions aqueuses. Il précipite à un pH inférieur à 3,5. Le pKa apparent de l'acide alginique varie de 3,7 à 4,2 en fonction de sa composition. Les alginate de sodium se dissolvent dans l'eau en formant des solutions colloïdales visqueuses à visco-élastiques. Les alginate ont la capacité de former des hydrogels en présence de cations divalents ou trivalents. Cette méthode de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylate portées par les unités monomères surtout lorsqu'ils sont de type guluronate (G) (NASTAJ ET AL.,

2016). L'addition progressive de cations divalents (Ca^{2+} par exemple) provoque la formation d'un gel élastique non thermoréversible. Cette gélification est encore largement considérée selon le modèle de la « boîte à œufs » comme le montre la figure II.3, même si ce modèle est très discuté (**BARRERA-DIAZ ET AL., 2015**). L'alginate est également un polyélectrolyte du fait des charges négatives apportées par les fonctions carboxylate des monomères, chaque monomère ayant une charge négative. Son pKa déterminé par différents auteurs est de l'ordre de 3,4- 4,2 (**RODRIGUES AND LAGOA, 2007**). De ce fait, le pH joue un rôle important dans la solubilisation des alginates.

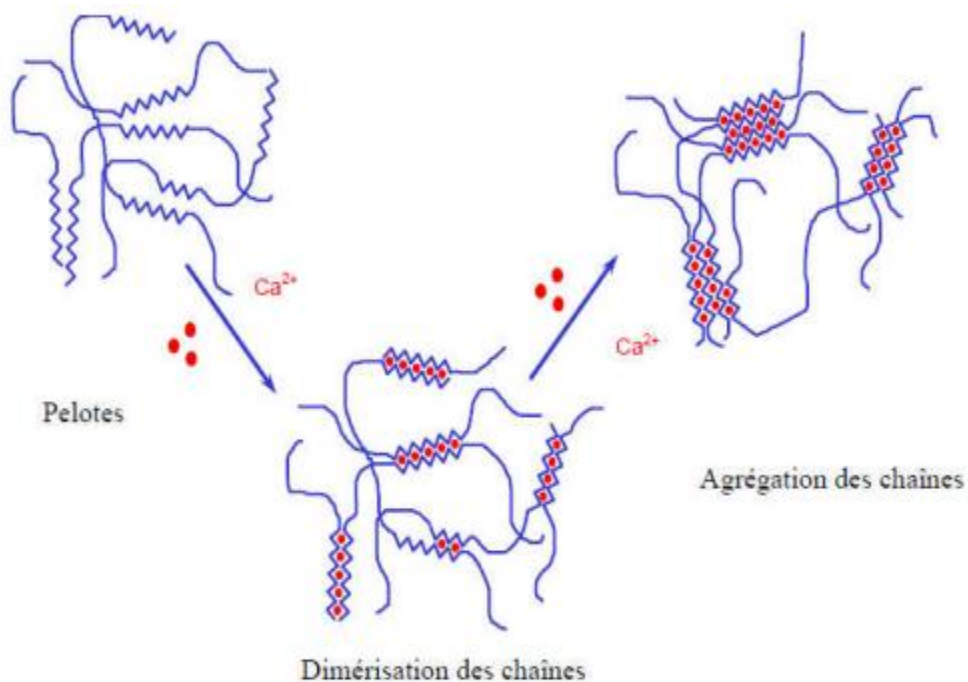


Figure II-3: Mécanisme de gélification de l'alginate « modèle de la boîte à œufs ».

II.4 Synthèse des billes de biopolymère

Peuvent être obtenues avec différentes méthodes, les trois les plus couramment utilisées sont :

II.4.1 Synthèse par extrusion :

C'est une méthode qui consiste à faire tomber goutte à goutte une solution de polymère à l'aide d'une seringue dans un bain de réticulant dans lequel s'effectue la gélification. La réaction rapide entre le polymère et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation (**ROCHER, 2008 ; FUNDUEANU ET AL., 1999 ; LEZEHARI ET AL., 2010 ; BEE ET AL., 2011**). Les billes obtenues sont homogènes en taille. Leur diamètre, généralement de l'ordre du millimètre, est ajusté en jouant sur différents paramètres, notamment le diamètre interne de l'aiguille et la distance entre l'aiguille et la solution de réticulant (**SHI ET AL., 2010**). Cette technique est largement utilisée car elle est simple à mettre en œuvre (**PARK AND CHAE, 2004**).

II.4.2 Gélification d'un aérosol

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution de polymère à l'aide d'un électro-spray. Les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille (**SERP ET AL., 2000**).

II.4.3 Synthèse par émulsion

Cette méthode repose sur la réticulation du polymère au sein d'une émulsion. La solution de polymère est dispersée au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution de polymère est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles. Les gouttes de l'émulsion servent de moule pour les gels d'alginate et on obtient des objets de taille micrométrique (**FUNDUEANU ET AL., 1998 ; CHAN ET AL., 2002**).

II.5 Applications industrielles des alginates

L'alginate est utilisé dans de nombreux domaines (Tableau II.1). Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc.

Tableau II.1: quelques applications de l'alginate [REHM and Valla, 1997)

| Application | Rôle de l'alginate |
|------------------------------|---|
| Agroalimentaire | Agent texturant (épaississant ou gélifiant) |
| Travail du papier | Amélioration de l'uniformité de surface |
| Production de céramiques | Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant |
| Pharmacie et biotechnologies | Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, empreintes dentaires |
| Crémage du latex | Concentration du latex naturel durant son extraction |
| Impression des textiles | Fixation, homogénéité de l'impression |
| Traitement des eaux | Agent coagulant floculant |

II.6 Matériaux composites

Les matériaux englobant ou mélangeant différents types d'adsorbants sont envisagés de façon à compenser ou associer les propriétés spécifiques d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet la combinaison d'adsorbants. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution. Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosan, l'agarose, des carbohydrates ou la cellulose (**Hou ET AL., 2008**). Des polymères synthétiques tels que le polystyrène ou le

polyacrylique ont également été utilisés **(YANG ET AL., 2005)**. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes, influence directement les propriétés finales du gel: porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement **(FUNDUEANU ET AL., 1999, CRINI, 2005)**. L'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère. Récemment, plusieurs études ont été menées pour encapsuler des adsorbants dans une matrice polymère en vue de leur utilisation dans le domaine de dépollution. Parmi ces matériaux encapsulés, on trouve l'alginate de Sodium **(ELY, 2010 ; AZIZ ET AL., 2019)**. Ces matériaux présentent une importante capacité à fixer des polluants organiques et inorganiques. Parmi les matériaux encapsulés avec l'alginate : la kaolinite ou de la bentonite **(SINGH ET AL., 2009)**, charbon actif - ligands magnétiques **(ROCHER ET AL., 2008)**.

II.7 Applications environnementales

Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des polymères notamment avec des alginates, pour une application dans le domaine du traitement des eaux **(AKSU ET AL. 1998 ; ABU AL-RUB ET AL., 2004)**. Lazaridis et al ont mis en place un matériel adsorbant sous une forme de billes composites alginate-goethite. La capacité d'adsorption de ces matériaux vis à vis du Cr (III) et du Cr (VI) a été évaluée ; elle augmente avec la teneur en goethite dans les billes, avec la diminution de la taille des billes et avec l'accroissement de la concentration des adsorbats en solution **(LAZARIDIS AND CHARALARUBOUS, 2005)**. D'autres auteures ont étudié l'adsorption du zinc et du toluène sur un matériau complexe composé d'alginate, de zéolite et de charbon actif **(CHOI ET AL., 2009)**. Cette étude visait à développer un nouvel adsorbant pour l'élimination à la fois, des composés organiques et inorganiques en solutions aqueuses. La capacité maximale d'adsorption du matériau composite pour le zinc et le toluène déduite de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est respectivement de 4,3 g/Kg et de 13,0 g/Kg. L'adsorption du Cr (III) et Cr (VI) sur la poudre de tige de raisin encapsulée (GS) dans une matrice d'alginate de calcium ont été étudié par Escudero et al.,

L'isotherme à équilibre a été modélisé selon l'équation de Langmuir : la capacité maximale était 6.4 et 3.6 mg/g pour Cr (III) et Cr (VI), respectivement. Les résultats de cette étude suggèrent que le (GS) piégé dans des billes d'alginate est un adsorbant efficace pour l'élimination du Cr (III) et du Cr (VI) des solutions aqueuses (**ESCUDERO ET AL., 2017**). la rétention du Cd (II) et de Cu (II) par des billes d'alginate/pectine a été étudié par Cataldo et al., , Les cinétiques de sorption des métaux par le biocomposite ont été étudiées en mode discontinu. Les meilleures conditions expérimentales de pH étaient sélectionnées sur la base d'une étude sur les propriétés acido-basiques de la pectine et de l'alginate en solution aqueuse. Le taux de sorption de ces deux métaux augmente lorsque la concentration de pectine augmente dans les billes d'alginate (**CATALDO ET AL., 2013**).

II.8 Conclusion

Les éléments de la littérature montrent que différents types d'adsorbants et de matériaux d'origines diverses, peuvent être encapsulés dans des alginates en vue de l'élimination, à la fois, des éléments métalliques et des composés organiques toxiques. Le but de ce travail est de mieux comprendre le fonctionnement d'un matériau composite constitué de l'apatite et d'alginate dans l'élimination du phénol de solutions aqueuses synthétiques et les polyphénols des margines. L'élaboration de ce bio-composite est bien décrite dans la partie suivante.

Chapitre III. Méthode de traitement des phénols et des margines

I. Méthodes de traitement des phénols

I.1 Introduction

Les composés phénoliques sont des polluants très répandus dans de nombreux effluents industriels. Le rejet des eaux usées chargées en phénols conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Dans ce chapitre, nous commençons par un état d'art sur les phénols et leurs dérivés en mettant en évidence la pollution de l'eau liée aux phénols et leurs toxicités. Nous nous intéressons aussi à présenter quelques procédés de traitement servant à la dégradation des phénols.

I.2 Définition

Le phénol a été d'abord extrait du goudron de houille en 1834 par le chimiste allemand Rung. C'est un des premiers constituants de la grande famille des composés organiques aromatiques, il est composé d'un noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle ($-OH$) (Figure III.1). Sa structure est relativement simple, le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique **(MORTIER ET AL., 2004)**.

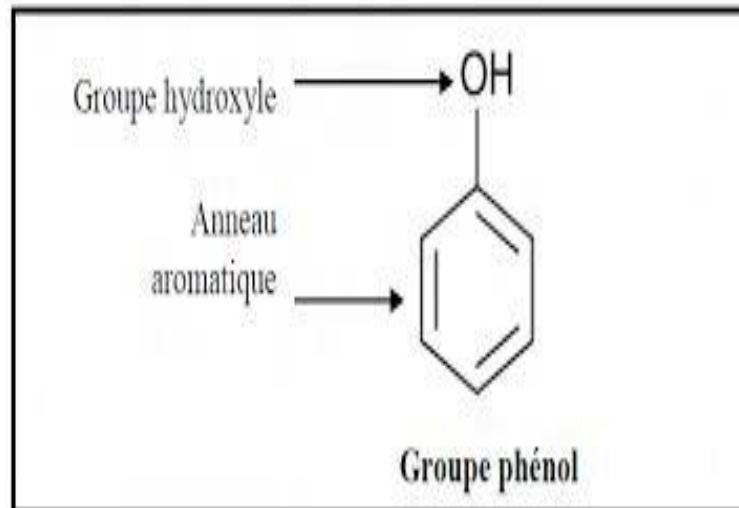


Figure III-1: structure du phénol

A l'état pur, c'est un solide à température ambiante hygroscopique et d'odeur âcre et douceâtre, de couleur blanche, il a tendance à s'oxyder légèrement au contact de l'air pour donner des traces de quinones qui le colorent en rose, puis en rouge. (Figure III.2). Il porte aussi les noms de : acide phénique, acide carbolique et hydroxybenzène. Certaines de ses propriétés physicochimiques sont regroupées dans le tableau III.1 :

Tableau III.1: Propriétés physicochimiques du phénol (MORTIER ET AL., 2004).

| | |
|--|---------------|
| Masse molaire (g/mol) | 94,11 |
| Densité liquide | 1,049 |
| Densité solide | 1,071 |
| pKa à 25°C | 9,92 |
| Point d'ébullition (°C) | 182 |
| Point de fusion (°C) | 41 |
| Tension de vapeur à 25°C (mmHg) | 0,35 |
| Inflammabilité | Combustible, |
| Limite d'explosivité | 1,3%-8,6% Vol |



Figure III-2: Photo du Phénol

Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées substituées de noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, à savoir : les chlorophénols (**ÖZGÜR ET FERHAN, 2007**), les nitrophénols (**YAACOUBI ET AL. 2015**), le tyrosol, le Cathécol et le Méthylphénol... (**ELBOUGHDIRI ET AL. 2007**).

I.3 Propriétés acido-basiques

En solution, le phénol forme un acide très faible. Par contre son acidité est plus forte que ceux des alcools (pKa à 25°C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9,9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution. En effet, lors de la prise du proton H⁺ du groupement hydroxyle (OH⁻), la charge négative est ainsi délocalisée autour du cycle en en position ortho ou para selon la stabilité de résonance de l'ion phénolate comme le présente la figure III.3. L'une des paires d'électrons libres sur l'atome d'oxygène s'interfère avec les électrons délocalisés sur le noyau benzénique (**BALASKA, 2015**).

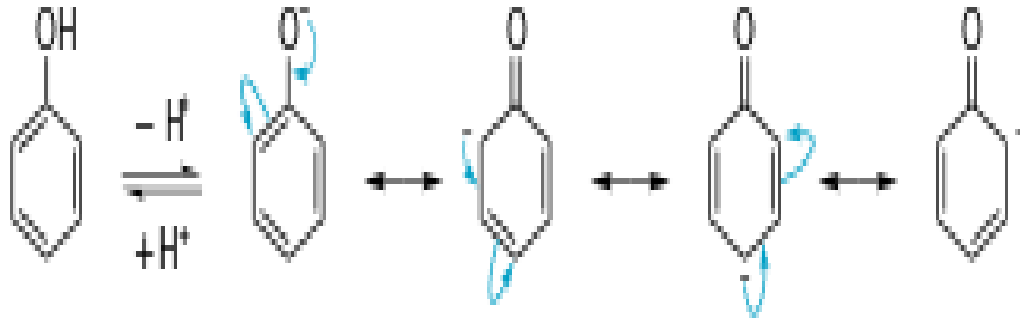


Figure III-3: Stabilité de résonance de l'ion phénolate (BALASKA, 2015).

I.4 Synthèse industrielle et utilisation

Historiquement, le phénol a été préparé industriellement à partir du benzène par une nitration, une sulfonation, une chloration suivie d'une hydrolyse (**HORN ET AL., 1998**). La méthode de synthèse actuelle, plus avantageuse porte le nom de procédé de Hock. Elle fut découverte en 1944 par Hock et Lang et elle est exploitée depuis les années 50, produit environs 95% du phénol dans le monde (**MORTIER ET AL., 2004**). Le phénol est utilisé en synthèse organique. Il est à la base de la production d'un grand nombre de produits comme : le pentachlorophénol utilisé dans le traitement du bois, le paraminophénol intermédiaire dans l'industrie pharmaceutique. Le phénol est aussi utilisé pour la fabrication de colorants, pesticides, produits pharmaceutiques, lubrifiants parfums, peintures, solvants, coke, matériaux isolants, médicaments (**CHEMIKALIENGESETZ, 2002 ; PICHARD, 2005**).

I.5 Toxicité et impact sur environnement

Le phénol a été classé comme polluant toxique pour les microorganismes, animaux, végétaux et les êtres humains à différentes concentrations (**BRUCE ET AL., 2000**).

Chez l'Homme, le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition : les poumons, le foie, la muqueuse gastro-intestinale et les principaux sites de métabolisation du phénol (**PICHARD, 2005**). La faible volatilité du phénol limitant les risques d'inhalation de concentrations importantes. Cependant, les vapeurs de phénol

sont très désagréables pour les voies aériennes supérieures et pourraient être à l'origine de lésions sévères des muqueuses respiratoires. L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que : maux de tête, vertiges, bourdonnements, étourdissement, troubles gastriques et intestinaux, empoisonnement, collapsus, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, perte de conscience, troubles cardiaques, et parfois convulsions (**HORN ET AL., 1998**).

Chez les animaux, après exposition par voie orale et cutanée à des doses d'une toxicité aiguë de phénol, parmi les effets observés chez les animaux de laboratoire il y a la nécrose de la peau ou des muqueuses de la gorge, des convulsions neuromusculaires et des tremblements, et ainsi que des effets histopathologiques sur le rein, le foie, la rate et le thymus. Il y a aussi des effets hématologiques, la suppression de la réaction immunitaire et des effets sur le système nerveux (**BRUCE ET AL., 2000 ; BAULIG AND PICHARD, 2008**).

Dans l'eau, le phénol forme des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité, sa solubilité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau. Ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. Le phénol donne un goût désagréable même à faibles concentrations et des odeurs dans l'eau potable. Le phénol a été détecté également dans les eaux souterraines, les eaux de surfaces, les eaux potables, les eaux de pluie, les eaux de ruissellements urbaines et les effluents industriels (**GIANFREDA ET AL. 2003**). Le phénol est toxique pour les organismes aquatiques et celles-ci peuvent être en danger dans les eaux de surface ou de mer contaminée avec le phénol. Des concentrations du phénol supérieur à 50 ppb sont toxiques pour certaines formes de vie aquatique (**SEETHARAM ET SAVILLE, 2003**).

I.6 Normes

Les phénols sont considérés comme des polluants à traiter en priorité à cause de leurs toxicités avérées même à faibles concentrations. A cause de cette toxicité,

différents phénols ont été classés comme polluants prioritaires par l'USEPA (**BUSC ET AL., 2008**). De même que l'OMS a limité la concentration maximale tolérée pour les eaux de consommation à $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ en 2, 4,6-Trichlorophenol (2,4,6-TCP) ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$) tandis que au Maroc les limites des phénols pour les émissions des eaux usées pour la plupart des rejets industriels est de $0,5 \text{ mg/L}$ (**ARRETE N° 13.2942 DU 7 OCTOBRE 2013 PORTANT FIXATION DES VALEURS LIMITES GENERALES DE REJET**).

I.7 Procèdes de Traitement des phénols

Le phénol est un produit toxique dù qu'il n'est pas fortement biodégradable, en effet, la biodégradation des phénols naturels est en générale très bonne par contre la biodégradabilité des phénols synthétiques est très faible, avec une cinétique trop lente, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide (**AL-KHALID ET EL-NAAS, 2012**), donc il présente un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs et toxique même à faible concentration, en plus de sa forte toxicité dans l'eau. Plusieurs procédés ont été étudiés dans l'objectif de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel.

I.7.1 Les techniques destructives

I.7.1.1 Procédés biologiques

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison de la toxicité, de la très faible biodégradabilité et des fortes concentrations de polluants.

Un grand nombre de microorganismes comprenant les bactéries sont capables de dégrader les composés phénoliques (**LIKA AND PAPADAKIS, 2009**). La biodégradation du phénol et ses dérivées par les bactéries a été largement étudiées par plusieurs auteurs (**ARUTCHELVAN ET AL., 2005 ; WANG ET AL., 2007**). Des problèmes apparaissent lors du traitement de solutions phénoliques ayant un taux élevé de charge organique. En effet, pour des charges élevées en phénol, Le phénol peut inhiber la croissance des micro-organismes, cette inhibition dépend de plusieurs

facteurs à savoir la concentration du phénol, la température et le pH du milieu (**AL-KHALID ET EL-NAAS, 2012**).

I.7.1.2 Les réactions d'oxydation

Au cours de la dernière décennie, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés aux techniques d'oxydation avancée (TOA). Ces techniques ont connu une évolution rapide. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point pour traiter l'eau. Le principe des TOA est basé sur la génération d'espèces radicalaires très oxydantes telles que, les radicaux hydroxyles HO[•] Responsables de la dégradation des polluants organiques. Dans le cas de l'oxydation du phénol, on recense dans la littérature plusieurs méthodes à savoir, procédés de Fenton (**LI ET AL., 2012**), ozonation (**KUOSA ET AL., 2015**) et photo catalytique (**OLGA ET AL., 2018**).

Ces méthodes destructives présentent beaucoup d'inconvénients, en effet, les méthodes d'oxydation génèrent des boues et demandent des besoins énergétiques importantes, le traitement biologique ne permet pas de traiter de grandes concentrations du phénol, produisent des boues en excès et nécessite de grands bassins d'aération.

I.7.2 Les techniques non destructives

Les techniques non destructives utilisent un moyen d'extraction basé sur les propriétés chimique ou physique et permettent ainsi de séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange.

Les méthodes physico-chimiques se sont avérées coûteuses et présentent des inconvénients inhérents en raison de la formation de matières secondaires toxiques telles que les phénols chlorés (**BARRIOS-MARTINEZ ET AL., 2006**). Ces techniques, comme l'extraction, les procédés membranaires et l'adsorption, ne modifient pas la nature des espèces.

I.7.2.1 L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique efficace qui permet la séparation et la purification de plusieurs composés chimiques (**COTE ET AL., 1998**), elle est basée sur la séparation des composés en fonction de leur solubilité relative dans deux liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique. Cette technique implique un transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction.

I.7.2.2 La séparation par membranes

La méthode de séparation membranaire est un procédé de séparation de fluides utilisant comme agent séparant une membrane synthétique qui est une couche mince de matière. L'épaisseur d'une membrane peut varier de 100 nm à un peu plus de 1 cm. La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini. Cette méthode présente les avantages suivants : Une sélectivité élevée, Un coût d'exploitation modéré, Un temps de séparation relativement court. Ils sont classés en fonction du type de membranes (solide, liquide ou gazeuse) et de la nature de la force motrice. Les technologies membranaires les plus importantes utilisées pour éliminer les phénols des eaux usées sont microfiltration, nanofiltration, osmose inverse, et pervaporation (**KHAZAALI ET AL., 2014, MOHAMMADI ET AL., 2015, LOH ET AL., 2016**).

Malgré les nombreux avantages déjà cités, les méthodes membranaires souffrent encore de certains inconvénients à savoir Le colmatage, par des particules ou des microorganismes et donc la diminution des flux transmembranaires et la nécessité de mettre en œuvre des opérations de lavage, La durée de vie limitée des membranes et un coût énergétique élevé résultant des fortes pressions à appliquer.

I.7.2.3 Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant). Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, se

nomme la désorption. L'utilisation de la technologie de l'adsorption pour l'élimination du phénol de l'eau est très efficace à partir de traces jusqu'à des grandes concentrations, en fonction de recyclage de l'adsorbant. Beaucoup d'études ont été menées dans le but d'étudier les mécanismes d'adsorption du phénol par plusieurs types d'adsorbants :

1.7.2.3.1 Charbon actif

Le charbon actif est une poudre noire constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse. Les charbons actifs sont considérés comme de bons adsorbants. **(JIA AND LIA, 2008)**. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux carbonylés (bois, charbon, noix coco, résidus pétroliers, etc...). Suite à des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Le charbon actif fait partie d'une gamme de solides présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante variant de 500 à 1500 m²/g, d'une bonne distribution de taille des pores et d'une résistance mécanique élevée **(PERRICH, 1981)**. Pour cette raison plusieurs études ont été réalisées dans le but de comprendre les mécanismes d'adsorption du phénol par les charbons actifs notamment les modèles de la cinétique d'adsorption ainsi que les isothermes mis en jeu **(DABHADE ET AL., 2009; SUNIL ET AL., 2013; SELLAOUI ET AL., 2019)**. Farhod et El jibouri ont étudié la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif commercialisé, le résultat trouvé a montré une cinétique de réaction très rapide (6h) et décrite par les modèles de Langmuir et Freundlich **(FAROD ET EL JIBOURI, 2013)**. D'autres auteurs ont étudié l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain en présence de la bactérie de *Pseudomonas aeruginosa*. L'étude cinétique montre que l'adsorption du phénol sur charbon actif en grains peut être décrite par une équation correspondante à un modèle de pseudo second ordre et l'exploitation de l'isotherme d'adsorption indique que le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle de Langmuir **(ZBOUDJ ET AL., 2014)**.

La régénération du charbon actif après adsorption du phénol et ses dérivés a été également étudiée par plusieurs auteurs **(OZKAYA, 2006, ÖZGÜR ET FERHAN, 2007)**. Ozkaya a comparé plusieurs isothermes dans le but d'étudier le mécanisme de

désorption. Le résultat trouvé a montré que le modèle de Langmuir est le meilleur pour décrire la réaction de désorption du phénol.

1.7.2.3.2 Argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Elles sont constituées d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et des impuretés telles que le quartz, la ristobalite, la calcite et les matières organiques **(EL GAIDOUMI, 2017)**. Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface. L'adsorption du phénol sur la pyrophyllite quartzique de Tata (Maroc) a été étudiée en system batch en milieu aqueux **(EL GAIDOUMI ET AL., 2015)**. Cette adsorption dépend des paramètres physicochimiques mises en jeu (pH, température, vitesse d'agitation et masse d'adsorbant). Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption suit une cinétique de deuxième ordre et le modèle de Langmuir est plus descriptif de l'adsorption étudiée. Le traitement thermique des matériaux adsorbants indique que l'argile étudiée est réutilisable pour plusieurs tests d'adsorption.

1.7.2.3.3 Les Résines échangeuses d'ions

Les résines synthétiques sont aussi largement utilisées comme matériaux adsorbants grâce à leur propriété d'échange d'ions. L'échange d'ions est une technique de purification dans laquelle les ions présents dans une solution sont adsorbés sur un support solide (résine) et remplacés par une quantité identique d'un ion de même charge électrique libérée par le solide. Ces résines ne possèdent pas une vraie porosité, et les ions à échanger doivent traverser la structure gel. L'adsorption des phénols par la résine échangeuse d'anions (Amberlite IRA-67) a été étudiée sur la base d'effets de la concentration des phénols dans le courant d'alimentation et du temps de recirculation. Le but de cette étude était d'examiner le

potentiel de ces résines pour l'élimination des phénols pour son future application à plusieurs eaux usées industrielles **(VICTOR-ORTEGA ET AL., 2016)**.

1.7.2.3.4 Bio-adsorbents

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables **(DE ET AL., 2016)**. Le terme bioadsorbant désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable **(ROCHER, 2008)**. De nombreuses études ont été réalisées à savoir coquilles d'arachide **(VILLAR DA GAMA ET AL., 2018)**. Girish et al ont réalisé une étude comparative entre plusieurs bio adsorbants dans le but a monté leur efficacité pour l'élimination de phénol et ses dérivées **(GIRISH AND RAMACHANDA, 2012)**.

1.7.2.3.5 Nanomatériaux

Le développement de nanomatériaux (NM) capables d'éliminer des polluants organiques dans les eaux. Ils pourraient être une solution efficace dans une filière de traitement des eaux afin d'améliorer les méthodes actuelles. L'utilisation de nanomatériaux non toxiques, de faible coût et abondants dans la nature s'inscrit dans une démarche d'écoconception et est en accord avec les grands principes de la chimie verte **(GHANNOUM OBEID, 2014)**.

Des nanoparticules magnétiques ont été préparées par une nouvelle technique de combustion, méthode qui permet d'obtenir directement la nanopoudre magnétique recouvert de quelques résidus organiques résultant de la combustion du carburant, ce qui augmente sa capacité d'adsorption **(MIHOC ET AL., 2014)**. Les NM préparés ont démontré une meilleure capacité d'adsorption pour p-chlorophénol que pour le phénol, Les études cinétiques ont indiqué que l'adsorption du phénol sur NM préparés a suivi le modèle pseudo- du premier ordre et les données obtenues ont été corrélées par l'isotherme de Langmuir. Les NM préparés ont montré une haute efficacité d'adsorption pour le phénol et p-chlorophénol et peuvent être facilement

séparés en utilisant un champ magnétique, suggérant son application potentielle dans la suppression dépolluante phénolique des eaux usées.

1.7.2.3.6 Apatites

Plusieurs études ont été effectués dans le but d'examiner le pouvoir des apatites pour l'élimination des métaux lourds (**BAILLIEZ, ET AL., 2004 ; BACHOUA ET AL., 2014 ; YAACOUBI ET AL., 2014 ; SAOIABI ET AL., 2016**), cependant l'utilisation des apatites pour l'élimination des composés phénoliques sont très peu (**EL ASRI, 2009 ; LIN ET AL., 2009 ; BOUAMRANE ET AL., 2014**).

Les résultats de la réaction d'adsorption du phénol et ses dérivés par les phosphates naturels ont montré que la capacité d'adsorption dépend de plusieurs paramètres à savoir, concentration initiale du phénol, température et pH de la solution phénolique (**ALZAYDIEN AND MANASREH, 2009, BOUYAMRANE ET AL., 2010, YAACOUBI ET AL., 2015**). Bouyamrane et al ont étudié la capacité de rétention du phénol par le phosphate naturel brut de Benguérir (PNB). Les résultats expérimentaux ont prouvé que La cinétique d'adsorption du phénol sur PNB pourrait être décrite par une équation correspondant à un modèle de pseudo première ordre et l'exploitation de l'isotherme d'adsorption indique que le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle de Freundlich (**BOUYAMRANE ET AL., 2010**).

La réaction d'adsorption de 2-nitrophenol sur le phosphate d'El Gantour a été étudié par Yaacoubi et al., les résultats trouvés ont montré une cinétique d'adsorption très rapide (2h) et un taux de rétention très important à des valeurs de PH égal 2 et 4. le résultat trouvé a montré également que l'isotherme de Dubinin-Radushkevich est le meilleur pour la description de la réaction d'adsorption et le modèle intra diffusion qui contrôle bien la cinétique d'adsorption (**YAACOUBI ET AL., 2015**).

D'autres auteurs ont étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'adsorption d'une solution de phénol sur une roche de phosphate activée par l'acide nitrique. Ils ont constaté que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale du phénol et diminue avec la température (réaction exothermique). Ils ont constaté

également que l'augmentation de la teneur en adsorbant conduit à l'augmentation de la quantité du phénol adsorbée. La modélisation a montré que la réaction est irréversible et gouvernée par une équation de deuxième ordre (**ALZAYDIEN AND MANASREH, 2009**).

Une étude relative à la rétention du phénol en régime statique sur le phosphate naturel (PNB) et modifié (PNM) a été réalisée par El Asri, les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- La cinétique d'adsorption du phénol sur PNB et PNM pourrait être considérée comme du pseudo second ordre,
- Les capacités d'adsorption obtenues sur les deux matériaux PNB et PNM sont respectivement 3,75 mg/g et 6,46 mg/g.
- L'adsorption dépend du pH du milieu, avec une adsorption plus élevée à faible et à fortes valeurs de pH.
- La meilleure modélisation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Langmuir (**EL ASRI, 2009**).

Bahdod et al ont étudié la comparaison entre la capacité d'adsorption du phénol sur trois apatites synthétiques. La meilleure performance a été obtenue pour l'hydroxyapatite poreuse. Les résultats trouvés ont montré que Le modèle du pseudo première ordre et le modèle intra diffusion qui contrôlent bien la cinétique d'adsorption pour les trois apatites (**BAHDOD ET AL., 2009**).

1.7.2.3.7 Billes d'alginate

Des essais concernant l'adsorption de p-nitrophénol par des billes magnétiques d'alginate ayant un caractère organophile et hydrophobe dû à l'encapsulation d'une argile pontée ont été réalisés par Obeid et al., les résultats trouvés ont montré que l'adsorption augmente avec la quantité d'argile introduite dans les billes. Une légère diminution de l'adsorption est observée en milieu basique liée à des répulsions électrostatiques entre la forme phénolate du p-nitrophénol et les billes chargées négativement. L'adsorption du p-nitrophénol ne modifie pas la concentration en ions calcium dans les billes indiquant ainsi des interactions de nature hydrophobe entre le

p-nitrophénol et l'argile encapsulée. Le temps d'équilibre est relativement long, toutefois 50% du p-nitrophénol sont adsorbés en 10 minutes pour une concentration initiale en p-nitrophénol de 100 mg/L (**GHANNOUM OBEID, 2014**).

II. Méthode de traitement des Margines

II.1 Introduction

Au Maroc, le secteur oléicole joue un rôle très important sur le plan socio-économique, mais cette industrie oléicole engendre, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produits liquides (margines). La présence des polyphénols dans les margines leurs rendent très toxiques et leur rejet directement dans le sol sans aucun traitement préalable cause beaucoup de problèmes environnementaux tels que la pollution des eaux superficiels et souterraines, le colmatage des sols et le dégagement d'odeur nauséabondes. De nombreuses études ont été menées avec le souci de trouver des solutions permettant le traitement des margines par des voies physiques, chimiques et/ou biologiques.

II.2 Définition

Les margines sont des liquides d'aspect trouble de coloration brune-rougeâtre, issus des unités de trituration des olives, leur pH varie de 4 à 5, Cette acidité est due à la présence d'acides organiques (acides phénoliques, acides gras...).

II.3 Unités de production des margines

La période de trituration s'étale du mois de septembre à janvier (selon la saison agricole). Le nombre de jours d'activité sont en moyenne de 70 jours et au max 130 jours.

II.3.1 Unités traditionnelles

Dans ces unités, les olives sont broyées et malaxées à l'aide de broyeurs à traction animale, comportant une ou deux meules tournantes. La pâte obtenue est répartie manuellement dans des sacs ou scourtins qui sont ensuite empilés sous des

presses à levier en bois ou à deux vis et écrous en bois ou en métal. Il en résulte un résidu solide appelé grignon brut et un mout huileux constitué d'effluents liquides et d'huile (Figure III.4). La récupération de l'huile est obtenue par la décantation. Les huiles issues de ces unités sont de qualité médiocre pour les raisons suivantes :

- Une absence de lavage et d'effeuillage des olives
- Une absence de lavage des scourtins
- Un temps de contact prolongé entre l'huile et la margine

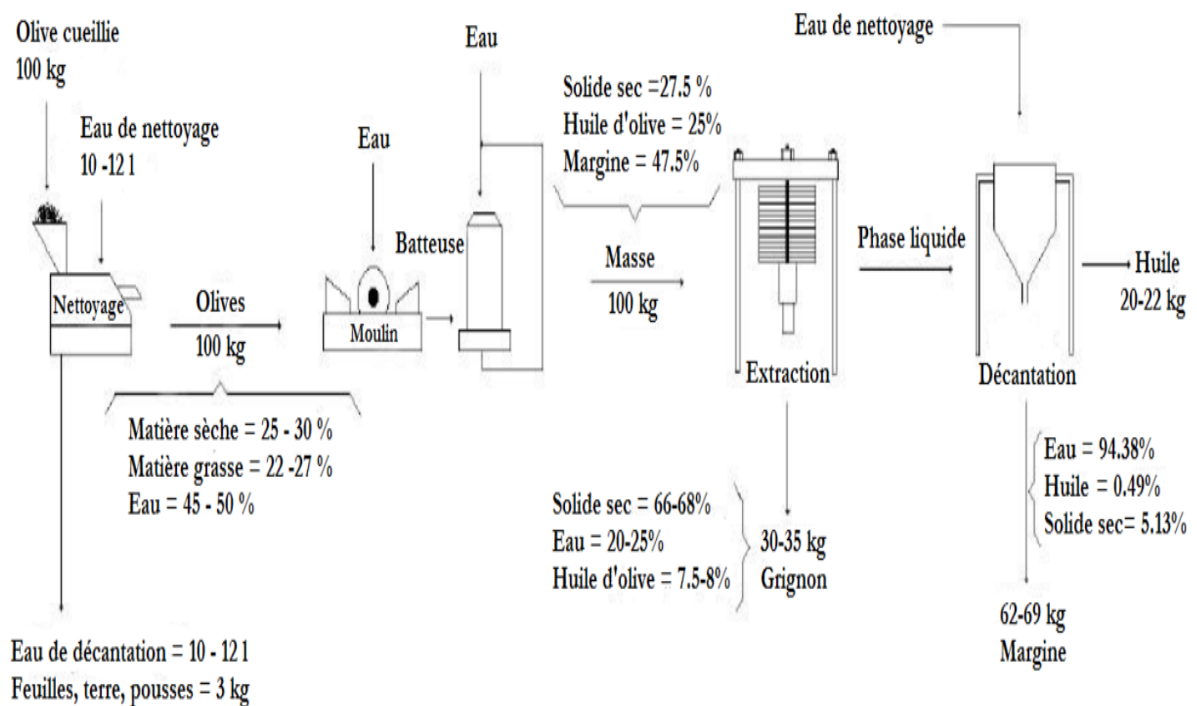


Figure III-4: Diagramme d'élaboration de l'huile d'olive et bilan de matière approximatif du système traditionnel

II.3.2 Les unités industrielles utilisent trois systèmes d'extraction :

- Système discontinu de presses à trois phases

Chapitre III : Méthode de traitement des phénols et des margines

Avec cette méthode, l'olive, stockée et lavée dans la cour de l'huilerie, est broyée dans un moulin en pierre. La pâte obtenue est pressée. La pression est subdivisée en 4 types :

- Unités à broyeur en pierre ou métallique avec presse manuelle.
- Unités à broyeur en pierre ou métallique avec presse électrique sans centrifugation
- Unités à broyeur en pierre ou métallique avec presse électrique avec centrifugation
- Unités à broyeur en pierre ou métallique avec super presse électrique avec centrifugation

Cette opération, discontinue, compte trois étapes : le remplissage des courtins par la pâte, le pressage par des presses hydrauliques, puis le nettoyage des courtins. Le liquide (moût) résultant de la pression est envoyé dans les cuves de décantation naturelle pour séparer des effluents liquides de la phase huileuse. On obtient de l'huile vierge et des effluents liquides.

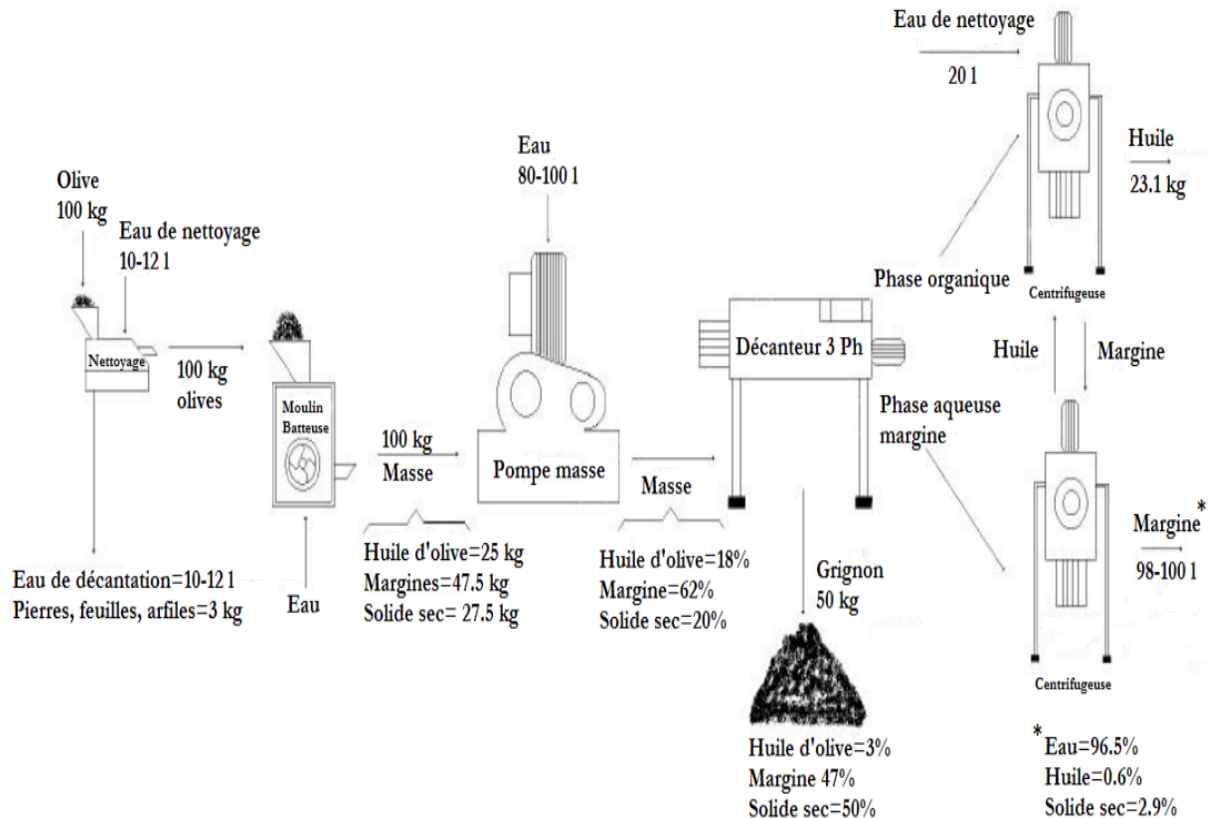


Figure III-5:Diagramme d'élaboration de l'huile d'olive et bilan de matière approximatif du système d'extraction à trois phases

- Système continu à trois phases

Cette méthode d'extraction continue nécessite un broyage préalable effectué dans des moulins à marteaux ou à disques. La pâte obtenue est malaxée dans des compartiments chauffés à une température inférieure ou égale à 35 °C. Au cours de malaxage la pâte est diluée avec de l'eau chaude pour faciliter l'extraction et le regroupement des gouttelettes d'huiles. A l'aide d'une pompe, la pâte est envoyée dans une centrifugeuse horizontale, qui effectue une séparation de ses trois phases; l'huile, l'effluent liquide et les grignons (Figure III.5). Ce système à trois phases consomme plus d'eau que le système à presse et génère par conséquent plus des effluents liquides, en moyenne de 1m³ par tonne d'olives triturées (**SDGM, 2009**).

II.3.3 Système continu à deux phases

La pollution générée par le procédé à trois phases et la rareté des ressources en eau sont à la base des recherches d'une nouvelle technologie moins polluante. Le nouveau procédé, de cette dernière décennie, permet d'obtenir une huile de bonne qualité et un grignon humide avec une faible production d'effluent liquide (Figure III.6). C'est la raison pour laquelle, on appelle cette technologie, le procédé « écologique » continu ou le procédé continu à deux phases. Le système à deux phases a été introduit en 1992 en Espagne. La Figure III.7 résume les différentes étapes d'extraction d'huiles d'olives par les trois systèmes de trituration (**FAKHAREDINE, 2010**). Le Tableau III.2 présente les résultats d'une étude comparative entre les trois systèmes d'extraction de l'huile d'olive.

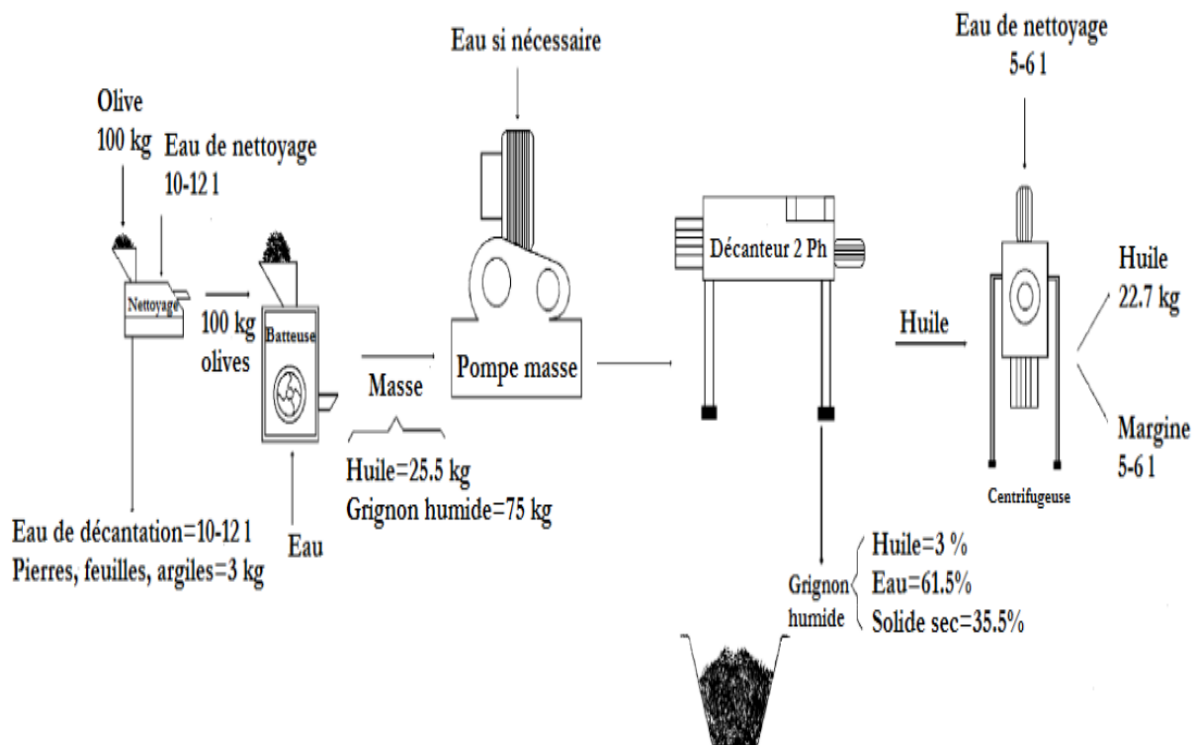


Figure III-6: Diagramme d'élaboration de l'huile d'olive et bilan de matière approximatif du système d'extraction à deux phases

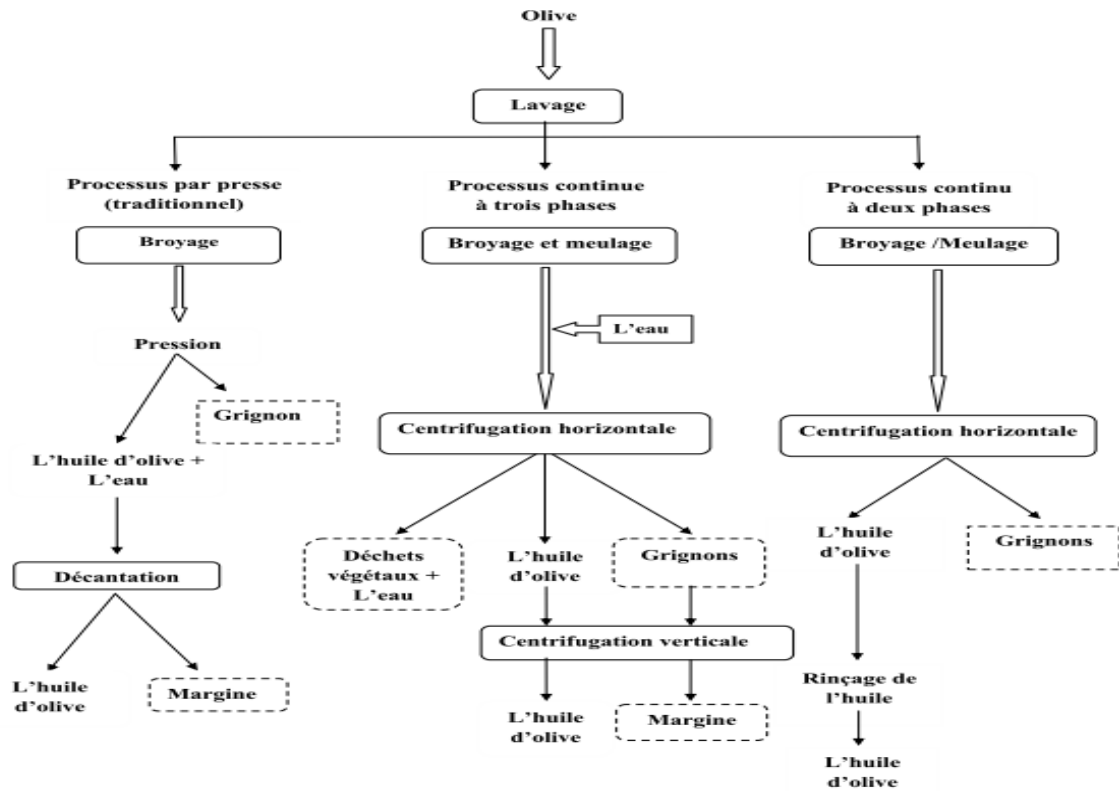


Figure III-7: Processus d'extraction de l'huile d'olive (FAKHAREDINE, 2010)

Tableau III.2: Comparaison entre les trois types de trituration (FAKHAREDINE, 2010)

| | Système à presse | Système continu à trois phases | Système continu à deux phases |
|-------------------------------|--|--|--|
| Huile | 15Kg | 18 à 20 Kg | 18 à 20 Kg |
| Effluent liquide | Environ 50 Kg 88 % en eau | Environ 100 Kg 94 % en eau | Environ 10 Kg |
| Grignon | 40 à 60 Kg 10 à 30 % d'eau | 50 à 60 Kg 30 à 50 % d'eau | 70 à 80 Kg 55 à 60 % d'eau |
| Consomation en énergie | 30 à 50 KWh/tonne | 60 à 80 KWh/tonne | 60 KWh/tonne |
| Consomation en eau | 10 à 12 litres (Lavage en cycle fermé) | 10 à 12 litres (Lavage en cycle fermé) 80 à 100 litres (d'eau chaude | 10 à 12 litres (Lavage en cycle fermé) |

II.4 Composition des margines

La composition chimique des margines est très variable. Elle dépend de plusieurs facteurs tels que la zone de production, la variété et le degré de maturation des olives triturées, le processus et les pratiques de trituration et le temps de décantation, les tableaux III.3 et III.4 montrent cette variété en se basant sur l'analyse des différentes margines issues de plusieurs unités de trituration. La conductivité électrique varie de 8 à 20ms/cm pour les unités modernes et peut atteindre jusqu'à 60 ms/cm pour les huileries traditionnels. Cette minéralisation est due à la présence des ions Na^+ et Cl^- Ca^{2+} ... proviennent de sels ajoutés pour la conservation des olives avant leurs triturations ainsi que les sels existés dans les olives (**HANIFI, 2009 ; BELAQZIZ, 2010**). Les tableaux III.3 et III.4 montrent également que l'effluent de margines contient des composés minéraux comme les nitrates et les phosphates et certains métaux lourds comme le fer (**HANIFI, 2009, NEFFA, 2014**). Il contient également plusieurs composés organiques tels que les protéines et les sucres (**HANIFI, 2009, BOUKHOUBZA, 2010**), La richesse en matière organique, exprimée en DCO est généralement élevée. Elle varie en fonction du mode d'extraction des olives, elle est relativement faible dans les margines produites par l'huilerie moderne (de 70 à 170 mg/L) par contre peut atteindre jusqu'à 600mg/L pour les huileries traditionnelles. Les margines contiennent aussi de grandes quantités de polyphénols, en effet, sa concentration varie de 2 à 10 g/L selon la méthode de trituration. Cette différence est due à l'effet de dilution lié à la grande quantité de l'eau utilisé dans le cas des huileries modernes. Les polyphénols représentent environ 20% de la matière organique des margines.

Tableau III.3: Synthèse sur les caractéristiques moyennes des margines au Maroc

| Mode de trituration des olives | traditionnel | | | Moderne | | | | | Semi moderne | |
|-------------------------------------|----------------|----------------|---------------|----------------|------------------|-----------------|-------------|---------------|--------------|-------------|
| | Majdoline 2010 | BEN SASSI 2007 | Hanifi 2009 | Majdoline 2010 | Fakharedine 2010 | Boukhoubza 2010 | Achak 2010 | Hanifi 2009 | Bensasi 2007 | Neffa 2014 |
| Références | | | | | | | | | | |
| pH | 4.12±0.02 | 4.69±0.01 | 4,3 | 4.3±0.1 | 4.80±0.04 | 4.85±1.2 | 4,55 | 4,1 | 4.87±0.01 | 4.82±0.05 |
| CE (ms/cm) | 47.33±4.56 | | 56.13±0.19 | 19.33±2.43 | 12.93±0.09 | 11.37±3.2 | 8,4 | 18.73±0.30 | | 3,29 ± 0.20 |
| phénol totaux (g/L) | | 9.58±0.28 | | | 2.96±0.4 | 2.08±0.05 | 1.42±0.1 | | | 8.27± 0.50 |
| phénol solubles (g/L) | 8.73±1.1 | | 4.46±0.151 | 2.78±0.12 | | | | 0.79±0.224 | | |
| phénol liées (g/L) | | | 11.57±0.049 | | | | | 5.48±0.831 | 8.80±1.34 | |
| DBO ₅ (g/L) | | | 3.23+-0.66 | | | | 41.82+-2.71 | 3.39+-0.16 | 143.33+-00 | 61,15 |
| DCO brute (g/L) | | 190+-56.57 | 593.33+-0.04 | | 168+-2.64 | 120.3+-1.53 | 71.56+-2.31 | 255+-0.04 | | 294+-6 |
| DCO dissouts (g/L) | | | | | | | 39.4+-2.00 | | | |
| MES (g/L) | | | 37.50±8.91 | | | 11,46 | | 25.00±14.5 | | |
| Matière Sèche (solides totaux)(g/L) | 93.2±3.4 | 24.83±2.64 | 25.49±1.93(%) | 52.25±2.31 | 116.3±1.99 | | 56.75±2.51 | 10.17±0.03(%) | | |
| Matière Sèche volatile (g/l) | | | | | | | 50.66±2.31 | | | |
| Matière grasse (g/L) | 7.51±1.3 | | | 0.79±0.02 | | | | | | |
| COT (g/L) | 4.33.05 | | | 3.12±0.1 | 68.34±0.83 | 61.5±8.53 | | | | |

Tableau III.4: Synthèse des caractéristiques chimiques moyennes des margines au Maroc (suite)

| Mode de trituration des olives | traditionnel | | | Moderne | | | | | Semi moderne | |
|--------------------------------|----------------|----------------|-------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------|---------------|--------------|
| | Majdoline 2010 | BEN SASSI 2007 | Hanifi 2009 | Majdoline 2010 | Fakharedine 2010 | Boukhoubza 2010 | Achak 2010 | Hanifi 2009 | Benssasi 2007 | Neffa 2014 |
| NaCl (g/L) | 78.93±4.65 | | 38.78±6.62 | 32.4±2.73 | | | | 18.78±3.31 | | |
| Na (g/L) | | | 22.70±1.79 | | | 0.2±0.03 | 0.37±0.00 | 6.90±0.33 | | |
| PO ₄ (g/L) | 2.78±0.03 | | | 1.59±0.06 | | 0.250±0.0001 | 30.43±1.43 | | | |
| C/N | | | | | 62.68±3.23 | | | | | |
| Cl(g/L) | | | 24.14±4.02 | | | 21.3±5.2 | 6.15±0.74 | 11.36±2.01 | | |
| K (g/L) | | | 10.87±0.57 | | | 34.7±0.5 | 2.97±0.00 | 8.91±1.08 | | |
| Ca (g/L) | | | 0.89±0.03 | | | 1.4±0.2 | 0.60±0.0 | 1.94±0.13 | | |
| p (g/L) | | | 0.058±0.002 | | | 0.330±0.0003 | 0.06217±0.00370 | 0.025±0.003 | | |
| Fe (g/L) | | | 0.06±0.01 | | | | | 0.05±00 | | |
| Mg (g/L) | | | 0.52±0.01 | | | | | 0.52±0.01 | | |
| NTK (g/L) | | | | | 1.092±0.056 | 0.84±0.3 | 1.40±0.28 | | | 1.9± 0.2 |
| NO ₂ (mg/L) | | | | | | 12.9±1.03 | | | | 66.95±0.40 |
| NO ₃ (mg/L) | | | | | | 256±2.23 | | | | 135.33± 1.10 |
| NH ⁴⁺ (mg/L) | | | | | | 19.16±0.4 | | | | 14.52±0.70 |
| proteins (g/L) | | | 3.99±0.373 | | | | | 6.77±0.404 | | |
| Sucres Totaux (g/L) | | | | | | 0.26±0.03 | 0.22±0.22 | | | |

II.5 Composés phénoliques des margines

Grâce à la technique de l'analyse par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse plusieurs composés phénoliques ont été identifiés dans les margines (Tableau III.5). Les alcools phénoliques les plus connus sont le tyrosol (4-hydroxyphényléthanol) et l'hydroxytyrosol (3,4-dihydroxyphényléthanol) **(ALLOUCHE AND SAYADI, 2004) (ACHAK ET AL. 2010)**, Le catéchol et le 3-méthylcatéchol ont été aussi identifiés dans les margines **(ELBOUGHDIRI ET AL. 2007)**. Plusieurs acides phénoliques ont été identifiés dans les margines à savoir caféique, protocatéchique, p-hydroxybenzoïque, vératricque, férulique, syringique, gallique et sinapique, **(RANALLI, 1991, SAYADI ET AL. 2000)**, vanillique, p-coumarique **(ELBOUGHDIRI ET AL., 2007)**. Certains aldéhydes phénoliques ont été aussi identifiés dans les margines, à savoir le 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, le p-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et l'aldéhyde syringique **(RANALLI, 1991)**. Les composés flavonoïdiques sont représentés par les catéchines, divers dihydroxychalcones et les antocyanes. La figure III.8 illustre la structure de différents polyphénols existant dans les margines **(TORRECILLA, 2010)**.

Tableau III.5: Les principaux composés phénoliques des margines

| Composés Phénoliques | Références Bibliographiques |
|-----------------------------|---|
| Hydroxytyrosol | Elboughdiri et al. 2007 Hanifi, 2009 Belaqziz, 2010 |
| Tyrosol | Elboughdiri et al. 2007 Hanifi, 2009 Belaqziz, 2010 |
| Catéchol | Elboughdiri et al. 2007 Hanifi, 2009 Belaqziz, 2010 |
| Acide Caféique | Hanifi, 2009 Belaqziz, 2010 |
| Acide Syringique | Hanifi, 2009 Belaqziz, 2010 |
| Phénol | Elboughdiri et al. 2007 |
| Acide coumarique | Elboughdiri et al. 2007 |
| Acide Vanilique | Elboughdiri et al. 2007 |
| Méthylphénol | Elboughdiri et al. 2007 |
| Acide Gallique | El Ghadraoui et al, 2020 |

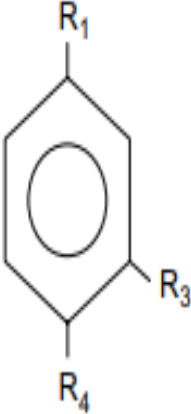
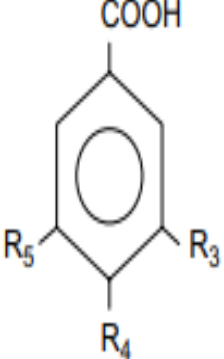

| Tyrosol related | R ₁ | R ₃ | R ₄ | |
|---|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|
|  | Et-OH | H | OH | Tyrosol |
| | Et-OH | OH | OH | Hydroxytyrosol |
| | Et-COOH | H | OH | <i>p</i> -Hydroxyphenylacetic |
| Benzoic acid | R ₃ | R ₄ | R ₅ | |
|  | H | H | H | Benzoic acid |
| | H | OMe | OMe | <i>p</i> -Hydroxybenzoic acid |
| | OH | OMe | OMe | Protocatechuic acid |
| | OMe | OMe | OMe | Vanillic acid |
| | OMe | OMe | OMe | Veratric acid |
| | OH | OMe | OMe | Gallic acid |
| | OMe | OMe | OMe | Syringic acid |
| Cinnamic acid | R ₃ | R ₄ | | |
|  | H | H | | Cinnamic acid |
| | H | OH | | <i>p</i> -Coumaric acid |
| | OH | OH | | Caffeic acid |
| | OMe | OH | OH | Ferulic acid |

Figure III-8 Structure chimique de quelques dérivés du phénol trouvés fréquemment dans les margines (TORRECILLA, 2010).

II.6 Impact des margines sur l'environnement et l'économie

Les composés phénoliques des margines sont à l'origine de graves problèmes de pollution. Leur danger majeur provient de leur toxicité même à faibles doses et de leur forte récalcitrante à la biodégradation. Certaines structures des composés phénoliques contenus dans les margines sont fortement toxiques et liées à l'inhibition de la biodégradation des margines **(SAYADI AND ELLOUZ, 1993, SAYADI AND ELLOUZ, 1995)**. La pollution par les margines engendre des coûts non négligeables. A l'origine des principaux problèmes environnementaux et économiques, Parmi les problèmes, on peut noter l'impact sur le sol, les eaux souterraines et superficielles.

II.6.1 L'effet sur la santé

Les composés phénoliques sont probablement les composés organiques qui causes les problèmes organoleptiques, à des faibles concentrations, causes les problèmes des odeurs et le mauvais gout dû à la formation des chlorophénols, et a des fortes concentrations, les phénols touchent la santé des êtres humaines en dénaturant des protéines et détruire les cellules **(LIDIJA, 2015)**.

II.6.2 Impact sur le sol et sur les eaux souterraines

Même si les margines apportent de la matière organique au sol, la richesse de cette matière en composés phénoliques toxiques diminue sa biodégradabilité ainsi que le caractère visqueux des margines et leur richesse en huiles entraînent la formation d'un dépôt imperméable sur le sol et provoque son asphyxie **(BELAQZIZ, 2010)**.

Le niveau de contamination des eaux souterraines par les bassins de stockage des margines dépend de plusieurs facteurs à savoir, la nature de sol, le niveau de profondeur de la nappe et son taux d'écoulement **(BOUKHOUBZA, 2010)**.

Le déversement des margines dans les sols et dans les cours d'eau ainsi que la mise en évaporation des margines dans des bassins non étanches favorisent leur infiltration vers la nappe souterraine. En effet, ces effluents très chargés en acides

organiques induisent une augmentation de l'acidité de la nappe, une réduction considérable de la teneur en oxygène dissous et un enrichissement du milieu en composés organiques et phénoliques, des modifications toucheront, dans ce cas aussi au compartiment biologique de l'écosystème aquatique souterrain. Les espèces stygobies réagissent les premières. Lors d'une contamination de la nappe, elles peuvent disparaître complètement en cas d'une pollution majeure. Pour cette raison et en relation avec leur sensibilité vis-à-vis des polluants minéraux et organiques, le peuplement stygobie pourrait être utilisé comme indicateur des pollutions oléicoles. Il constituerait ainsi un outil complémentaire des analyses physico-chimiques, utiles pour apprécier la qualité des eaux souterraines (**BOUKHOUBZA , 2010**). L'interdiction de déversement des margines dans les coures d'eau et dans le sol par l'application des lois en vigueur ainsi que la conception de bassin de stockage des margines bien étanches peut éloigner la probabilité de contamination des eaux souterraines.

II.6.3 Impact sur les eaux superficielles

Les installations de potabilisation de l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) ont connu des perturbations et des arrêts de fonctionnement. En cause, la forte charge organique des eaux des oueds (Sbou, chichaoua...). Celle-ci est due en partie aux déversements des rejets des huileries. Les oueds enregistrent des niveaux d'oxygène très bas. A l'origine de ce déficit, les fortes charges organiques générées par les huileries qui dépassent les pouvoirs autoépurateurs du cours d'eau. Tel est les constats des rapports de l'ONEP. Une étude a été réalisée par Zghari et al sur l'identification et la caractérisation physico-chimiques et la composition organique de l'eau de la rivière Ousefrou à la régin de Fés sur quatre points différents et pendant trois mois. Les résultats trouvés montrent que ces eaux sont légèrement acides et très riches en matières minérale et organique. En effet, La caractérisation physico-chimique des échantillons a permis de mettre en évidence l'effet du temps et de l'espace sur l'évolution des paramètres indicateurs de pollution (acidité (pH), conductivité électrique (CE) et demande chimique en oxygène (DCO). En effet, ces paramètres diminuent à la fois en fonction du temps et de l'espace (**ZGHARI ET AL., 2018**).

II.6.4 Impact sur les STEP

Le déversement des margines dans le réseau des eaux usées domestiques et dans les oueds créent des perturbations pour les stations de traitement des eaux usées, Les analyses réalisées fréquemment par l'ONEP et la RADEMA à l'entrée des STEP pendant la campagne oléicole enregistrent des niveaux d'oxygène très bas et présence des poly phénols.

II.6.5 Impact économique

- Une augmentation excessive de la charge polluante, si elles sont déchargées directement dans les égouts publics, cela engendre une hausse des valeurs en DBO, DCO, substances organiques, pH, etc., avec une réduction de l'efficacité de la dépuración des stations publiques de traitement des eaux usées et une augmentation considérable des coûts de traitement (investissement supplémentaire à adapter au niveau des stations d'épuration, maintenance et remplacement fréquents des équipements, augmentation de la facture énergétique, etc.).
- Equipement de nouvelles ressources suite à la réduction des ressources hydriques disponibles, à cause de la détérioration qualitative des fleuves et des bassins versants qui alimentent les réservoirs d'eau de surface en cas de rejet dans le milieu naturel.
- Augmentation des coûts d'exploitation (investissements supplémentaires, maintenance et remplacement fréquent des équipements, produits de traitement, augmentation de la facture énergétique, etc.) suite à la réduction de l'efficacité des stations de traitement d'eau potable. On peut même aller jusqu'à l'arrêt de ces stations de traitement suite à l'introduction de charge polluante.
- Augmentation des coûts d'exploitation (maintenance et remplacement fréquents des équipements, augmentation de la facture énergétique, etc.) des STEP, ce qui rend peu rentable la possibilité de réutilisation des eaux épurées lorsqu'il y a une augmentation excessive de la charge polluante.

II.7 Normes

Dans le but de la préservation de l'environnement et notamment des ressources en eau, les unités de trituration des olives ont été classées parmi les projets assujettis aux études d'impact (Loi n° 12-03 relative aux études d'impact sur l'environnement). Des valeurs limites générales de certains paramètres indicateurs de la pollution également ont été appliquées au déversement des margines vu l'absence des valeurs limites spécifiques à ce rejet industriel, le nombre de paramètres fixes est 39 résumé dans les tableaux III.6 et III.7.

Tableau III.6 : Valeurs Limites Générales de Rejet applicable aux déversements des eaux usées ne disposant pas des Valeurs Limites Spécifiques

| Paramètres | Valeurs limites générales de rejet dans les eaux superficielles ou souterraines. | BO | Date d'effet |
|--|--|--------------------------------|-----------------|
| Température (°C) | 30 | N°6199 du 28/10/ 2013 | janvier 2018 |
| PH | 5.5-9.5 | | |
| MES (mg/l) | 100 | | |
| Azote kjeldhal (mg /l) | 40 | | |
| Phosphore total (mg /l) | 15 | | |
| DCO (mg O ₂ /l) | 500 | | |
| DBO ₅ (mg O ₂ /l) | 100 | | |
| Chlore actif (Cl ₂) (mg/l) | 0.2 | | |
| Dioxyde de chlore (ClO ₂) (mg/l) | 0.05 | | |
| Aluminium (Al) (mg/l) | 10 | | |
| Détergents (anionique, cationique et ionique) (mg/l) | 3 | | |
| Conductivité électrique (µS/cm) | 2700 | | |
| Salmonelles/5000 ml | Absence | | |
| Vibrions cholériques/5000 ml | Absence | | |
| Cyanures libres (CN ⁻) (mg/l) | 0.5 | | |
| Sulfates (SO ₄ ²⁻) mg/l | 600 | | |
| Sulfures libres (S ²⁻) (mg/l) | 1 | | |
| Fluorures (F ⁻) (mg/l) | 20 | | |
| Indice de Phénols (mg/l) | 0.5 | | |
| Hydrocarbures par Infra-rouge (mg/l) | 15 | | |
| Huiles et graisses (mg/l) | 30 | | |
| Antimoine (Sb) (mg/l) | 0.3 | | |

Tableau III.7: Valeurs Limites Générales de Rejet applicable aux déversements des eaux usées ne disposant pas des Valeurs Limites Spécifiques de rejet (suite)

| Paramètres | Valeurs limites générales de rejet dans les eaux superficielles ou souterraines. | BO | Date d'effet |
|--|--|--------------------------------|-----------------|
| Argent (Ag) (mg/l) | 0.1 | N°6199 du 28/10/ 2013 | janvier 2018 |
| Arsenic (As) (mg/l) | 0.1 | | |
| Baryum (Ba) (mg/l) | 1 | | |
| Cadmium (Cd) (mg/l) | 0.25 | | |
| Cobalt (Co) (mg/l) | 0.5 | | |
| Cuivre total (Cu) (mg/l) | 2 | | |
| Mercure total (Hg) (mg/l) | 0.05 | | |
| Plomb total (Pb) (mg/l) | 1 | | |
| Chrome total (Cr) (mg/l) | 2 | | |
| Chrome hexavalent (Cr ⁶⁺) (mg/l) | 0.2 | | |
| Etain total (Sn) (mg/l) | 2.5 | | |
| Manganese (Mn) (mg/l) | 2 | | |
| Nickel total (Ni) (mg/l) | 5 | | |
| Sélénium (Se) (mg/l) | 0.1 | | |
| Zinc total (Zn) (mg/l) | 5 | | |
| Fer (Fe) (mg/l) | 5 | | |
| AOX(mg/l) | 5 | | |

II.8 Techniques de traitement des margines

II.8.1 Procédés thermiques

II.8.1.1 Evaporation naturelle

Les effluents d'huileries d'olive sont placés dans des bassins ou étangs d'évaporation de profondeur de 0.7 à 1.5 m et sont imperméabilisés par une couche d'une épaisseur de 1.5 mm de géomembrane. La profondeur de bassins est choisie pour assurer une évaporation totale avant la campagne oléicole suivante. Après séchage, les effluents d'huileries d'olive sont, soit incinérés soit utilisés comme engrais organique ou comme additifs dans un compostage pour leur contenu élevé

en potassium et phosphore. L'autoépuration pendant l'évaporation se fait par les microorganismes présents dans les effluents d'huileries d'olive. Pendant leur séjour dans les bassins d'évaporation, les margines subissent des modifications de leur composition par suite de fermentations aérobies ou anaérobies (**JARBOUI ET AL., 2008**). Les agents responsables de cette dégradation sont des bactéries et des levures présentes dans les margines (**BEN SASSI, 2007**).

Une étude a été réalisée par l'ABHT a proposé la construction des bassins d'évaporation collectives sur plusieurs sites sur sa zone d'action (SDGM, 2009), dernièrement des conventions ont été signées par plusieurs partenaires dans le but de construction de quelques bassins d'évaporation pour remédier au problème de versement des margines dans les cours d'eau.

II.8.1.2 Evaporation forcée

Pour favoriser l'évaporation des effluents d'huileries d'olive on augmente la surface d'échange avec l'air. En effet, on introduit des panneaux évaporateurs dans les bassins de stockage des effluents d'huilerie d'olives, ces dernières sont pompés à partir de bassins de stockage, puis projetés par des asperseurs sur des panneaux juxtaposés, ayant une importante surface d'échange avec l'air. Parmi les inconvénients de cette méthode; le dégagement de mauvaises odeurs et l'importance du coût d'énergie dépensée.

II.8.2 Procédés biologiques

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

II.8.2.1 Traitements anaérobies

C'est un procédé biochimique de fermentation dans lequel les substances organiques, telles que les protéines, les lipides ou les hydrates de carbone, sont dégradé par fermentation en produits intermédiaires, principalement en acides et en alcools. Des études ont montré que pour une efficacité d'épuration de 80%, il faut un

temps de rétention de seulement 20 jours, avec en plus l'avantage de produire une quantité non négligeable du biogaz : 855 litres/ kg de matière organique digérée (**EL ALAMI, 2000**). Ces traitements anaérobies permettent de réduire la consommation en énergie ainsi les bactéries anaérobies ont la capacité de transformer en méthane la plupart des substances organiques présentes, d'absence de mauvaises odeurs Par contre, cette technique génère une grande quantité des boues et semble être instable à cause de l'effet inhibiteur des polyphénols, du déficit en ammoniacque et de la faible alcalinité des margines.

II.8.2.2 Traitements aérobies

L'épuration aérobie s'effectue en deux phases successives : La Biodégradation des matières organiques biodégradables qui nécessite l'apport d'oxygène et des éléments nutritifs (acide phosphorique et urée). Puis La séparation liquide solide ayant pour but la séparation des boues biologique de l'eau épurée. Les effluents d'huileries d'olive étant très chargés en matière organique, ils ne peuvent pas être traités directement par voie aérobie. De ce fait plusieurs auteurs ont recommandé de les diluer avant leur traitement (**EL HAJJOUJI, 2007**). Ce procédé biologique assure une réduction de 51,73 % de la DCO et de 65,71 % des composés phénoliques (**YAAKOUBI A ET AL., 2010**). L'inconvénient majeur du traitement aérobie est la consommation importante d'oxygène.

II.8.3 Valorisation des margines

L'utilisation des rejets organiques comme amendement agricole est une stratégie efficace pour régénérer les sols dégradés et peut être proposée comme une alternative économique qui fournit une source de nutriments localement disponible. En effet, l'amendement du sol par les margines conduit à des changements considérables de sa structure, sa texture, sa composition physico-chimique et son équilibre microbiologique. L'utilisation de ces effluents brutes, diluées et traitées à des doses contrôlées a donné des résultats encourageants aussi bien pour la germination, la croissance ainsi que le rendement en grains des différentes espèces végétales testées (**BELAQZIZ, 2010**).

D'autres effets bénéfiques sont associés à l'incorporation des margines dans le sol dont la limitation des pertes d'eau par évaporation (**MELLOULI ET AL., 2000**).

La documentation de La possibilité d'utilisation des margines en alimentation animale est excessivement réduite dans ce domaine. Cependant Amici et al a décrit un procédé qui pourrait se révéler intéressant dans certaines conditions et qui a été développé en Italie (**AMICI ET AL., 1991**).

II.8.4 Procédés physiques

II.8.4.1 Distillation

Les effluents d'huileries d'olive peuvent être concentrés à l'aide d'un distillateur. Ce processus permet de réduire le volume de ces effluents de 70% et le résidu peut être utilisé comme combustible pour chauffer le distillateur ou comme fertilisant dans l'agriculture. L'eau condensée peut être réutilisée dans les processus des huileries. Ouabou et al ont utilisé la technique de distillation pour traiter les margines des huileries de trois régions (Settat, Marrakech et Elkalaa Sraghna). Les résultats obtenus, montrent que la distillation peut être une technique efficace de traitement des eaux résiduaires des huileries. Le meilleur abattement de la matière organique, exprimée en DCO et en particulier les composés phénoliques ($92 \pm 3\%$, $95 \pm 3\%$ respectivement), montre l'intérêt de la distillation en tant que technique de traitement de la margine. Le taux d'humidité élevé de la margine ($87 \pm 1\%$), rend la distillation encore plus efficace. Le problème de l'acidité élevée du distillat peut être résolu par sa neutralisation par la chaux. Le distillat après sa neutralisation par la chaux peut être réutilisé dans le domaine d'irrigation (**OUABOU ET AL., 2014B**).

II.8.4.2 Filtration

E. OUABOU et al ont examiné l'élimination des polluants organiques présents dans la margine d'huile d'olive dans la région de Attaouia (centre Maroc) par filtration sur colonne d'argile et sciure de bois d'eucalyptus. En effet, ils ont examiné l'efficacité du filtre (rapidité et abattement de la matière organique) en utilisant des filtres

monocouches puis des filtres biocouches. Les résultats obtenus ont montré que Pour le Filtre ayant comme couche supérieur les copeaux de bois suivi d'une couche d'argile, la filtration est complète. Le pH du filtrat tend vers la neutralité (pH égal à 6,2) et les autres paramètres tels que la DCO, les composés phénoliques, la DBO, la salinité, la conductivité et la turbidité sont tous subit des abattements remarquables. Les valeurs de ces abattements sont de 25,75%, 43,74%, 55,55%, 38,94%, 36,61% et 93,38% respectivement (**OUABOU ET AL., 2014A**).

Achak et al ont étudié le traitement des margines par un pilote expérimental de traitement qui est constitué de deux colonnes remplies sur une épaisseur de 10 cm de gravier en haut et en bas et de 60 cm de sable. Une colonne est alimentée par des margines brutes quant à l'autre par des margines diluées à 50% avec des eaux usées urbaines avec une bâchée quotidiennes de 2cm/jour (1,5 l/jour). Après percolation à travers le filtre, les margines sont recueillies par un drain à la sortie du système. La dilution des margines par des eaux usées urbaines assure une élimination importante de la charge organique. Leur enrichissement par des micro-organismes permet d'avoir une forte minéralisation de la matière organique. À la sixième semaine, le taux d'abattement de la DCO brute (75 %), DCO dissoute (91 %) et des polyphénols (90 %), dans le cas des margines diluées, est beaucoup plus important par rapport aux margines brutes, DCO brute (36 %), DCO dissoute (33 %) et les polyphénols (53 %)(**ACHAK ET AL., 2009B**).

II.8.4.3 Traitement Membranaire

L'ultrafiltration est un procédé physique de séparation soluté/solvant sur membrane qui s'applique aux solutions aqueuses, sous l'action d'une force hydrostatique n'excédant généralement pas quelques bars. Cette différence de pression assure le tri des divers solutés, par tamisage moléculaire. La taille des molécules retenues par l'ultrafiltration va de 0.002 μ m à 0.1 μ m selon la membrane choisie. La biodégradation des margines dans un BRM à membrane céramique externe, en ayant recours à une phase d'acclimatation a été étudiée par *JAOUAD* et al. La biomasse malgré la faible activité respiratoire de l'ordre de 3,2 mgO₂g

MLVSS⁻¹h⁻¹ en raison des conditions stressantes de milieu environnant, a montré des performances de traitement importantes jusqu'à une composition massique de margine de 40% OMWW/60% glucose. Les taux de réduction de la DCO et de polyphénols ainsi obtenus ont atteint respectivement 90% et 65% (**JAOUAD, 2016**).

II.8.5 Techniques physicochimiques

II.8.5.1 Oxydation

- Les Procédés d'Oxydation Avancée

L'une des techniques disponibles pour le traitement des phénols est l'utilisation des systèmes dits "Procédés d'Oxydation Avancée" (POA). Ces systèmes se basent sur la génération du radical hydroxyle (OH•) qui est un intermédiaire très réactif possédant un potentiel élevé d'oxydation et capable de réagir non sélectivement avec la plupart des substances organiques et inorganiques. Le radical hydroxyle est instable et doit être généré in situ continuellement par des réactions chimiques faisant intervenir l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, les radiations UV, le Titanium ou un mélange de ces différents systèmes.

L'une des réactions de POA est celle basée sur la réaction de décomposition d'H₂O₂ catalysée par le fer ou un autre métal appelé réactif du Fenton. Ep Bekda et al. ont déterminé les conditions optimales pour le traitement des margines des huileries d'olives par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système (H₂O₂ - Cu) sous micro-onde. Ils ont constaté que pour une dose de 12M de peroxyde d'hydrogène, le taux de dégradation des composés phénoliques a atteint 80.6% (**EP BEKDA, 2014**). Celalettin et al ont traité les margines par la méthode d'oxydation avancée basés sur le système (H₂O₂ fenton). Le résultat trouvé a montré un abattement de 62% des composés phénoliques et 84% de demande chimique on oxygène (**CELALETTIN ET AL., 2010**)

- *L'Ozonation*

L'ozonation consiste à l'utilisation de l'ozone, O_3 comme produit d'oxydation qui permet la destruction d'un grand nombre de micropolluants et l'amélioration des odeurs. La réduction de la pollution par ce procédé est très limitée et les réactifs sont très coûteux. Olivier et al ont éliminé les polyphénols des margines de Sfax (Tunisie) d'une manière très rapide et Ils ont atteint un abattement de 80% de polyphénols (**OLIVIER ET AL., 2009**).

II.8.5.2 Coagulation

Le principe de la coagulation est basé sur la déstabilisation des particules colloïdales en suspension dans les effluents par l'ajout d'un agent coagulant facilitant ainsi leur agglomération. Les principaux agents de coagulation utilisés sont à base du sel d'aluminium et du fer. Ce procédé est toujours suivi par la floculation pour favoriser les contacts entre les particules déstabilisées qui s'agglutinent pour former un floc facilement éliminable par décantation et filtration. Achak et al ont traité les margines issues d'une huilerie moderne par coagulation- floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. Les résultats obtenus ont montré une diminution de la charge organique en DCO et en polyphénols. Le meilleur traitement a été enregistré avec la chaux seule à une dose de 20g/l ainsi que la combinaison de 1.5 g/l de sulfate d'aluminium et de 20g/l de chaux. En effet le traitement par la chaux seule aboutit à des abattements de respectivement 75%, 50%, 43% et 50% pour les polyphénols, les MES, DCO et la décoloration avec une production de 35g/l de boues (**ACHAK, 2010**). Lors de l'application de ce procédé, ils ont rencontré de nombreuses contraintes notamment la production de grandes quantités de boue et la difficulté de régénération des coagulants dans le but de leur réutilisation, ce qui demande des coûts supplémentaires. D'autres auteurs ont adopté la technique de biocoagulation/floculation comme prétraitement des margines on utilisant le jus de cactus comme agent coagulant, l'objectif principal c'était de réaliser un prétraitement qui réduit au maximum la charge colloïdale (MES) présente dans les margines sans trop affecter la concentration des polyphénols. L'étude a montré que les meilleurs rendements sont obtenus avec une dose de

coagulant de 10% à pH₁₀. Des quantités significatives de DCO (74%), de polyphénols (40%), de MES (89%) et de turbidité (93%) sont enlevées. En se référant à l'analyse des spectres IR-TF des boues lyophilisées obtenues après prétraitement, ils ont constaté que le jus de cactus de l'espèce *Opuntia* opère principalement par double mécanisme ; la déstabilisation des colloïdes par l'intermédiaire des ions Fe²⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ (pontage) et l'adsorption des polluants dissous (polyphénols et colorant) sur ces agrégats (**NEFFA, 2014**).

II.8.5.3 Electrocoagulation

Le principe de l'électrocoagulation consiste à générer in situ dans la cellule d'électrolyse, les ions susceptibles de provoquer la coagulation des particules colloïdales par dissolution d'anodes solubles sous l'action d'un courant afin d'éliminer la pollution. Les cations issus de l'anode réagissent systématiquement avec l'eau pour donner des complexes hydroxylés polymérisés solubles suivant le pH du milieu. Ces espèces jouent le rôle de coagulant permettant tout d'abord la déstabilisation des particules colloïdales à éliminer par compression de la double couche électrochimique, puis la floculation ou l'agrégation en floccs de celles-ci. On parlera dans ce cas d'électrocoagulation. Les floccs formés pourront être transportés par le gaz formé lors de l'électrolyse par électroflottation. Si l'électrolyse se poursuit vers des pH basiques les floccs pourront s'adsorber sur les hydroxydes formés par précipitation des polymères hydroxylés solubles. On parlera alors d'électroprécipitation.

Hanafi et al ont traité les margines par la technique d'électrocoagulation en utilisant des électrodes d'aluminium. Ils ont réduit la couleur (96–99 %), de la demande chimique en oxygène (80–85 %), des polyphénols (75–80 %), des orthophosphates (94–99 %), de l'ammonium (80–85 %), du zinc (70–75 %) et du fer (71–76 %) pour des margines diluées cinq fois et un temps d'électrolyse de 15 minutes, sans ajustement de pH, ce qui constitue une économie pour l'étape de neutralisation. L'efficacité du traitement est influencée fortement par la densité du courant, la tension électrique et le temps d'électrolyse (**HANAFI ET AL., 2009**).

Une étude du procédé d'électrocoagulation d'une margine provenant d'une unité de production d'huile d'olive a été réalisée. Trois facteurs (le pH initial, le temps d'électrolyse et le courant imposé) influencent l'efficacité du traitement. Les valeurs optimales de pH, du temps d'électrolyse et du courant imposé ont été évaluées respectivement à 7 unités de pH, 15 minutes de traitement et 0,5 A. Dans ces conditions, ils ont obtenu une décoloration de 95 %, une réduction des phénols qui dépasse 89 % et un abattement de la DCO de 75 % (**SADIF ET AL., 2008**).

II.8.5.4 L'adsorption :

II.8.5.4.1 *Charbon actif*

L'adsorption de composés phénoliques des margines sur charbon actif préparé à partir de Pierres de pêche a été étudié par Ziati et al., le résultat trouvé a montré que le temps d'équilibre est atteint après 60 minutes. La meilleure efficacité d'élimination est estimée à 91% dans des conditions expérimentales spécifiques (pH = 2, température ambiante: 20°C et masse d'adsorbant égale à 2 g). L'adsorption suit le modèle de Freundlich et la cinétique d'adsorption est de type pseudo second ordre (**ZIATI ET AL., 2017**).

II.8.5.4.2 *Argiles*

Une étude a été réalisée sur le traitement des margines issues d'une unité semi moderne de la région de Chefchaouen par la technique d'adsorption sur l'argile. Les résultats trouvés montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 5h pour toutes les concentrations d'acide caféique et d'acide tannique et le pouvoir d'adsorption de la bentonite activée thermiquement atteint le maximum à la température d'activation de 200°C. En effet le taux d'élimination pouvant atteindre environ 95% pour l'acide caféique et pour l'acide tannique. Ceci peut être expliqué par le remplissage des sites libérés par les molécules de l'eau évaporé de la surface et des sites interfoliaires de la bentonite lors de l'activation. Les isothermes d'adsorption d'acide caféique et d'acide tannique sur la bentonite ont été étudié. Les résultats montrent que les isothermes sont de type L dans le cas de l'acide caféique et d'acide tannique, ce qui signifie que l'adsorption diminue au fur et à mesure que

les sites sont occupés. Les résultats expérimentaux de cette étude sont compatibles avec le modèle de Freundlich et Langmuir (**JEDDI ET AL., 2016**).

II.8.5.4.3 Bioassorbant

Achak et al ont étudié la cinétique d'adsorption de l'hydroxytyrosol et le tyrosol sur la peau de banane et le son de blé. Les résultats obtenus a montré que la quantité adsorbée augmente avec le pH et que la cinétique de réaction est très rapide (96% d'abattement après 3h de réaction pour la banane et 85% d'abattement après 4 h de réaction pour le son de blé). Les résultats ont montré que l'équilibre d'adsorption de la peau de banane est convenablement décrit par les deux modèles, Langmuir et Freundlich tandis que l'équilibre d'adsorption du son de blé est décrit par le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus montrent aussi bien que la cinétique d'adsorption des polyphénols sur la peau de banane ou sur le son de blé paraît s'ajuster, en général, à un processus de deuxième d'ordre par rapport aux sites actifs des adsorbants (**ACHAK ET AL., 2009A**).

L'étude de l'extraction des polyphénols sur des adsorbants organiques naturels a été réalisée par **JAOUAD** (2016). L'étude explore deux biomatériaux la paille et le son de blé pour l'élimination des composés phénoliques des margines. Les résultats obtenus ont montré une capacité d'adsorption de la paille et du son de blé de l'ordre de 120 et 260 mg/g, respectivement (**JAOUAD, 2016**).

II.8.5.4.4 Nanomatériaux

D'autres auteurs ont étudié la capacité des nanoparticules à base d'oxyde fer pour le traitement des margines dans le système batch et continue (**NASSAR ET AL., 2014**). Le résultat trouvé a montré une cinétique d'adsorption rapide et atteint équilibre dans moins de 30 minutes. Le mécanisme d'adsorption correspond très bien au modèle de Brunauer – Emmett – Teller (BET) indiquant une adsorption multicouche et une cinétique de deuxième ordre. Le résultat trouvé a montré également l'adsorption des sels minéraux. L'utilisation de ces nanoparticules dans une colonne mélangée avec le sable a montré un abattement important des polyphénols et de la matière organique.

II.8.5.4.5 Apatites

D'autres auteurs ont étudié l'adsorption de composés phénoliques des margines d'olives cinq fois diluées sur carbonate de calcium, hydroxyapatite en utilisant deux méthodes différentes (**YAHIAOUI, 2012**). La première consiste à utiliser le substrat comme tel tandis que la deuxième une masse du substrat (soit carbonate de calcium ou l'hydroxyapatite) ajoutée a un volume de margine considéré est totalement soluble par l'ajout de solution d'acide chlorhydrique concentré. Ils ont d'abord fixé les conditions optimales pour étudier le phénomène d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que la deuxième méthode permet l'obtention de meilleur rendement pour des faibles quantités de substrat par rapport à la première. Ils ont confirmé l'adsorption de phénol par la technique de l'infrarouge, en effet ils ont constaté une large bande à 3500 cm^{-1} due aux composés phénoliques.

II.8.5.4.6 Billes d'alginate

Des biocomposites ont été testés par Duarte et al., montrent un grand potentiel d'application en tant que traitement tertiaire des margines en termes d'élimination de la couleur, de la DCO, de la teneur en phénols totaux et des composés organiques. Le traitement par des biocomposites actifs de *T. versicolor* a été légèrement plus efficace pour réduire la toxicité, dans les margines. De plus, les biocomposites se sont avérés réutilisables pour plus de 29 jours de traitement (**DUARTE ET AL., 2012**).

Une autre étude a été menée également par d'autres auteurs dans le but à faire comparaison entre les différentes méthodes de traitement des margines (**GHOLAMZADEH ET AL., 2016**).

Partie B. CARACTERISATION DES ADSORBANTS

Chapitre IV. Caractérisation du phosphate **naturel de Khouribga**

I. Echantillonnage

La roche phosphatée naturelle (PN) a été collectée dans la mine de phosphate de Khouribga (Maroc), considérée comme la plus importante zone de production de phosphate au monde. Le phosphate a été choisi pour être utilisé comme matériau de base de notre synthèse. La granulométrie du minerai est détaillée dans le tableau V.1.

Tableau IV.1: Granulométrie de Phosphate naturel brut (OCP)

| | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Granulométrie | > 2mm | >500 | >400 | >315 | >250 | >160 | >80 | >40 |
| Pourcentage (%) | 2.65 | 13.25 | 18.10 | 24.75 | 54.20 | 72.50 | 96.10 | 99.10 |

Le phosphate naturel doit avoir une homogénéité et une granulométrie bien maîtrisées. Pour cette raison un traitement préalable pour éliminer les impuretés associées aux minéraux phosphatés a été réalisé. L'échantillon est prétraité pour éliminer les impuretés associées aux minéraux phosphatés. En effet, après lavage, nous choisissons uniquement les particules de phosphate dont le diamètre est compris entre 100 et 400 μm qui sont riches en phosphate. Des particules de phosphate ont été séchées à 100°C, broyées puis tamisées pour réduire la granulométrie du phosphate à une zone comprise entre 63 et 125 μm , ce qui correspond à une norme couramment utilisée pour les catalyseurs connus. (SEBTI ET AL., 2006).

II. Caractérisation

La caractérisation physico-chimique de l'échantillon a été effectuée par différentes méthodes d'analyses qualitative et quantitative.

II.1 Propriétés Structurales du phosphate naturel

II.1.1 RX

La structure et la composition du phosphate naturel a été quantifiée à l'aide d'un appareil de rayons X type PANalytical XPert Pro MPD avec un temps d'analyse de 30 min à température ambiante.

Le diffractogramme aux rayons X obtenu (Figure V.1) montre que la plupart des pics de diffraction observés pour le phosphate naturel sont attribués à la phase apatite. D'autres phases secondaires sont également présentées et attribuées à la calcite CaCO_3 et à la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Le diagramme DRX du phosphate naturel montre également des pics fins et résolus, ce qui indique une bonne cristallinité du phosphate naturel. Les pics des diagrammes de diffraction des rayons X sont bien indexés dans le système hexagonal du groupe spatial $\text{P6}_3/\text{m}$. Les valeurs des paramètres cristallographiques du PN sont données dans le tableau V.2. L'analyse du résultat obtenu nous a permis de conclure que le phosphate naturel étudié est composé principalement d'une Froncolite de structure $\text{Ca}_{9.55}(\text{PO}_4)_{4.96}\text{F}_{1.96}(\text{CO}_3)_{1.283}$, avec un pourcentage de carbonate égal à 21.8%. La différence des paramètres cristallins a et c constatée dans le réseau de phosphate naturel peut être due à la substitution partielle (Ca^{2+} par d'autres cations comme Na^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} ... ; PO_4^{3-} par les ions carbonates CO_3^{2-}), en effet, à l'échelle atomique, que ce soit par variation du rayon atomique et/ou pour des raisons de gêne stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de structure cristalline (**ELLIOTT ET AL., 2002**). On sait qu'en général la substitution d'un ion Y^- situé dans les tunnels conduit à des variations du paramètre a et du paramètre c en sens inverse (**TROMBE ET MONTEL, 1980**) et puisque le rayon atomique de carbonate est plus important par rapport à celui du fluor, donc on a constaté la légère diminution des paramètres cristallins a et c mentionnée dans le tableau V.2.

Tableau IV.2: Paramètres cristallographiques du phosphate naturel étudié comparés à ceux des apatites naturelles et synthétiques (Elliott et al., 2002).

| Paramètres cristallins | phosphate étudié(NP) | Hydroxyapatite | Fluorapatite | Froncolite |
|------------------------|----------------------|----------------|--------------|------------|
| a(Å) | 9.34 | 9.421 | 9.372 | ≤ 9.360 |
| c(Å) | 6.88 | 6.882 | 6.888 | ≤ 6.890 |

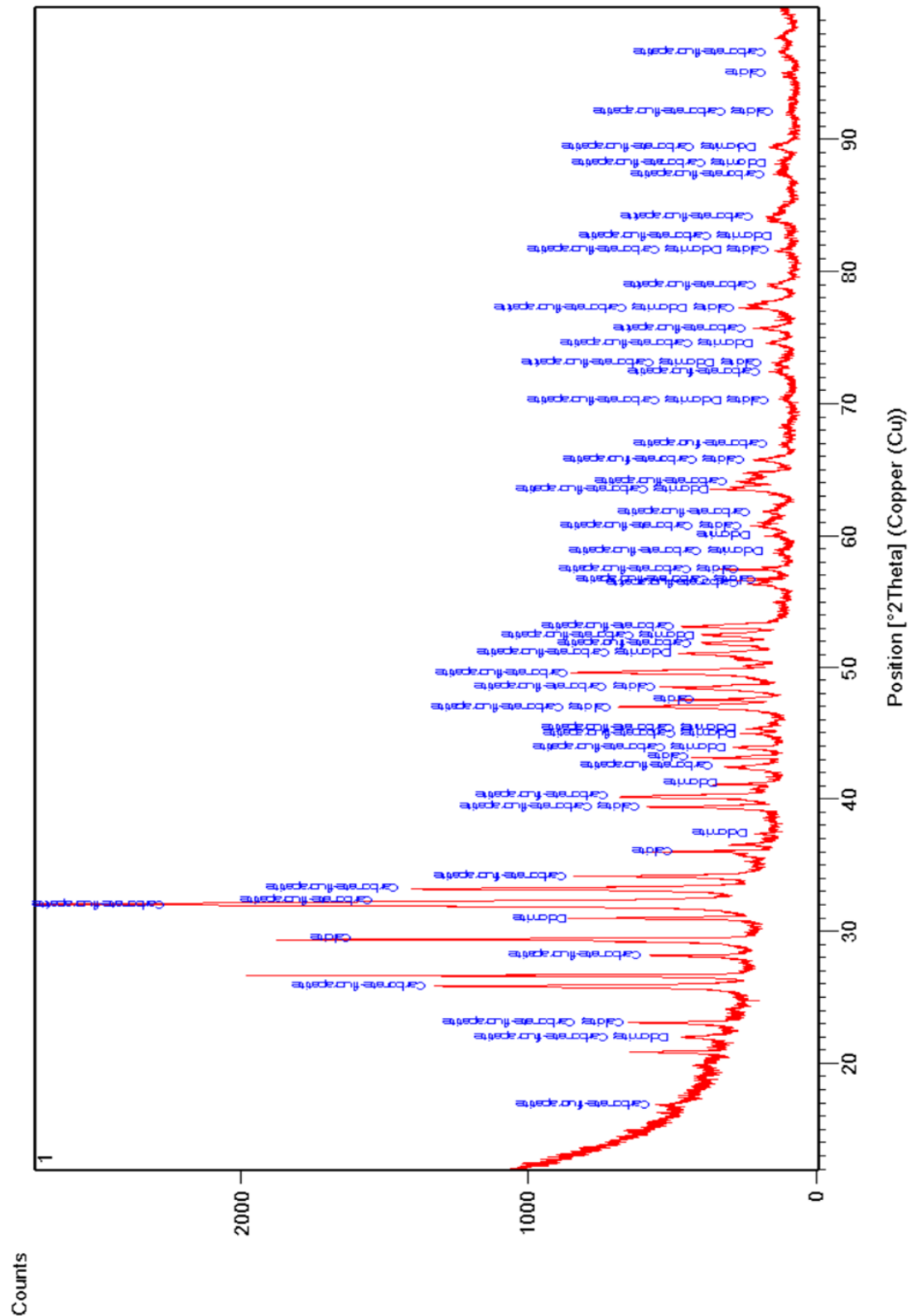


Figure IV-1: Diagramme de DRX du phosphate naturel de khouribga étuvé

II.1.2 Analyse chimique

L'analyse élémentaire des principaux éléments constitutifs du phosphate naturel est effectuée à l'aide d'un spectromètre ICP-AES (ULTIMA). Les résultats sont rapportés dans le tableau V.3.

Tableau IV.3: Composition chimique (% massique) de Phosphate naturel

| Elément | CaO (%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO/P ₂ O ₅ | F(%) | SiO ₂ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | Al ₂ O ₃ (%) |
|---------|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| % | 53,88 | 30,24 | 1,78 | 3,78 | 2,96 | 1,08 | 0,57 |

D'après les données du tableau V.3, nous remarquons que Le rapport molaire Ca/P est de l'ordre de 1,78, valeur légèrement supérieure à celle d'une apatite phosphocalcique stœchiométrique (Ca/P = 1,67). Cette différence de rapport est liée à la présence dans le minerai de carbonates et d'autres impuretés. L'ensemble de ces résultats confirme que le phosphate PN est une Froncolite. Le pourcentage en fluor est proche de celui d'une fluorapatite phosphocalcique Ca₁₀(PO₄)₆F₂ (3,78%).

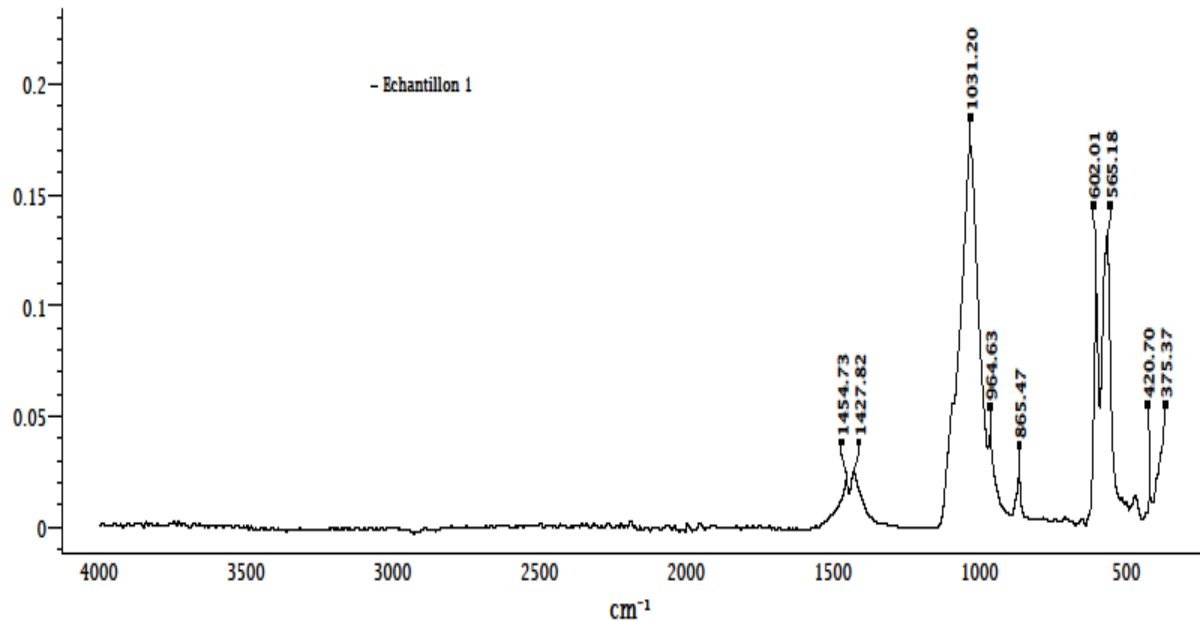
II.1.3 Infrarouge

Le spectre d'infrarouge du phosphate naturel a été obtenu par le spectromètre à transformée de Fourier ALPHA Brüker équipé d'un module Eco-ATR. La gamme spectrale étudiée s'étend de 400 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹, une masse de 2 mg de poudre préalablement broyée dans un mortier est pressée sous forme de pastille.

La figure V.2 montre le spectre IR du phosphate naturel. Le résultat de l'attribution relative à des bandes de vibration observées montre la présence des bandes dues aux vibrations des groupes phosphates PO₄³⁻ (vers 964-1031 cm⁻¹ et 565 et 602 cm⁻¹) caractéristiques des milieux apatitiques. D'autres bandes dues aux vibrations des ions carbonates (vers 1427-1454 cm⁻¹ et 865 cm⁻¹) sont également observées. Ce résultat confirme que ce phosphate est une fluoroapatite carbonatée,

Chapitre V : Caractérisation du phosphate naturel de Khouribga

nous observons également des bandes qui pourraient être attribuées à la vibration des groupes silicate, le même résultat a été trouvé par Mouflih et al., lors de l'étude de l'élimination du plomb sur les roches phosphatées (**MOUFLIH ET AL., 2005**).



| Classification | Groupe | Liaison | Plage | Intensité | Mode | Notes |
|----------------------|-------------------|---------|-----------|-----------------|--------------------------|------------|
| Silicon Compounds | Si-O-C | Si-O-C | 1100-1000 | strong | stretching | open chain |
| | | Si-O-C | 990-945 | strong | stretching | |
| Halogens | C-F | C-F | 1300-900 | variable-strong | stretching | |
| Phosphorus Compounds | P-O-P | P-O-P | 1025-870 | strong | stretching | |
| | | P-Cl | 580-440 | strong | stretching | |
| Silicon Compounds | Si-O-Si | Si-O-Si | 1100-1000 | variable-strong | stretching | open chain |
| | | C-Cl | 830-800 | strong | stretching | |
| Halogens | C-Br | C-Br | 800-500 | strong | stretching | |
| Halogens | C-I | C-I | 610-485 | strong | stretching | |
| Phosphorus Compounds | | P=S | 800-580 | variable | stretching | |
| Silicon Compounds | SiCl ₄ | Si-Cl | 620-570 | strong | antisymmetric stretching | |
| | | Si-Cl | 535-450 | medium | symmetric stretching | 1 |
| | | | | | | |

Figure IV-2: Spectre IR du phosphate naturel de khouribga étuvé à 100°C.

II.1.4 EDAX

La composition de phosphate naturel a été confirmée également à l'aide de la technique de EDAX par un appareil type "EDAX AMETEC".

Le spectre montre la présence des éléments Ca, P et O, qui sont les principaux éléments qui constituent la structure de l'apatite (Figure V.3). Le pourcentage atomique de phosphore et de calcium (Ca/P) a été déterminé. Le rapport molaire (Ca/P) de (NP) est de 1,70, valeur légèrement supérieure à celle d'un phosphate stoechiométrique (Ca/P = 1,67). Cette différence de rapport est liée à la présence de carbonates dans le minerai du phosphate. La différence de la valeur de Ca/P trouvé par cette technique et la valeur trouvée par l'analyse chimique serait liée à l'incorporation d'ions CO_3^{2-} dans le coeur du matériau (**SARAH DIALLO, 2012**).

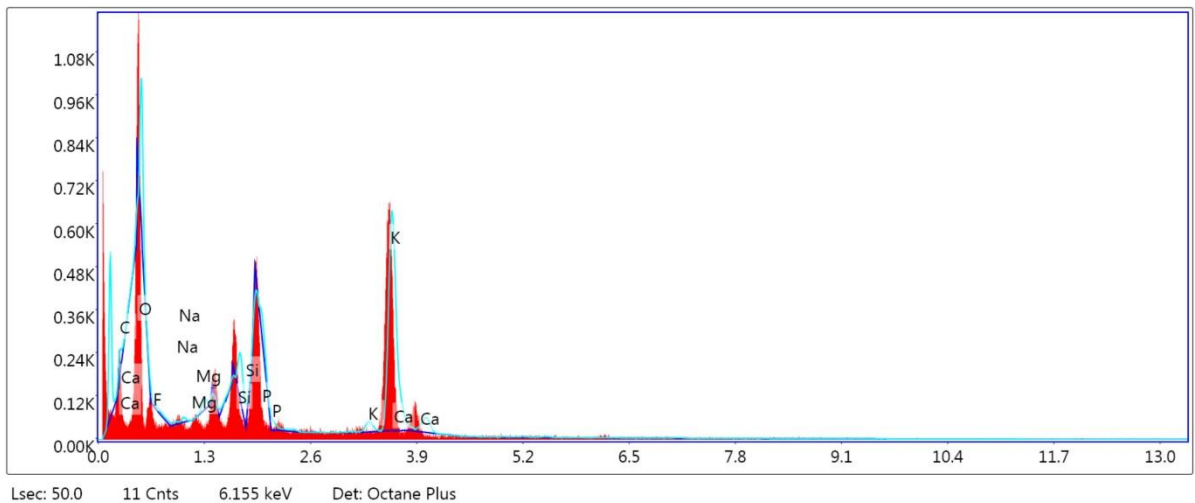


Figure IV-3: EDAX de PN

II.2 Propriétés texturales

II.2.1 Images de MEB

Les analyses de microscopie électronique à balayage ont été effectuées par un appareil de type « FEI -Philips XL30, ESEM ». Le PN était auparavant métallisé avec de l'or pour assurer les conditions des électrons et aussi pour éviter les effets de la charge.

La première image (Photo a de la figure V.4) montre que le phosphate naturel est composé d'apatite en tant que minéral dominant avec différentes tailles de grains, d'autres particules est lié à la présence de grains de calcite et de dolomite et de quelques grains de quartz qui ont deux formes, libres ou imprégnées dans la forme apatite dont la taille des particules varie de 34 μm à 75 μm , la deuxième image (Photo b de la figure V.4) monte que PN est un solide poreux et constitué de particules de formes irrégulières.

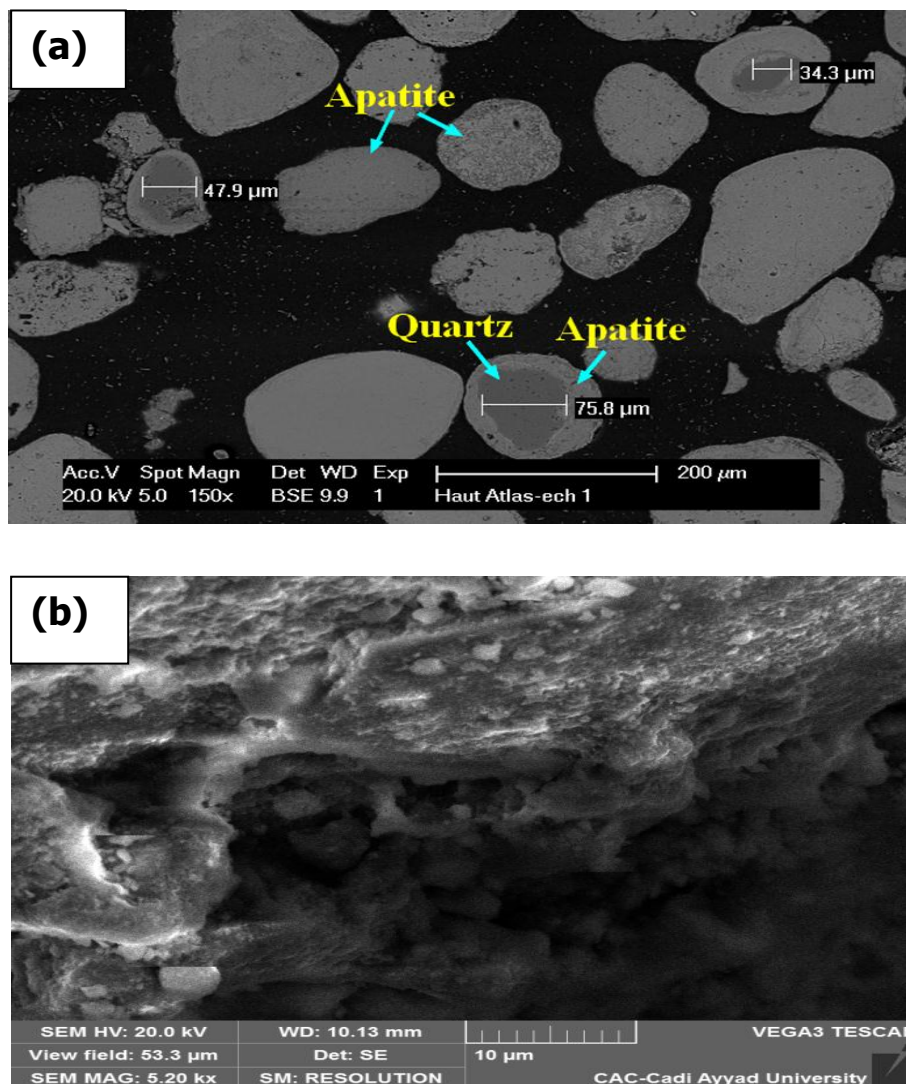


Figure IV-4: Observations par MEB du phosphate naturel de khouribga à deux résolutions différentes.

II.2.2 Détermination du Point isoélectrique du PN

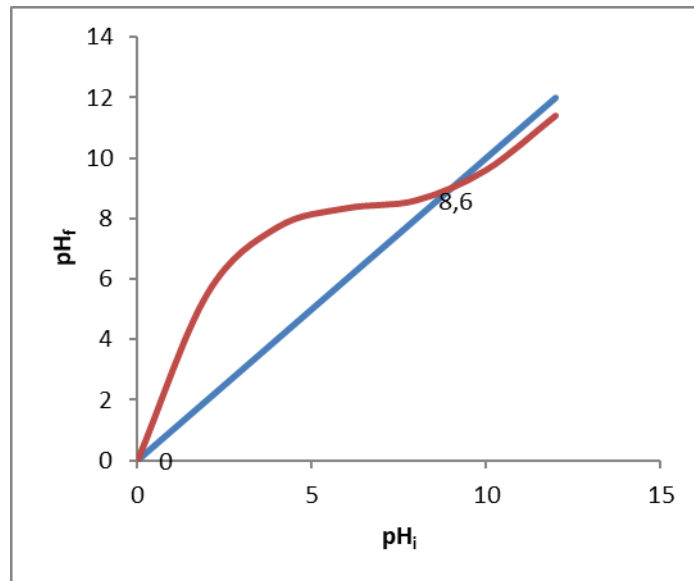


Figure IV-5: pH du point de zéro charge du Phosphate naturel étudié

Les propriétés acido-basiques superficielles des adsorbants jouent un rôle très important dans le processus d'adsorption. La nature des charges dominantes sur la surface de l'adsorbant peut être obtenue à partir du pH du point de zéro charge (pHPZC), qui est le pH au-dessus duquel la surface totale (externe et interne) des adsorbants est chargée négativement (**LOPEZ-RAMON ET AL., 1999**). Ainsi, dans un milieu de $pH > pHPZC$, les charges négatives sont dominantes sur la surface de l'adsorbant. Par contre, pour des $pH < pHPZC$, la surface totale de l'adsorbant est chargée positivement.

La Figure V.5 représente la courbe obtenue lors de la détermination du pH du point de zéro charge (pHPZC), pour le phosphate naturel. L'intersection de cette courbe avec le droit $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$ donne la valeur du pH du point de zéro charge (pHPZC).

D'après la courbe ci-dessus, on remarque que la valeur des pH du point de zéro charge (pH_{PZC}) de phosphate naturel est de l'ordre 8,6 ce qui montre que la surface de phosphate naturel possède un caractère basique.

II.2.3 Surface spécifique

La mesure de la surface spécifique de PN a été réalisée avec un appareil Gemini 77K selon la méthode BET (**BRUNAUER ET AL., 1938**).

La surface spécifique de phosphate étudié égal de 18.6 m²/g. C'est une surface très inférieure par rapport à celle des charbons actifs (**ZIATI ET AL., 2017**) et légèrement supérieure à celle de phosphate de Benguéir (**EL ASRII, 2009**).

III. Conclusion

Les différentes techniques d'analyses utilisées, au cours de cette étude, ont permis de caractériser le phosphate naturel de Khouribga. Ce minerai est une fluorapatite carbonatée possédant une faible surface spécifique comparée à celle des charbons actifs. Cette caractérisation physico-chimique permettra, de bien caractériser ce minerai pour bien comprendre sa réactivité vis-vis des composés phénoliques.

Chapitre V: Elaboration et caractérisation
d'une apatite synthétisée à partir du
phosphate naturel de Khouribga

I. Préparation

L'apatite (Ap) obtenue à partir du phosphate naturel a été synthétisée par un principe basé sur la dissolution totale du phosphate dans l'acide nitrique (**EL ASRI ET AL., 2009**), en effet, nous avons introduit une masse de 30 g de phosphate naturel dans un réacteur contenant 500 mL de l'eau distillé. La réaction de dissolution totale du phosphate naturel a été réalisée en versant un volume de 20 mL de solution d'acide nitrique (65%) dans le réacteur. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une période de 24 heures à température ambiante et à pH = 2. Après dissolution totale du phosphate naturel, le mélange obtenu a été filtré sous vide. Le filtrat a ensuite été neutralisé avec un volume de 200 ml d'ammoniac concentré (25%). Le pH du mélange a été ajusté à pH = 10 pour éviter la formation d'hydrogénophosphate. On laisse le précipité formé mûrir sous agitation pendant 72 heures. En fin de maturation, le précipité a été filtré sous vide, lavé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à 100°C pendant une nuit (Ap₁₀₀), l'apatite a été chauffée pendant 3 heures à 1000°C afin d'étudier l'effet de la température sur la structure de l'apatite synthétisée (Ap₁₀₀₀).

II. Détermination du temps optimal pour la dissolution totale du phosphate

On a réalisé la dissolution du phosphate selon le protocole décrit dans l'étape de préparation. Des prises des échantillons à différents intervalles de temps ont été prélevées pour doser la concentration de phosphate totale et de calcium. Les résultats trouvés sont représentés dans la figure VI. 1.

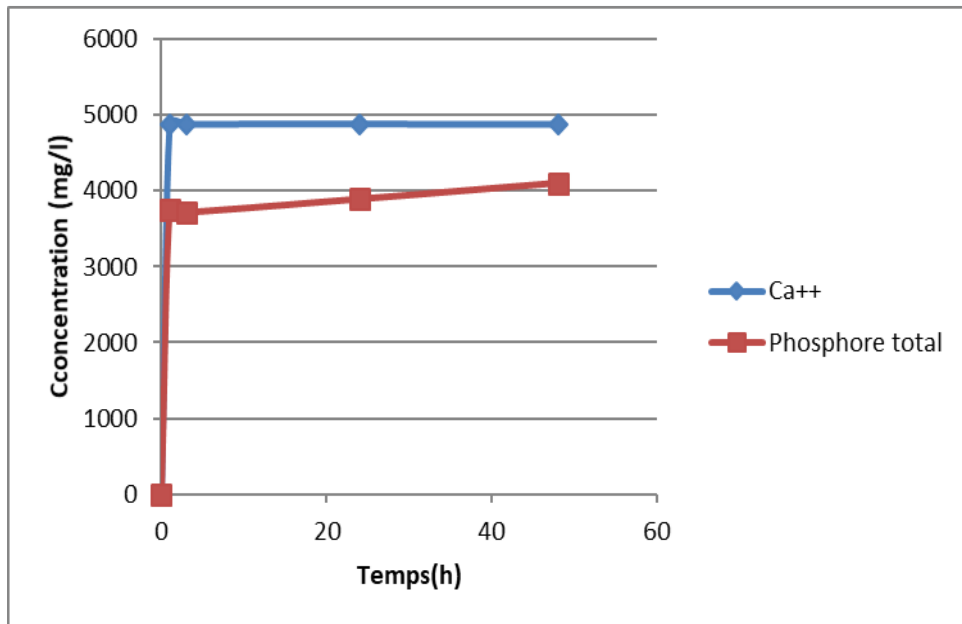


Figure V-1: Variation de la concentration de P et Ca dissous en fonction du temps à température ambiante et pH = 2

Les résultats obtenus montrent qu'une heure de réaction est suffisante pour dissoudre 90% du phosphate naturel à pH = 2. Le rendement de la production du phosphate de calcium synthétisé à partir du phosphate naturel marocain de Khouribga égale 74%.

III. Caractérisation de l'apatite synthétisée

III.1 Propriétés structurales

III.1.1 RX

La structure et la composition du phosphate naturel a été quantifiée à l'aide d'un appareil de rayons X type PANalytical XPert Pro MPD avec un temps d'analyse de 30 min à température ambiante.

Le diffractogramme aux rayons X obtenu montre que L'apatite synthétisée séchée à 100°C n'est pas bien cristallisée, elle a un spectre de diffraction des rayons X avec peu de pic et avec une faible résolution (Figure VI.2). Le traitement thermique de l'apatite à 1000°C révèle une seule phase apatitique bien cristallisée

Chapitre VI : Elaboration et caractérisation d'une apatite synthétisée à partir du phosphate naturel de Khouribga

(Figure VI.3), ce qui signifie que l'augmentation de la température de calcination améliore considérablement la cristallinité de l'apatite. Les pics des diagrammes de diffraction des rayons X de l'apatite synthétisée sont bien indexés dans le système hexagonal du groupe spatial P_63/m . L'apatite synthétisée est une hydroxyapatite de structure $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$. Les valeurs des paramètres cristallographiques de l'apatite synthétisée sont données dans le tableau VI.1. L'analyse du résultat obtenu nous a permis de conclure que l'apatite synthétisée est composée principalement d'une Hydroxyapatite de structure $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$.

La différence des paramètres cristallins a et c constatée dans le réseau de l'apatite synthétisée peut être due à la substitution partielle de Ca^{2+} par d'autres cations comme Cd^{2+} , Mg^{2+} ... ; en effet, à l'échelle atomique, que ce soit par variation du rayon atomique et/ou pour des raisons de gêne stérique, les substitutions ioniques modifient le paramètre de structure cristalline (Elliott et al., 2002). On sait qu'en général la substitution des ions Me^{2+} ou XO_4^{3-} par des ions de même charge et de taille différente conduit à une variation des paramètres cristallographiques a et c dans le même sens. **(TROMBE ET MONTEL, 1980)** et puisque le rayon atomique de Ca est plus important par rapport à ceux de Mg et Cd, donc on a constaté la légère diminution des paramètres cristallins a et c mentionnés dans le tableau VI.1.

Tableau V.1: Paramètres cristallographiques du phosphate naturel étudié comparés à ceux des apatites naturelles et synthétiques (Elliott et al., 2002).

| Paramètres cristallins | Hydroxyapatite synthétisée | Hydroxyapatite | Fluorapatite | Froncolite |
|------------------------|----------------------------|----------------|--------------|------------|
| a(Å) | 9.42 | 9.421 | 9.372 | ≤ 9.360 |
| c(Å) | 6.88 | 6.882 | 6.888 | ≤ 6.890 |

III.1.2 Analyse chimique

L'analyse élémentaire des principaux éléments constitutifs des apatites préparées est effectuée à l'aide d'un spectromètre ICP-AES (ULTIMA). Les résultats sont rapportés dans le tableau VI.2.

Tableau V.2: Composition chimique (% massique) de Phosphate naturel et de l'apatite synthétisée

| Elément | CaO (%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO/P ₂ O ₅ | F(%) | SiO ₂ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | Al ₂ O ₃ (%) |
|--------------------|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| PN | 53,88 | 30,24 | 1,78 | 3,78% | 2,96 | 1,08 | 0,57 |
| Ap ₁₀₀ | 57,6 | 36,84 | 1,56 | 0,3 | 0,78 | 0,59 | 1,41 |
| Ap ₁₀₀₀ | 50,53 | 31,07 | 1,63 | 0,3 | 0,75 | 0,57 | 1,21 |

D'après les données du tableau VI.2, nous remarquons que le rapport molaire Ca/P de Ap₁₀₀ est de l'ordre de 1,56, valeur inférieure à celle d'une apatite phosphocalcique stéchiométrique (Ca/P = 1,67), caractéristique de l'apatite déficiente en calcium ; cette observation peut être due à la présence d'ions HPO₄²⁻ (**SARAH DIALLO ET AL., 2014**) ou à la formation de composés secondaires tels que le phosphate tricalcique anhydre β (**RAYNAUD ET AL., 2002**), ce qui justifie une mauvaise cristallinité de l'apatite constatée précédemment. Il a également été noté que le rapport Ca/P augmente avec la température de calcination, en effet le rapport Ca/P de l'apatite calcinée à 1000°C est égal à 1,63 ce qui confirme que l'augmentation de la température de calcination de l'apatite améliore sa cristallinité (**SALHAMEN, 2012**). On note également la présence des métaux lourds dans le réseau de l'apatite synthétisée à savoir Al³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺

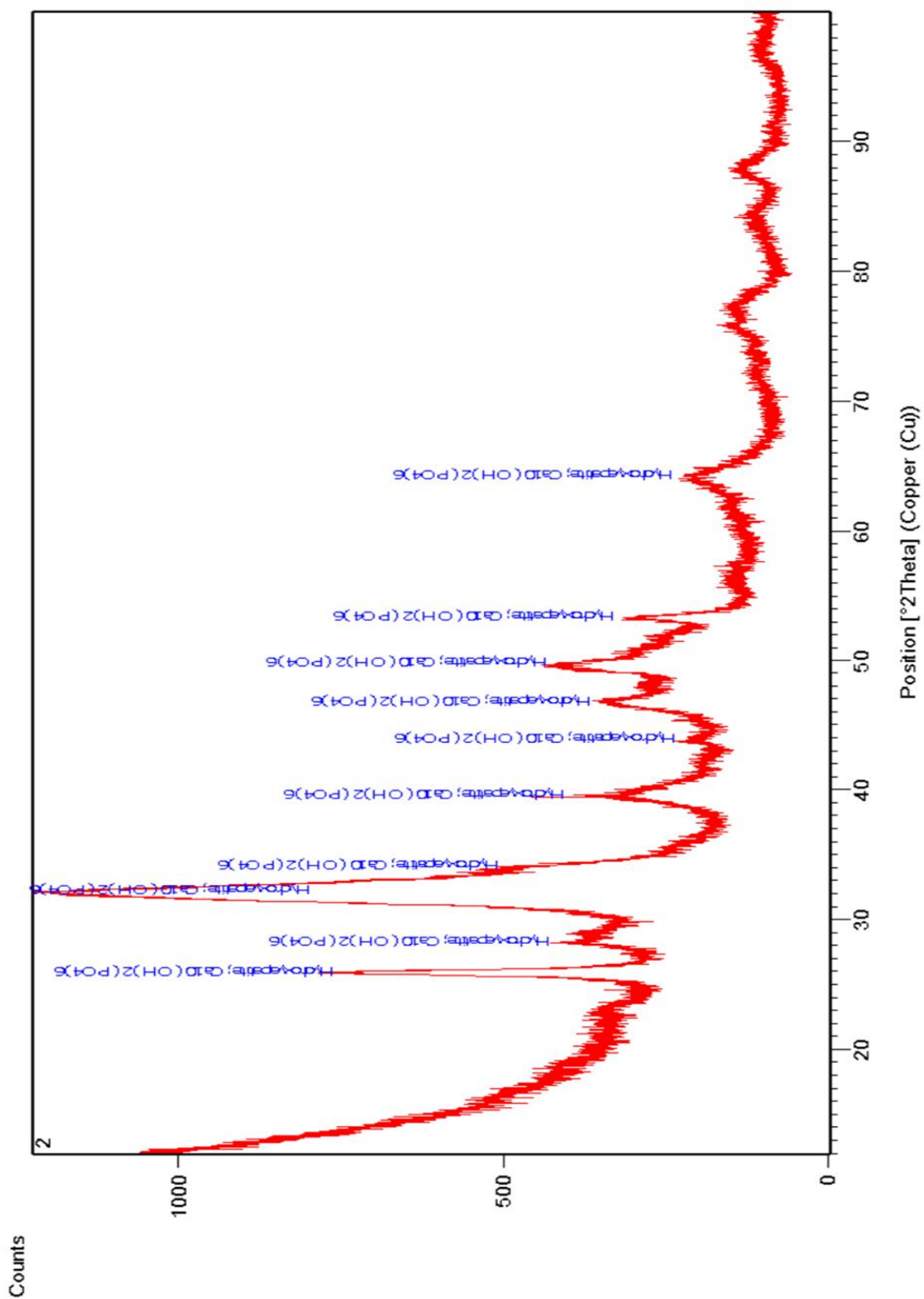


Figure V-2: Diagramme de DRX de l'apatite synthétisée étuvée à 100°C.

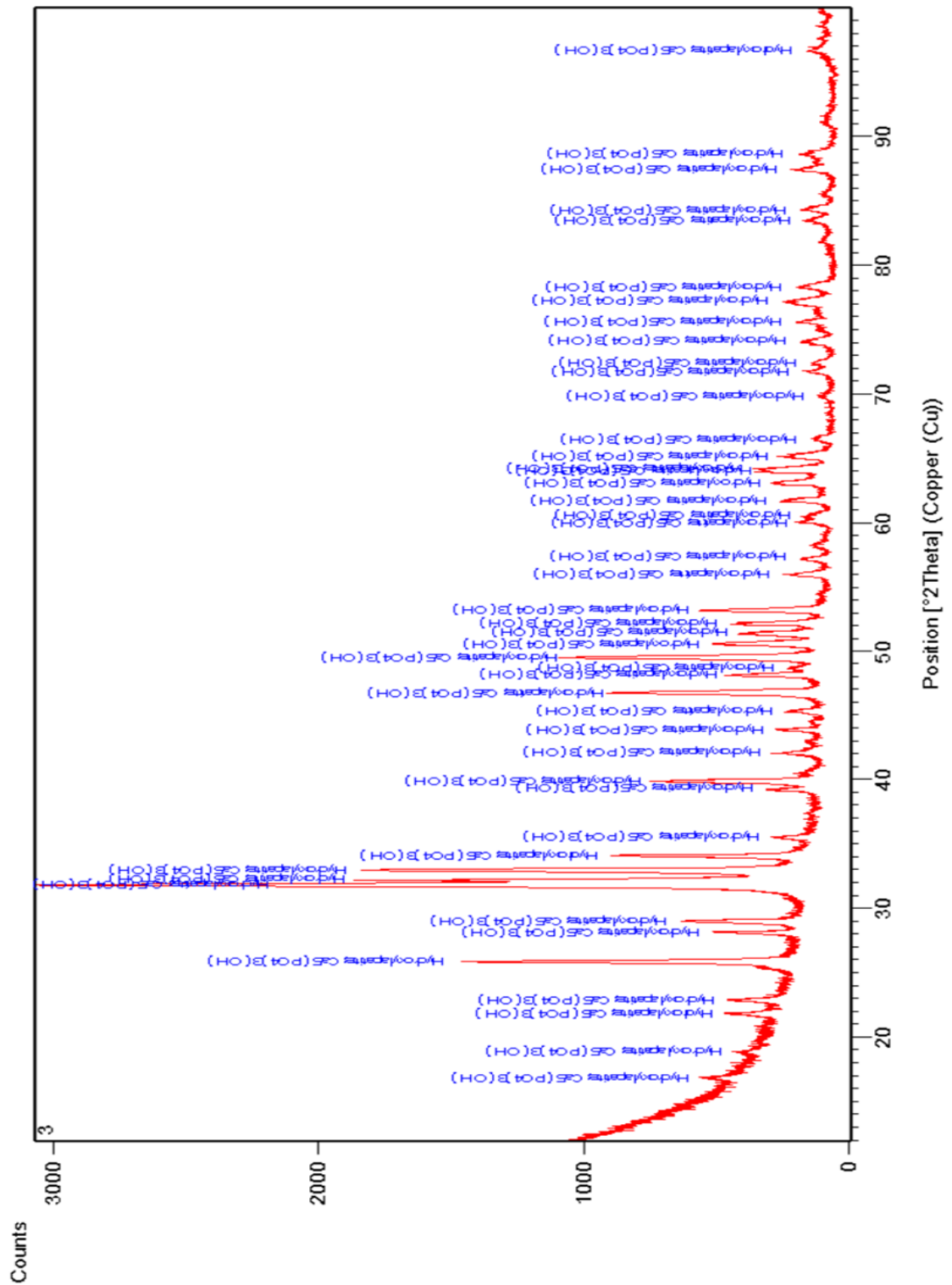


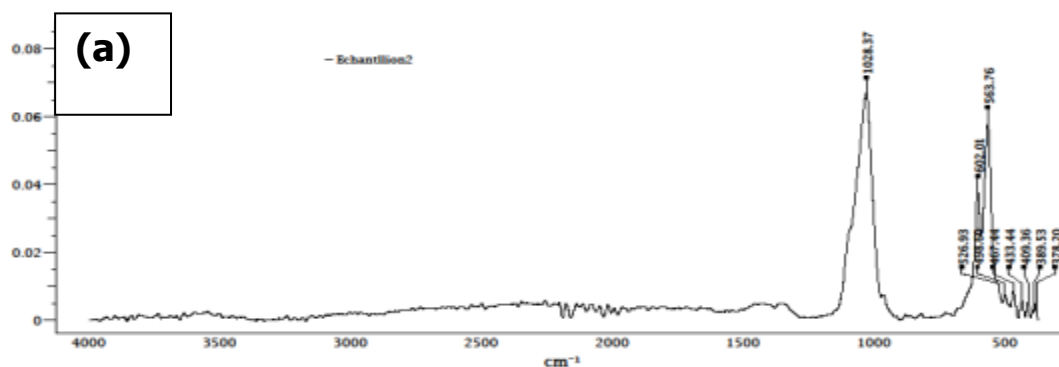
Figure V-3: Diagramme de DRX de l'apatite synthétisée étuvée à 1000°C.

III.1.3 IR

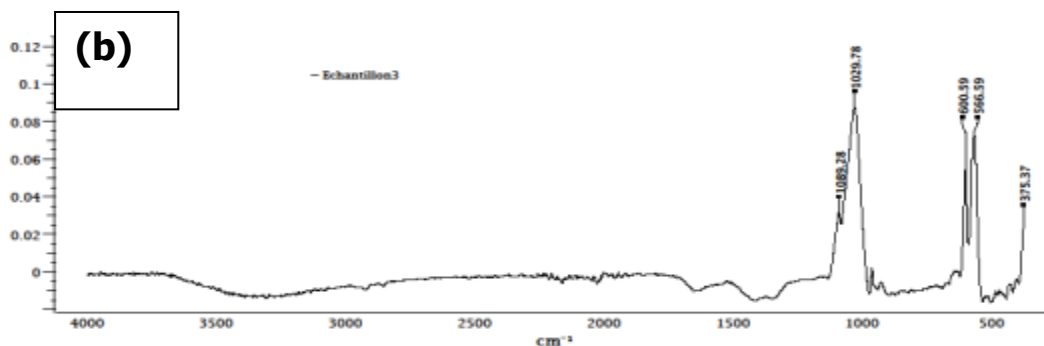
Le spectre d'infrarouge du phosphate naturel a été obtenu par le spectromètre à transformée de Fourier ALPHA Brüker équipé d'un module Eco-ATR. La gamme spectrale étudiée s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} , une masse de 2 mg de poudre préalablement broyée dans un mortier est pressée sous forme de pastille.

La figure VI.4 montre le spectre IR de l'hydroxyapatite synthétisée. Le résultat de l'attribution relative à des bandes de vibration observées montre que pour l'apatite Ap_{100} (a), on note la présence de bandes affectées aux vibrations des groupes phosphates PO_4^{3-} (vers 964-1031 cm^{-1} et 565 et 602 cm^{-1}) caractéristiques des milieux apatitiques avec disparition des bandes dues aux vibrations des ions carbonates. Nous avons également remarqué des bandes qui attribuaient aux ions OH^- (vers 630 et 3570 cm^{-1}) (**DABROWSKI AND TERTYKH, 1996**), une bonne résolution de ces bandes a été observée après calcination de l'apatite à 1000°C (b). La présence de HPO_4^{2-} (vers 526, 1140 et 1230 cm^{-1}) en petites quantités, substitué aux groupes PO_3^{4-} , et leur disparition avec l'augmentation de la température atteste que Ap_{100} est sous stœchiométrique et que la déficiente en calcium observée précédemment est due à la présence d'ions HPO_4^{2-} et n'est à la formation de composés secondaires tels que le phosphate tricalcique anhydre β . La présence des bandes de vibration des fonctions nitrate est due à l'acide nitrique utilisé dans l'étape de synthèse de l'apatite pour dissoudre le phosphate naturel.

III.1.4 Infrarouge



| Classification | Groupe | Liaison | Plage | Intensité | Mode | Notes |
|--------------------------|--------------------------|---------|-----------|-----------------|--------------------------|---|
| Alkyne | R-C≡C-R | C≡C | 2200-2100 | variable | stretching | di-substituted |
| Other Nitrogen Compounds | (R) ₂ C=N-C≡N | C≡N | 2210-2175 | strong | stretching | structure shows one possible resonance form |
| Other Nitrogen Compounds | (C) ₂ C=C=N-R | C=C=N | 2050-2000 | strong | stretching | ketene imines |
| Other Nitrogen Compounds | Ph-N=C | N=C | 2125-2100 | strong | stretching | |
| Nitriles | C-C≡N | C≡N | 2200-2240 | strong | stretching | Saturated Nitriles |
| Isothiocyanates | R-N=C=S | N=C=S | 2150-2050 | variable-strong | stretching | |
| Isoocyanates | R-N=C=O | N=C=O | 2275-2263 | variable-strong | antisymmetric stretching | |
| Carbodiimides | R-N=C=N-R | N=C=N | 2150-2100 | strong | antisymmetric stretching | sometimes a double band |
| Haloogens | C-F | C-F | 1300-900 | variable-strong | stretching | |
| Phosphorus Compounds | P-O-P | P-O-P | 1025-870 | strong | stretching | |



| Classification | Groupe | Liaison | Plage | Intensité | Mode | Notes |
|--------------------------|--------------------------|---------|-----------|-----------------|--------------------------|---|
| Alkyne | R-C≡C-R | C≡C | 2200-2100 | variable | stretching | di-substituted |
| Other Nitrogen Compounds | (R) ₂ C=N-C≡N | C≡N | 2210-2175 | strong | stretching | structure shows one possible resonance form |
| Other Nitrogen Compounds | (C) ₂ C=C=N-R | C=C=N | 2050-2000 | strong | stretching | ketene imines |
| Other Nitrogen Compounds | Ph-N=C | N=C | 2125-2100 | strong | stretching | |
| Cyanamides | (R) ₂ N-C≡N | C≡N | 2225-2210 | strong | stretching | structure shows one possible resonance form |
| Nitriles | C-C≡N | C≡N | 2200-2240 | strong | stretching | Saturated Nitriles |
| Nitriles | C-C≡N | C≡N | 2200-2240 | strong | stretching | Saturated Nitriles |
| Isothiocyanates | R-N=C=S | N=C=S | 2150-2050 | variable-strong | stretching | |
| Carbodiimides | R-N=C=N-R | N=C=N | 2150-2100 | strong | antisymmetric stretching | sometimes a double band |
| Phosphorus Compounds | P-O-P | P-O-P | 1025-870 | strong | stretching | |

Figure V-4: Spectre IR de l'apatite étuvé à 100°C (a) et calcinée à 1000°C(b)

III.1.5 EDAX

Les spectres d'apatite montrent la présence de Ca, P et O, qui sont les principaux éléments qui constituent la structure de l'apatite (Figure VI.5). Le rapport molaire de l'apatite séchée à 100 °C a une valeur faible (1,52), caractéristique de l'apatite déficiente en calcium ; cette observation peut être due à la présence d'ions HPO_4^{2-} (**SARAH DIALLO ET AL., 2014**) ce qui justifie une mauvaise cristallinité de l'apatite constatée précédemment. Il a également été noté que le rapport Ca/P augmente avec la température de calcination, en fait le rapport Ca/P de l'apatite calcinée à 1000°C est égal à 1,63, ce qui confirme que l'augmentation de la température de calcination de l'apatite améliore sa cristallinité.

Chapitre VI : Elaboration et caractérisation d'une apatite synthétisée à partir du phosphate naturel de Khouribga

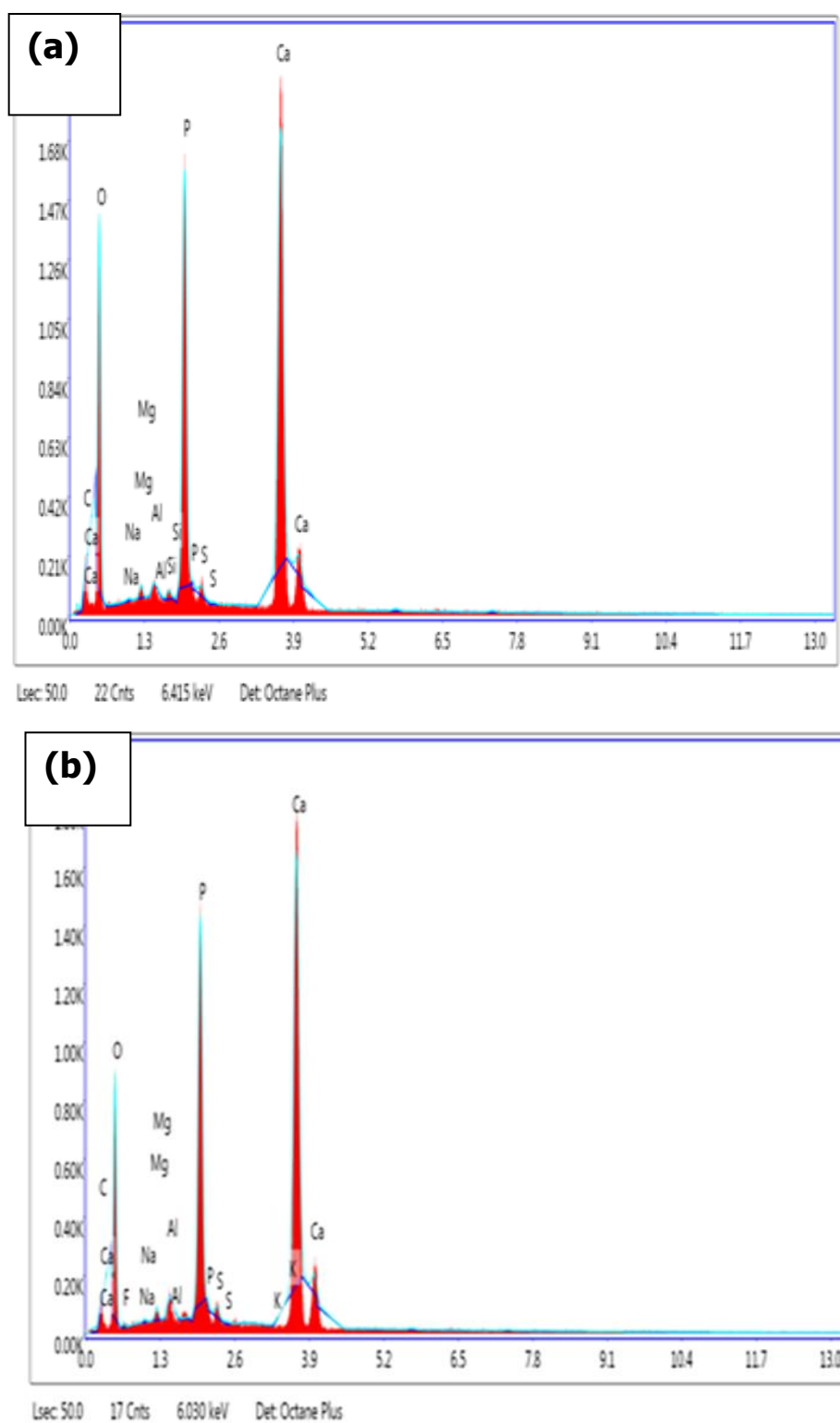


Figure V-5: EDAX d'AP₁₀₀ (a) et AP₁₀₀₀ (b)

III.2 Propriétés texturales

III.2.1 MEB

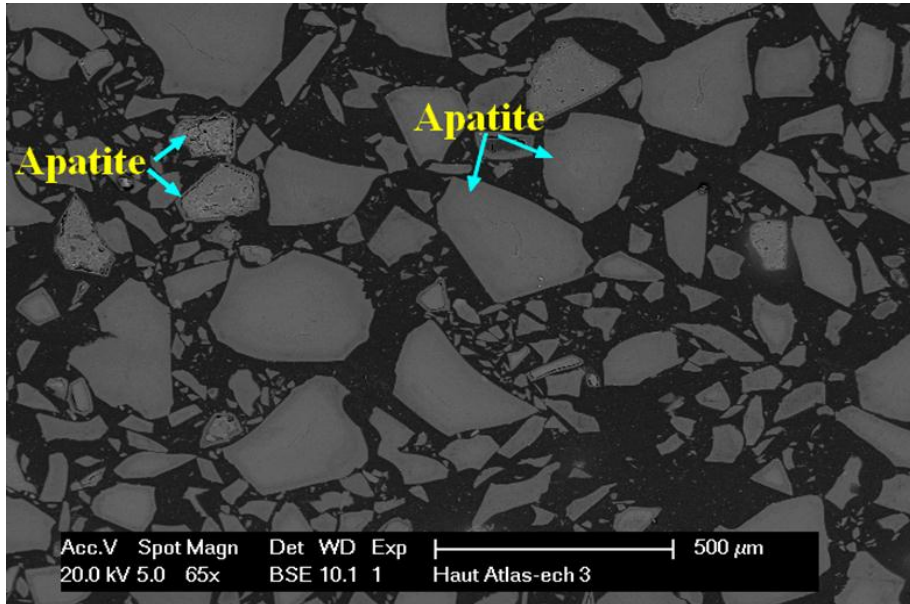


Figure V-6:

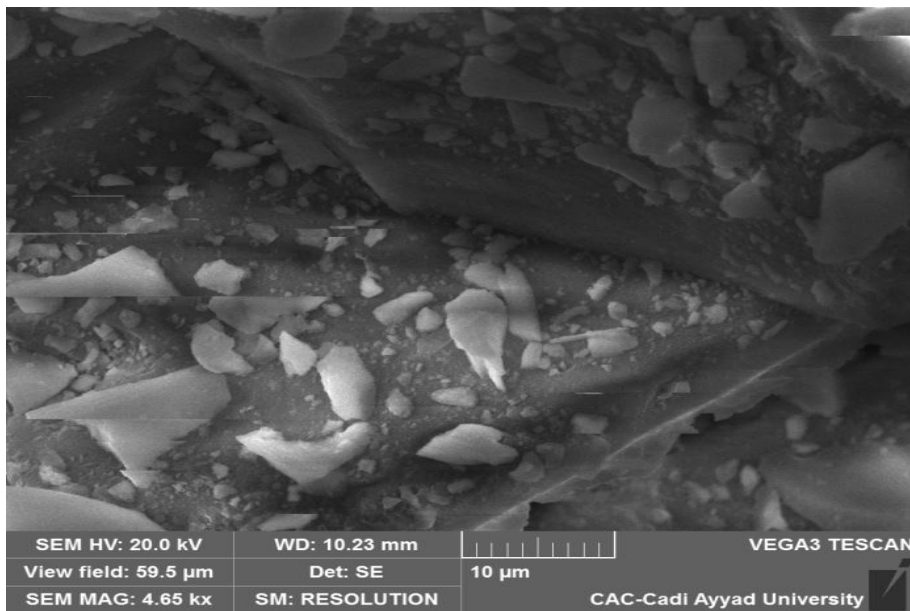
par

*étuvée
à deux*

Observations

MEB

***l'apatite
à 100°C***



résolutions différentes.

Chapitre VI : Elaboration et caractérisation d'une apatite synthétisée à partir du phosphate naturel de Khouribga

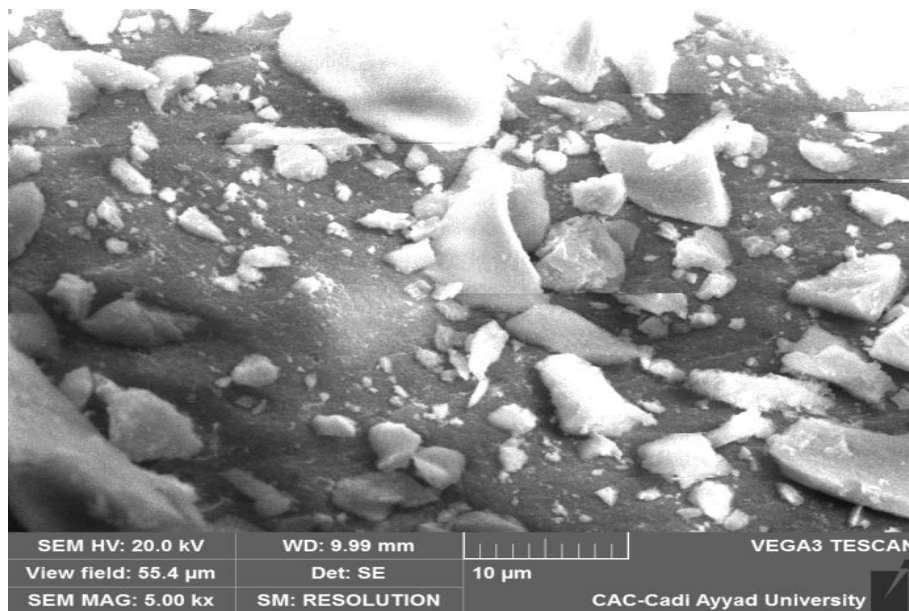
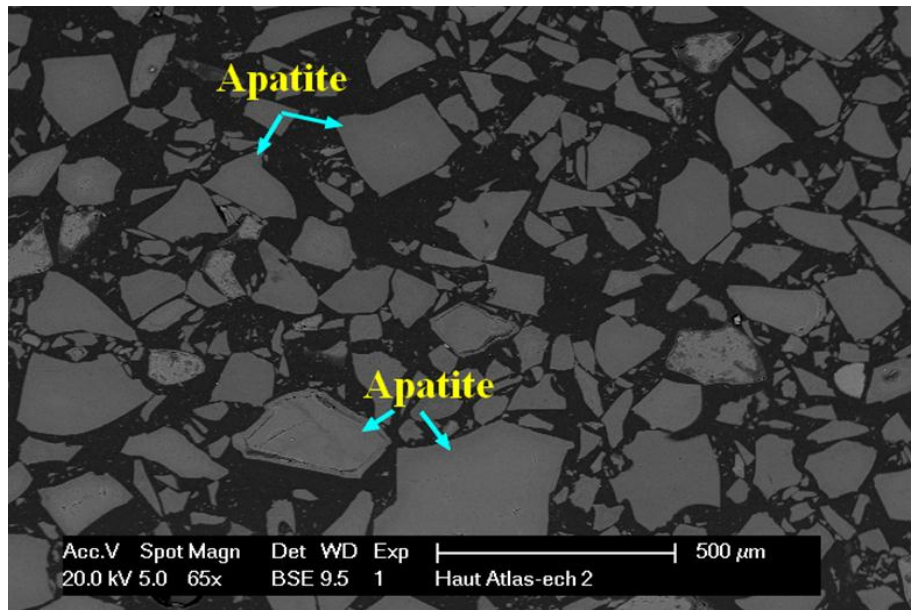


Figure V-7: Observations par MEB l'apatite calcinée à 1000°C à deux résolutions différentes.

Les composés préparés consistent essentiellement en une phase minéralogique représentée par des particularités d'apatite qui ont des formes des sphères irrégulières avec différents aspects (Figures VI.6 et VI.7).

III.2.2 Détermination du Point isoélectrique de l'apatite

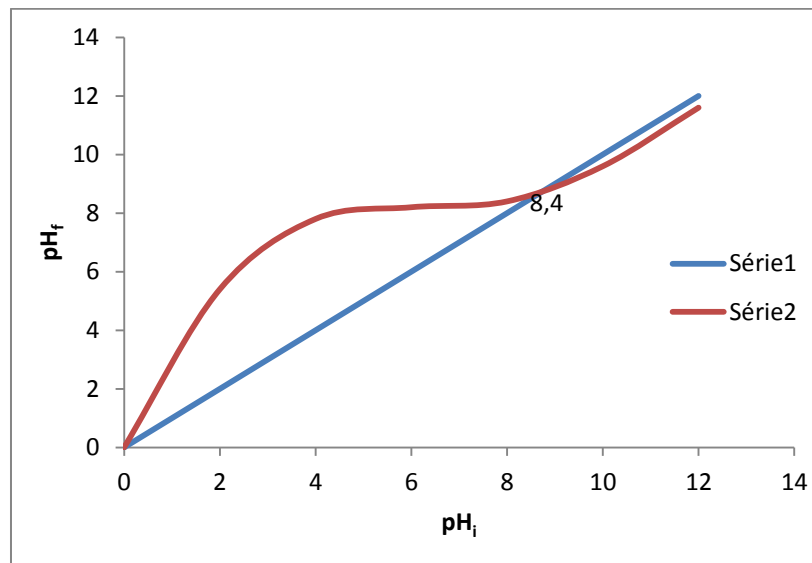


Figure V-8: pH du point de zéro charge de l'apatite synthétisée

La Figure VI.8 représente la courbe obtenue lors de la détermination du pH du point de zéro charge (pH_{PZC}), pour l'apatite préparé (AP_{100}). L'intersection de cette courbe avec le droit $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ donne la valeur du pH du point de zéro charge (pH_{PZC}).

D'après la courbe ci-dessus, on remarque que la valeur des pH du point de zéro charge (pH_{PZC}) d' AP_{100} est de l'ordre 8,4 ce qui montre que la surface d' AP_{100} possède également un caractère basique.

III.2.3 Surface spécifique

La surface spécifique de l'apatite Ap_{100} est 10 fois supérieure à celle du phosphate naturel (tableau VI.5), cela peut être dû à la porosité de composé préparé et à la présence d'une couche hydratée constituée d'ions labiles à la surface de l'apatite, cette couche hydratée est composée majoritairement d'ions tels que Ca^{2+} , Na^+ , ... Nous avons également remarqué que la surface spécifique de l'apatite synthétisée est plus élevée que celle de l'apatite synthétisée à partir d'autres phosphates (**EL ASRI, 2009**), ce qui peut être dû au temps de maturation

Chapitre VI : Elaboration et caractérisation d'une apatite synthétisée à partir du phosphate naturel de Khouribga

du précipité et à la taille des cristallites préparées lors de l'étape de synthèse d'apatite. En effet, la mise en œuvre du procédé de préparation des apatites modifiées à partir du phosphate naturel de Ben guérir par El Asri et al., a montré que les principaux facteurs influençant la cristallinité et la surface spécifique du matériaux préparés sont le temps de maturation, la température de la réaction et le type du solvant. Les résultats de caractérisation de cette synthèse montrent que les apatites préparées présentent des surfaces spécifiques différentes. La surface spécifique tend à diminuer lorsque la température de synthèse augmente. En effet, l'augmentation de la température améliore le degré de cristallinité du matériau et les particules s'agrandissent de plus en plus, ce qui limite l'existence des pores à la surface du solide en favorisant le phénomène de croissance granulaire par rapport à la nucléation (**El Asri et al., 2009**).

Tableau V.3: Surface spécifique des apatites préparées

| Materials | Surface spécifique (m ² /g) |
|--------------------|--|
| Ap ₁₀₀ | 193.62 |
| Ap ₁₀₀₀ | 14.52 |

IV. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des apatites ayant des surfaces spécifiques importantes à partir du phosphate naturel de Khouribga. Dans la suite de notre étude, nous nous sommes intéressés la synthèse des matériaux composite à base des apatites immobilisée par encapsulation dans un gel d'alginate pour l'élimination des composés phénoliques en solution aqueuses et dans les margines.

Chapitre VI. Élaboration et caractérisation
des billes d'alginate de sodium et de
l'apatite synthétisée

I. Préparation des billes d'Alginate

- **Préparation des billes d'alginate de sodium (AS)**

La solution d'alginate est préparée en versant progressivement 1 g d'alginate de sodium (AS) dans 100 mL d'eau distillée sous agitation. Cette agitation est maintenue pendant 24 à 25°C afin d'obtenir un gel bien homogène. L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue. Sous agitation magnétique, la solution de mélange est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue de 10 ml dans 50 ml de solution de chlorure de sodium (1g/L). La gélification dans la solution saline est instantanée et la formation des billes d'alginate se fait par agrégation de chaînes au tour des cations Na^+ . La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant à travers la surface de la bille en formation. Cette méthode conduit à la formation des billes de tailles millimétrique ce qui permettra d'encapsuler facilement les différents matériaux envisagés. Le mélange (billes d'alginate et solution de chlorure de calcium) est laissé au repos pour un temps de maturation de 24 h, durée largement suffisante pour une gélification complète (**AZIZ ET AL., 2019**). Après maturation, les billes sont filtrées. Les ions Sodium présents dans les billes ne sont pas tous associés aux charges négatives des fonctions carboxylates et il reste des ions libres au sein des billes. Or une force ionique trop forte peut diminuer l'affinité des billes vis-à-vis de l'adsorption de polluants chargés par des gels d'alginate (**CHEN ET AL., 1997**). Pour éliminer ces ions libres et diminuer la force ionique dans des billes, des lavages à l'eau distillée sont nécessaires. Un tamis a été utilisé sur lequel les billes sont déposées. Les billes coagulées ont ensuite été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et conservées dans de l'eau distillée.

- **Préparation des billes composites d'alginate de sodium et de l'apatite synthétisée (AS/Ap)**

Chapitre VII : Élaboration et caractérisation des billes d'alginate de sodium et de l'apatite synthétisée

La solution d'alginate est préparée en versant progressivement 1 g d'alginate de sodium (AS) dans 100 mL d'eau distillée sous agitation à 25°C. 0,125 g de poudre d'apatite synthétisée précédemment (Ap) à partir du phosphate naturel ont été ajoutés dans la solution SA sous agitation constante pendant 24 heures jusqu'à l'obtention d'une dispersion homogène. Pour former les billes (AS/Ap), le mélange alginate/Apatite est ensuite introduit de la même manière décrite précédemment pour l'intrusion de solution d'alginate dans le réticulant.

II. Caractérisation des billes d'Alginate

II.1 Propriétés structurales

II.1.1 RX

L'AS/Ap a été caractérisé par diffraction des rayons X. L'appareil utilisé est de type Philips PW131.

Le diagramme de diffractomètre à rayons X de l'adsorbant synthétisé est présenté sur la figure VII.1.(a) L'adsorbant synthétisé n'est pas bien cristallisé, il a un spectre de diffraction des rayons X avec peu de pic et à faible résolution, dû à une structure d'adsorbant semi-amorphe, qui caractérise en général les polymères, cependant nous avons détecté quelques pics faibles comparé le diagramme XRD de AS/AP au diagramme XRD de AP figure VII.1.(b), nous pouvons conclure que les pics observés dans le diagramme XRD de AS/AP dus à la structure de l'apatite insérée lors de la préparation de l'adsorbant, notamment nous avons aussi vérifié la XRD de AS et aucun pic n'a été détecté dans le spectre.

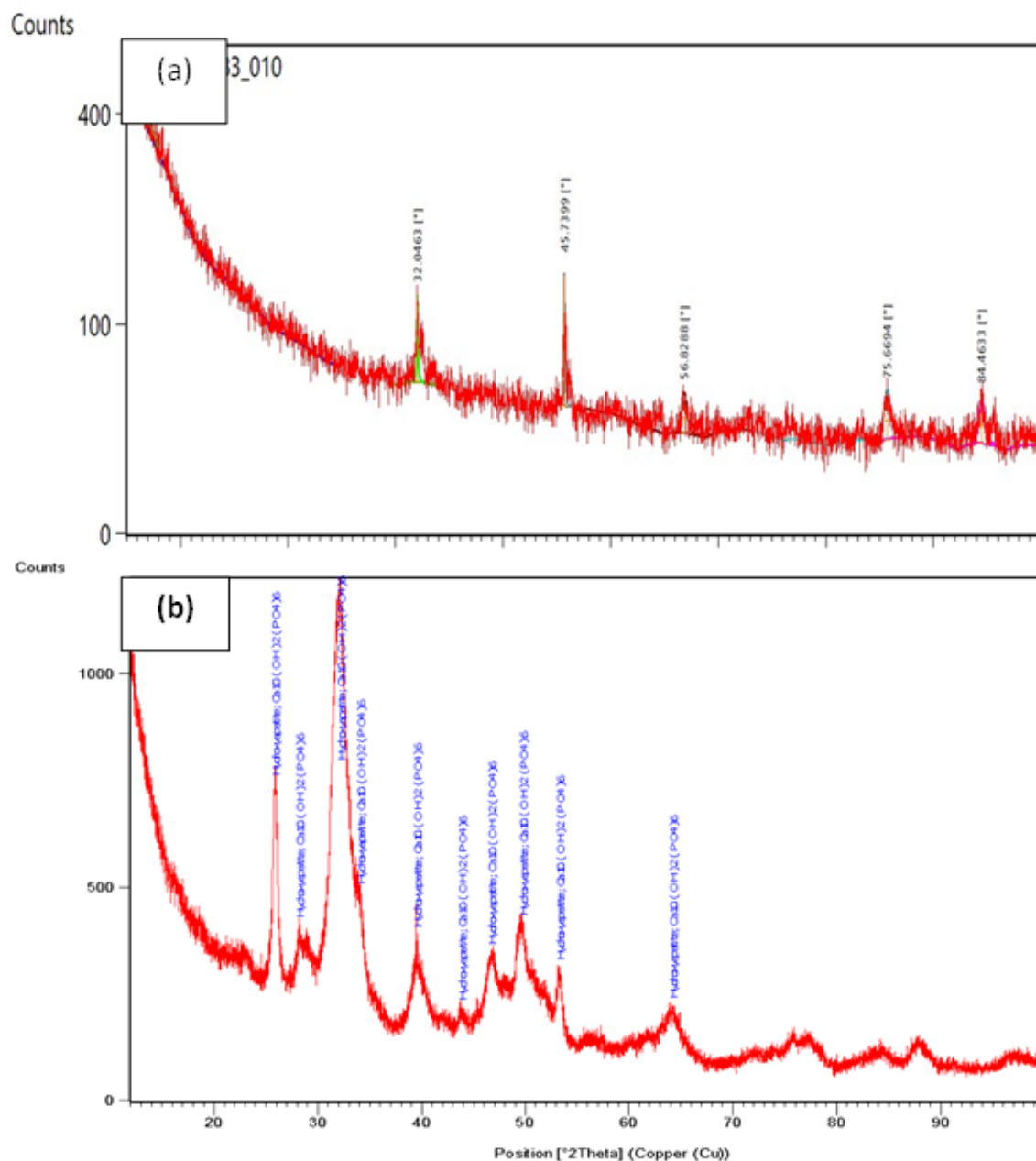


Figure VI-1: Diagramme de DRX de AS/AP comparé au diagramme De DRX de AP

II.1.2 Analyse chimique

L'analyse élémentaire des principaux éléments constitutifs de AS/AP et AS est effectuée à l'aide d'un spectromètre ICP-AES (ULTIMA). Les résultats sont rapportés dans le tableau Tableau VII.1

Tableau VI.1 : Composition chimique de AS/AP et AS

| Élément chimique (ppm) | Ca | P | Na | Cl |
|-------------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| AS/AP | 3229.26 | 279.01 | 172.4 | 88.6 |
| AS | 2571.44 | 6.92 | 97.93 | 44.3 |

L'analyse des résultats a montré que le AS est principalement composé de Na qui dû à l'alginate de sodium et du Ca et Cl qui sont dûs à l'ajout de CaCl_2 lors de la préparation des billes de AS, par contre pour AS/AP, nous avons remarqué la présence de phosphate et de plus grands pourcentages de Na et Ca par rapport à AS. Cela est dû à l'insertion de l'apatite qui se compose principalement de Ca et de phosphate et d'une très petite quantité de Na.

II.1.3 Infrarouge

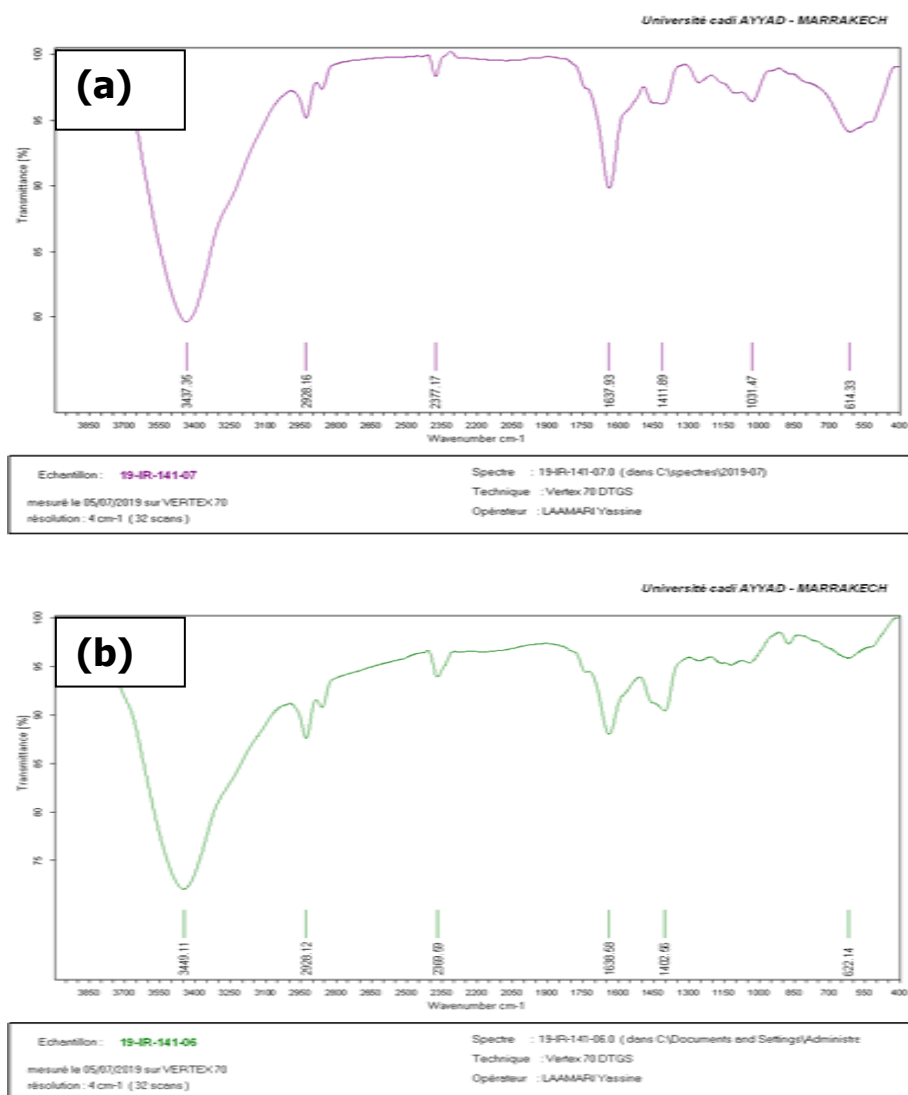


Figure VI-2 : Spectre IR de AS/AP (a) et à AS(b)

Le spectre d'infrarouge du AS/AP a été obtenu par le spectromètre à transformée de Fourier Vertex 70. La gamme spectrale étudiée s'étend de 400 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 2cm⁻¹, une masse suffisante de l'échantillon a été balayée sur toute la surface de KBr windoxs.

La figure VIII.2 montre le spectre d'infrarouge d'AS/AP (a), comparé au spectre infrarouge d'AS (b) ; on note la présence de bandes attribuées aux vibrations des groupes phosphates PO₄³⁻ vers 614 et 1031 cm⁻¹ caractéristiques des milieux apatitiques. Le spectre d'AS/AP et AS (figure 2) a également montré des bandes d'absorption importantes concernant les groupes fonctionnels hydroxyle, éther et

Chapitre VII : Élaboration et caractérisation des billes d'alginate de sodium et de l'apatite synthétisée

carboxylique. Les vibrations d'étirement des liaisons O–H de l'alginate sont apparues dans la gamme de 3000–3600 cm^{-1} . Des vibrations d'étirement du C–H aliphatique ont été observées à 2300 et 2920–2850 cm^{-1} . Les bandes observées à 1649 et 1460 cm^{-1} ont été attribuées respectivement à des vibrations d'étirement asymétriques et symétriques de l'ion sel carboxylate (**FONTES ET AL., 2013**).

II.1.4 EDAX

Les spectres d'adsorbant montrent la présence de P qui caractérise les environnements apatitiques en plus de Ca et O, qui sont les principaux éléments qui constituent la structure d'AS (VII.3). La présence de Na^+ et Cl^- est liée à l'alginate de sodium et au chlorure de calcium utilisés lors de l'étape de préparation de l'adsorbant.

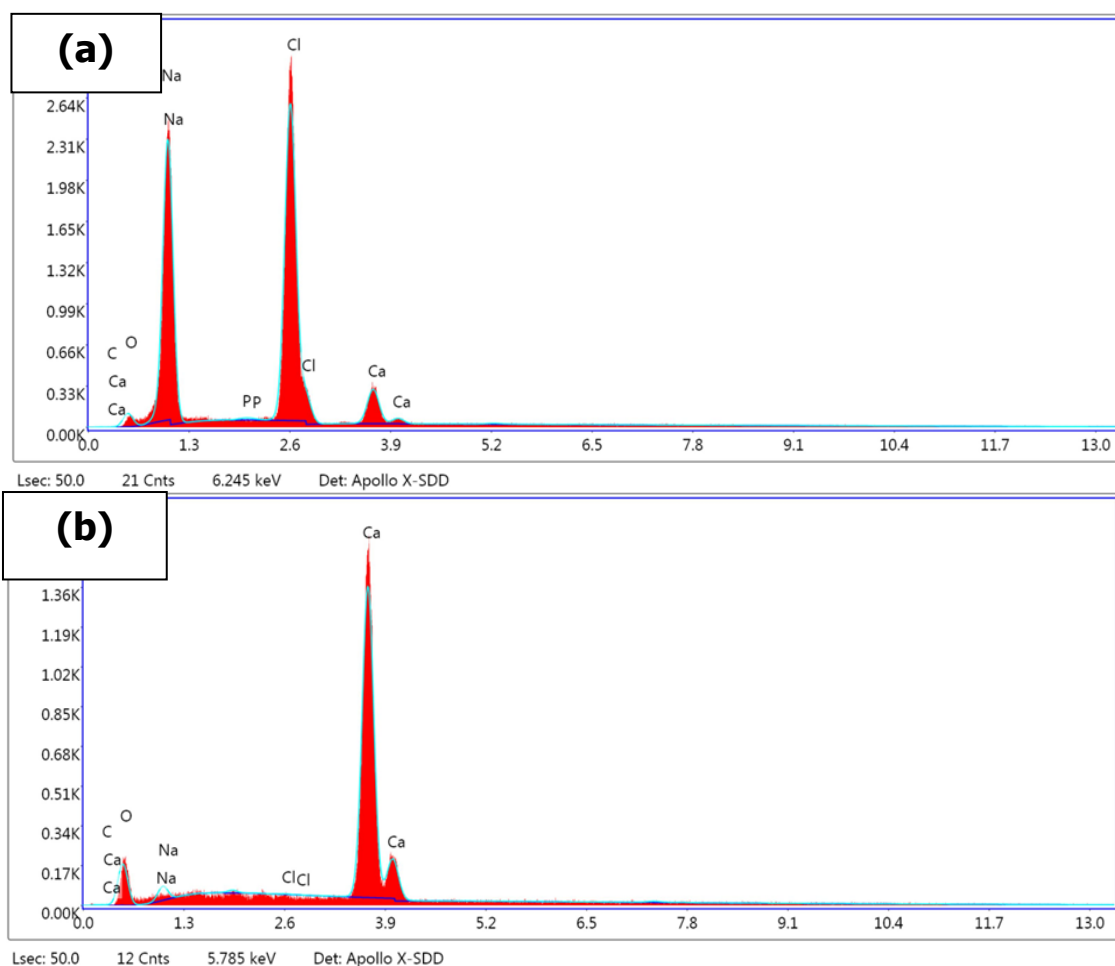


Figure VI-3: EDAX d'AS/AP(a) et AS(b)

II.2 Propriétés texturales

II.2.1 Le taux de gonflement d'AS/AP et AS

Des pesées de 1g pour chaque type de billes humides sont mises à sécher à l'air libre à température ambiante environ 25 ± 2 °C. L'évolution du taux de gonflement en fonction du temps est suivie par la pesée des masses des billes à des intervalles de temps différents jusqu'à l'obtention de masses constantes. Celles-ci indiquent dans ces conditions, l'évaporation de l'eau contenue dans les hydrogels. Le taux de gonflement est déterminé selon la formule suivante :

$$S\% = \frac{\text{masse des billes gonflées} - \text{masse des billes sèches à } 25^{\circ}\text{C}}{\text{masse des billes gonflées}} * 100$$

Après séchage des billes d'alginate sous forme d'hydrogels à l'air libre le taux de gonflement moyen d'une masse de 1 g d'AS et d'AS/AP était respectivement de l'ordre de 97.22 % et 97.43%.

II.2.2 MEB

La surface générale d'AS/AP apparaît poreuse avec des déformations de surface de différentes tailles (VII. 4a). Nous avons observé que les grains constituant l'adsorbant ont une forme sphérique fortement déformée. Cette déformation peut être due à un enchevêtrement des chaînes macromoléculaires suite à l'insertion d'apatite lors de la préparation de l'adsorbant.

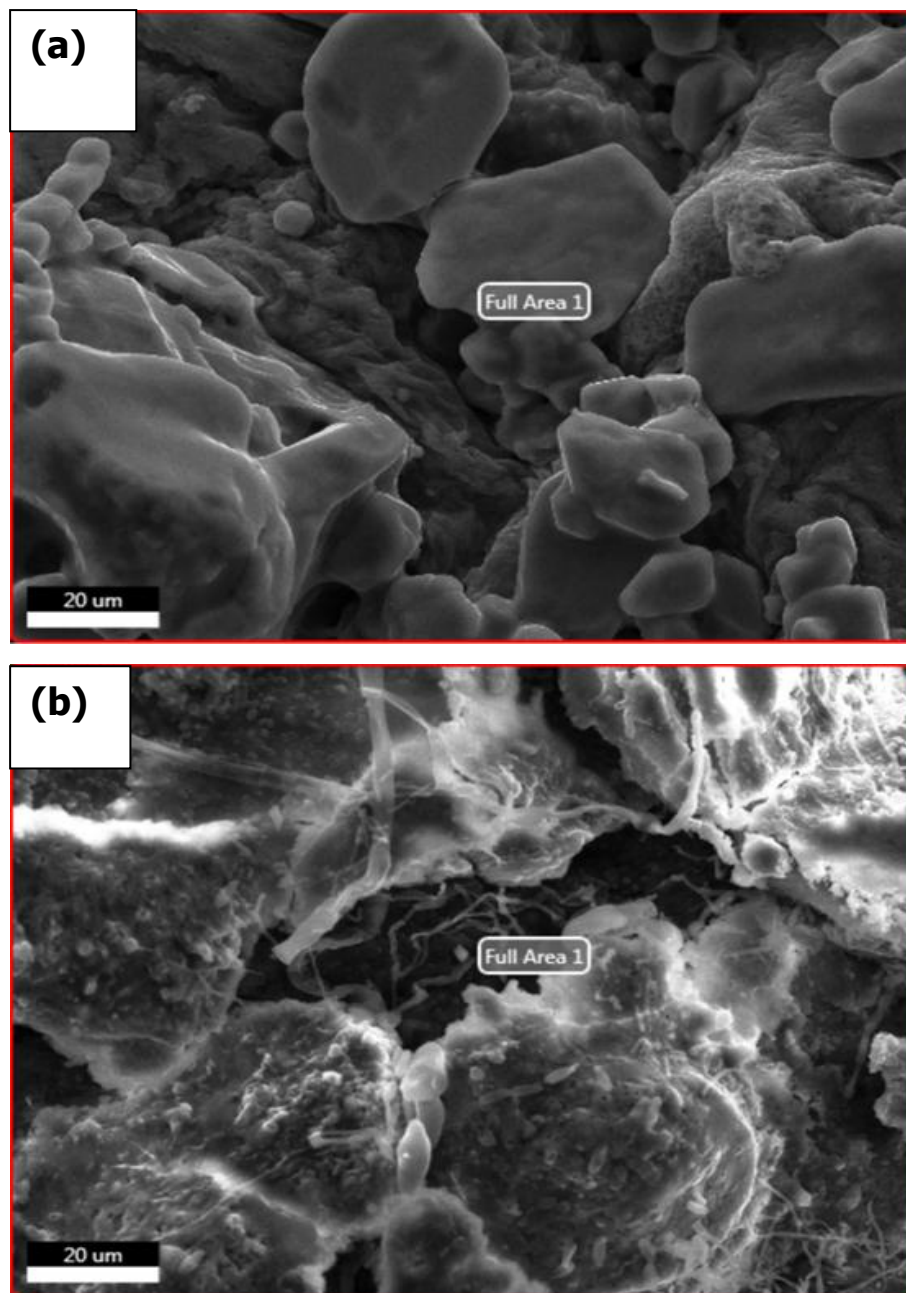


Figure VI-4: Observations par MEB de AS/AP (a) et AS(b)

II.2.3 Détermination de point isoélectrique de AS/AP

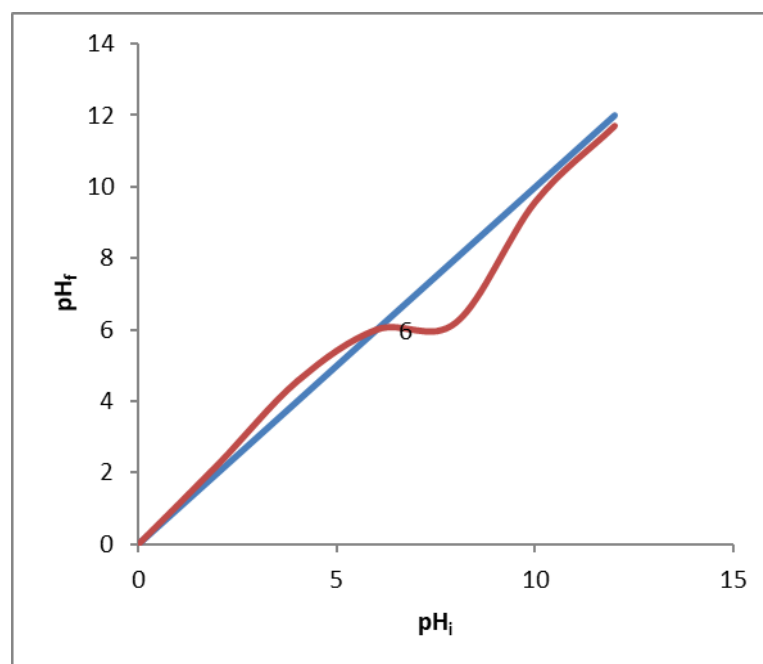


Figure VI-5: pH du point de zéro charge de AS/AP

La figure VII.5 représente la courbe obtenue lors de la détermination du pH du point de zéro charge (pHPZC), pour le composite préparé (AS/Ap). L'intersection de cette courbe avec la droite $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$ donne la valeur du pH du point de zéro charge (pHPZC).

D'après la courbe ci-dessus fig VII-5, on remarque que la valeur du pH du point de zéro charge (pHPZC) de composite préparé (AS/Ap) est de l'ordre 6 ce qui montre que la surface de (AS/Ap) possède un caractère acide.

III. CONCLUSION

En conclusion, au cours de cette étude, nous avons montré qu'il est possible de synthétiser des billes à bases d'alginate de sodium et d'une apatite synthétisée à partir d'un phosphate naturel de Khouribga. L'adsorbant résultant a été caractérisé par plusieurs techniques montrant ses propriétés intéressantes. Dans la suite de notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier le pouvoir de ce matériel à adsorber le phénol dans des solutions synthétiques et dans les margines.

Partie C. ADSORPTION DU PHENOL ET DES COMPOSES
PHENOLIQUES DES MARGINES

Chapitre VII. Adsorption du phénol et
des composés phénoliques des margines
sur le phosphate naturel et l'apatite
synthétisée : en système batch

I. Procédures expérimentales

I.1 Les adsorbants.

Les adsorbants utilisés sont le phosphate naturel de Khouribga et l'apatite préparée à partir de ce phosphate dont leurs caractéristiques sont décrites en détail dans le chapitre précédent

I.2 L'adsorbat

- Le phénol utilisé ((Sigma – Aldrich, pureté $\geq 99\%$)) n'est soumis à aucun traitement préalable. La solution mère de phénol (1 g/L, pH = 6,20) est préparée en utilisant de l'eau distillée pour chaque procédure.
- Les margines ont été collectées auprès d'une unité semi moderne triphasique de la province d'Al Haouz, région de Marrakech Safi pendant l'année oliicole 2016/2017, pour éviter sa dégradation, les margines ont été conservées dans un endroit sombre à une température de 4 °C.

I.3 Dispositif expérimental et Méthodes d'analyse

Les expériences d'adsorption du phénol dans les solutions synthétiques ont été réalisées dans un système discontinu sous agitation magnétique en utilisant un volume de 100 ml de solution phénolique à une concentration de 100 mg/L du phénol à température ambiante et à différentes valeurs de pH (le temps d'adsorption $t = 1$ heure, la masse de l'adsorbant $m = 0,1$ g et vitesse d'agitation = 300 tr/min).

La détermination de la concentration résiduelle de chaque échantillon après filtration est effectuée par spectrophotomètre (M501Camespec) à une longueur d'onde λ max égale à 270 nm. La capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) dans toutes les expériences est déterminée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

Chapitre VIII : Adsorption du phénol et des composés phénoliques des margines sur le phosphate naturel et l'apatite synthétisée : en système batch
Alors que le pourcentage d'élimination du phénol (%) est déterminé par la relation suivante :

$$\text{Pourcentage d'élimination du Phenol (\%)} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100$$

V: volume de solution phénolique (mL)

m: masse d'adsorbant utilisé (g)

C₀: concentration initiale de phénol en solution (mg/L)

C_e : concentration de phénol en solution à l'équilibre (mg/L)

Les expériences de traitement des margines ont été réalisées dans un système discontinu sous agitation magnétique en utilisant un volume de 500 ml des margines (t = 24 h, m = 2 g, et vitesse d'agitation = 500 tr /min à température ambiante).

La détermination de la concentration résiduelle de chaque échantillon après filtration est réalisée par une méthode basée sur la séparation des phénols par distillation, puis acidification à l'acide phosphorique avec présence de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium puis développement d'une coloration avec l' amino 4 antipyrindine en milieu alcalin avec présence de ferricyanure de potasium (**AFNOR 76341**) (**VOIR ANNEXE I.1**).

La demande chimique en oxygène (DCO) est estimée par oxydation, par excès de dichromate de potassium chaud en milieu acide selon la méthode standard (**APHA 1992**) (**VOIR ANNEXE I.3**).

II. Résultats expérimentaux d'adsorption du phénol

II.1 Effet de la teneur de l'adsorbant

Pour étudier l'effet de la teneur de l'adsorbant en solution sur la capacité d'adsorption du phénol, nous avons fait varier la masse de l'adsorbant dans un volume de solution constant alors que la concentration initiale en phénol était

Chapitre VIII : Adsorption du phénol et des composés phénoliques des margines sur le phosphate naturel et l'apatite synthétisée : en système batch constante. La figure VIII.1 montre le résultat obtenu. On note que l'augmentation de la masse de l'adsorbant n'affecte pas beaucoup le pourcentage d'élimination du phénol dans la solution, cela s'explique par le fait que le système atteint son équilibre à des faibles masses de l'adsorbant. La teneur optimale d'adsorbant pour l'élimination du phénol a été obtenue pour 1 g/L. car après cette teneur, on a remarqué une légère diminution de la capacité d'adsorption qui peut être expliqué par l'effet d'écran exercé par les molécules de l'adsorbant ainsi que le gêne stérique des molécules de l'adsorbant.

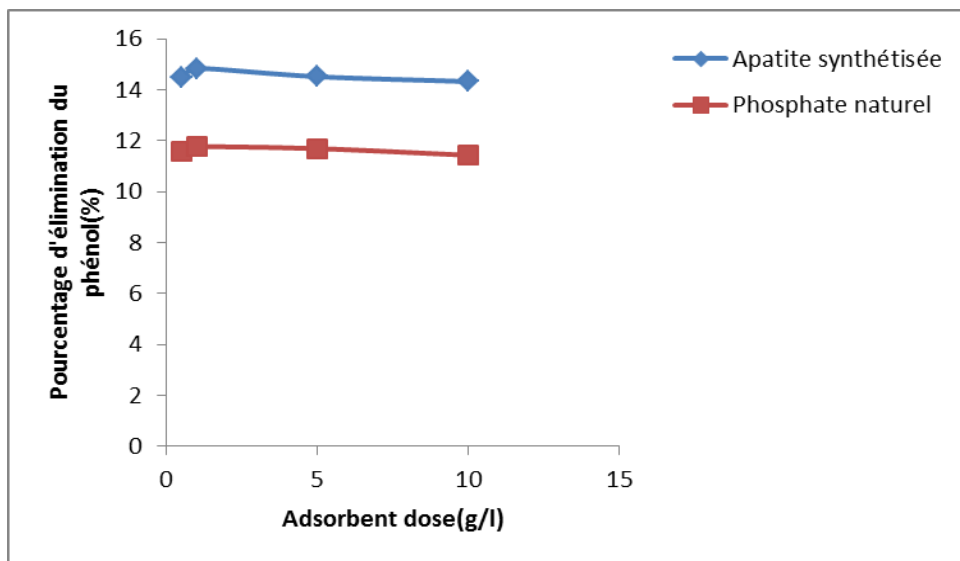


Figure VII-1: Influence de la teneur de l'adsorbant sur la pourcentage d'élimination du phénol par le phosphate naturel PN et l'apatite synthétisée Ap₁₀₀ (C₀= 100mg/L, pH=6,20, t=1 h, T=30°C, V=100 mL, Vitesse d'agitation 300tr/min).

II.2 Effet de la température

La figure VIII.2 montre l'effet de la température de la solution phénolique sur la capacité d'adsorption du phénol pour les deux adsorbants étudiés. Les courbes obtenues montrent que l'augmentation de la température entre 30 °C et 60 °C, la capacité d'adsorption du phénol diminue légèrement, ce qui signifie que le processus d'adsorption pourrait être exothermique (**ALZAYDIEN ET MANASREH, 2009**). Ce comportement pourrait s'expliquer par les énergies vibratoires

Chapitre VIII : Adsorption du phénol et des composés phénoliques des margines sur le phosphate naturel et l'apatite synthétisée : en système batch importantes des molécules de phénol adsorbées à haute température ; par conséquent, les molécules adsorbées sur les couches externes sont plus susceptibles de se désorber de la surface de l'apatite, ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption avec la température (**MARGARITA ET AL., 2014**).

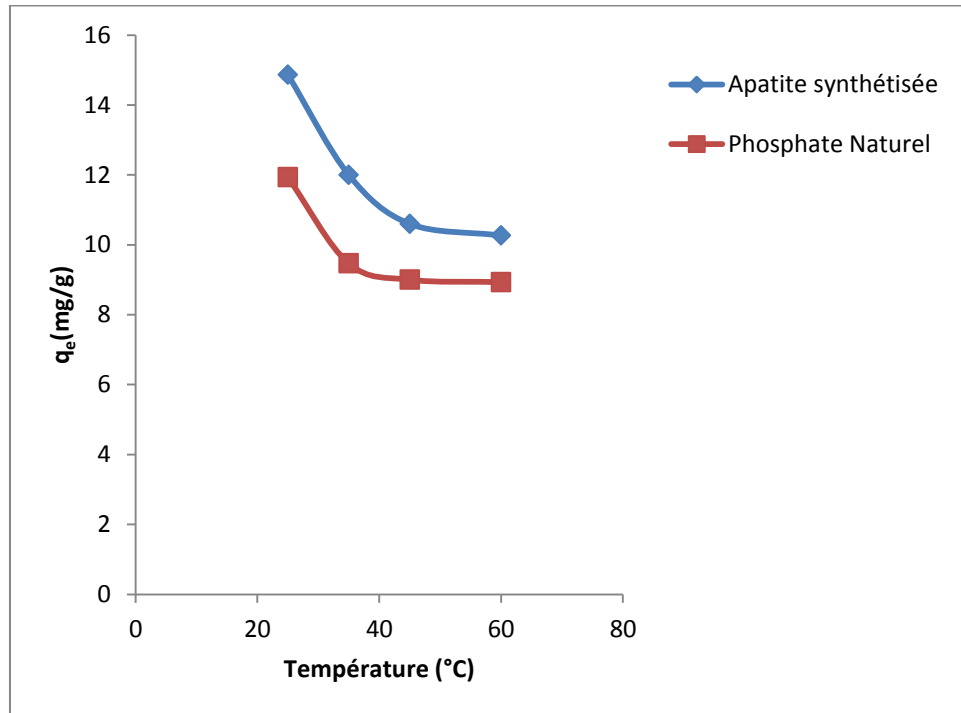


Figure VII-2: Influence de la température de la solution sur la capacité d'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et l'apatite synthétisée Ap₁₀₀ (C₀= 100mg/L, pH=6,20, t=1 h, Teneur de l'adsorbant 1g/L, V=100 ml et Vitesse d'agitation égale 300tr/min).

II.3 Effet du pH de la solution phénolique sur la capacité d'adsorption

La figure VIII.3 montre l'effet du pH de la solution phénolique sur la capacité d'adsorption du phénol. Le résultat obtenu montre que la capacité d'adsorption augmente au fur et à mesure que la valeur du pH augmente jusqu'à une valeur de pH= 9, au-dessus de cette valeur, la capacité d'adsorption diminue progressivement avec l'augmentation de la valeur du pH. Etant donné que le pH de la charge nulle

Chapitre VIII : Adsorption du phénol et des composés phénoliques des margines sur le phosphate naturel et l'apatite synthétisée : en système batch de NP et AP est progressivement égal à 8,6 et 8,4, cela est donc peut être expliqué par : à l'état acide, la charge positive est dominante sur la surface d'adsorbant et donc une attraction électrostatique importante est créée entre les charges positives de la surface d'adsorbant et les charges négatives de phénolates qui se créent selon la réaction ci-dessus ce qui favorise le phénomène d'adsorption.



D'autre part, à l'état basique, la charge dominante de la surface d'adsorbant est négative, et puisque le phénol est un acide faible avec $\text{pK}_a = 9,89$ donc sera dissocié à $\text{pH} > \text{pK}_a$, Par conséquent, l'adsorption de capacité des adsorbants diminue à des valeurs de pH élevées en raison aux répulsions électrostatiques qui seront créé entre les charges négatives d'adsorbant et des anions phénolates porteurs de la même charge que la surface de l'adsorbant, ce pourrait être aussi la répulsion électrostatique entre ions phénolates (**Margarita et al., 2014**).

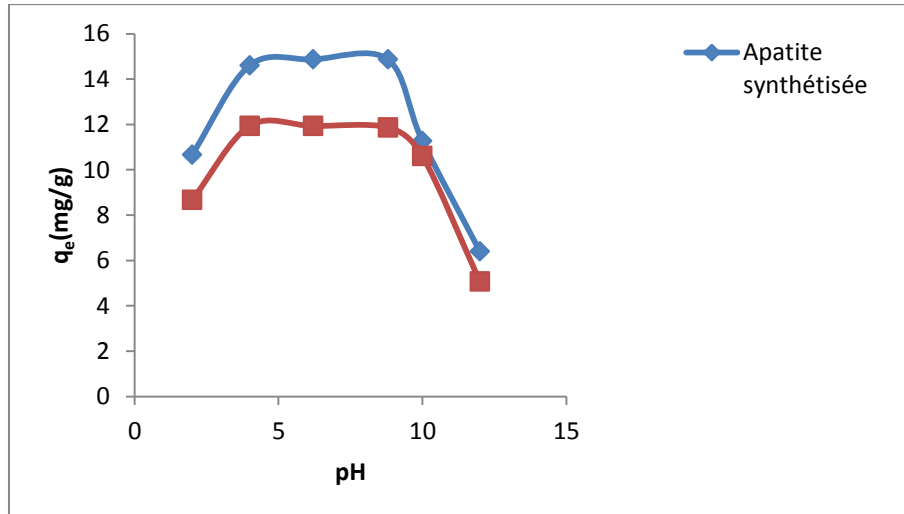


Figure VII-3: Influence du pH la solution sur l'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et apatite synthétisée Ap₁₀₀ (C₀= 100mg/L, Température = 30°C, t=1 h, Teneur de l'adsorbant 1g /L, V=100 ml, Vitesse d'agitation égale 300tr/min).

II.4 Variation du pH de la solution phénolique en fonction du temps de la réaction d'adsorption

Pour étudier l'effet de la variation du pH de la solution phénolique sur la capacité d'adsorption du phénol par les adsorbants, nous avons suivi la variation du pH de la solution pendant l'adsorption du phénol (Figure VIII.4), on a constaté une légère variation du pH pendant le phénomène d'adsorption qui ne peut pas affecter la capacité d'adsorption.

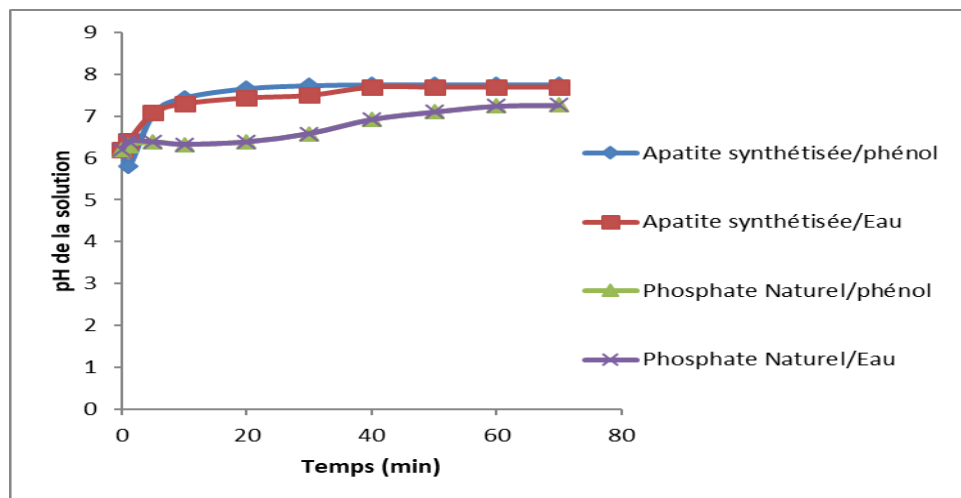


Figure VII-4: Variation du pH la solution en fonction du temps de l'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et apatite synthétisée Ap_{100} ($C_0=100\text{mg/L}$, Température = 30°C , Teneur de l'adsorbant 1g/L , $V=100\text{ mL}$ et Vitesse d'agitation égale 300tr/min).

II.5 Isothermes d'adsorption

II.5.1 Résultats

La figure VIII.5 donne l'évolution de la quantité du phénol adsorbé en fonction de la concentration initiale du phénol à l'équilibre. Selon la classification de Giles (**Giles et al., 1960**), l'isotherme obtenu est de type C, ce qui signifie que plus les molécules de phénol sont adsorbées, plus de sites en surface d'adsorbant créés. Il a également été constaté que la capacité d'adsorption augmente progressivement

Chapitre VIII : Adsorption du phénol et des composés phénoliques des margines sur le phosphate naturel et l'apatite synthétisée : en système batch avec la concentration initiale de phénol qui est due à l'augmentation de la collision entre les molécules de phénol et la surface des adsorbants (Figure VIII.6). L'augmentation de la capacité d'adsorption des adsorbants à l'équilibre peut être aussi due à l'augmentation du gradient de concentration du phénol entre la surface des adsorbants et la solution phénolique (**Dabrowski et al., 1996**).

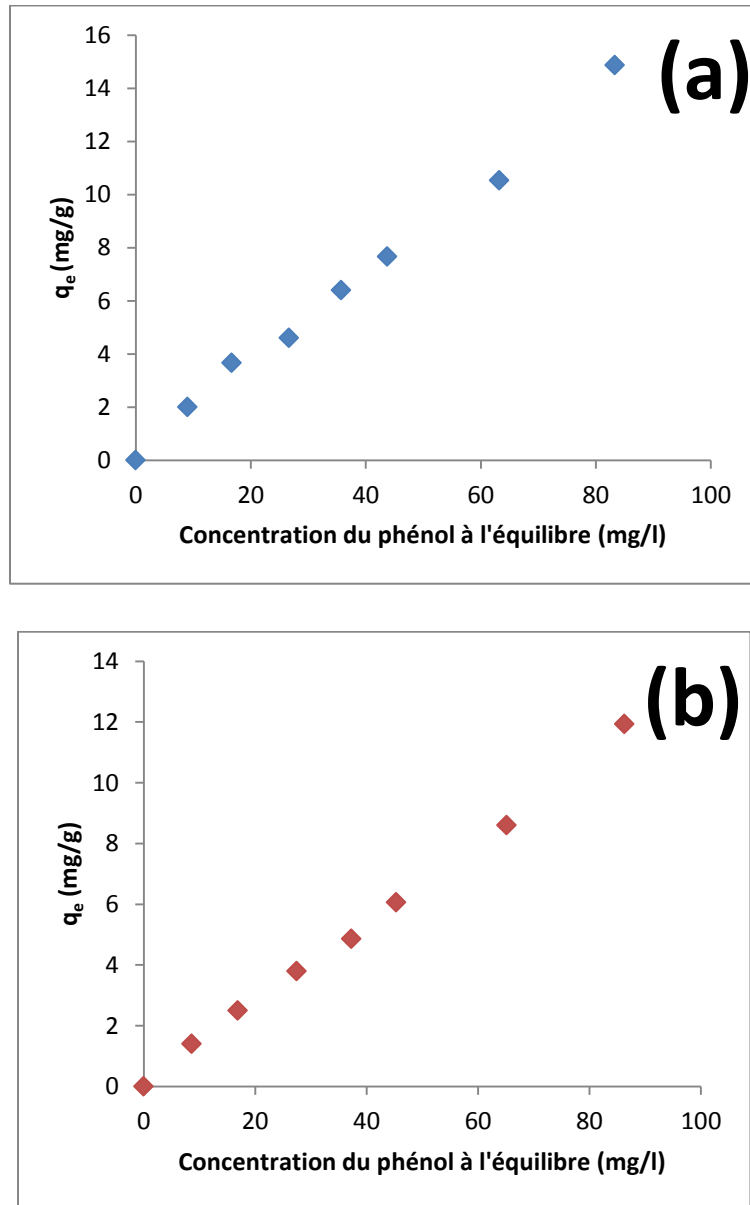


Figure VII-5: Influence de la concentration du phénol à l'équilibre sur l'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et apatite synthétisée Ap₁₀₀ (Température = 30°C, pH=6,20, t=1 h, Teneur de l'adsorbant 1g /l, V=100 ml et Vitesse d'agitation égale 300tr/min).

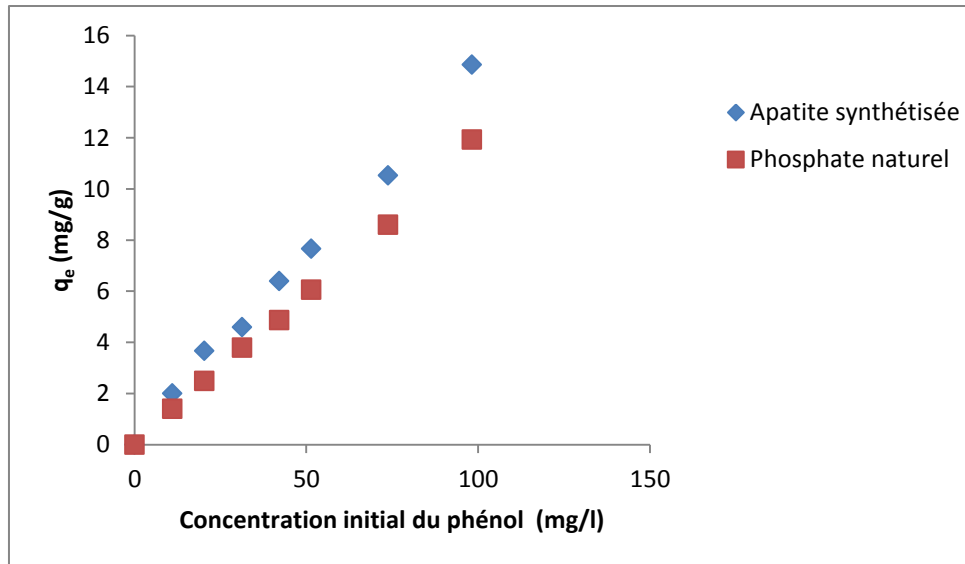
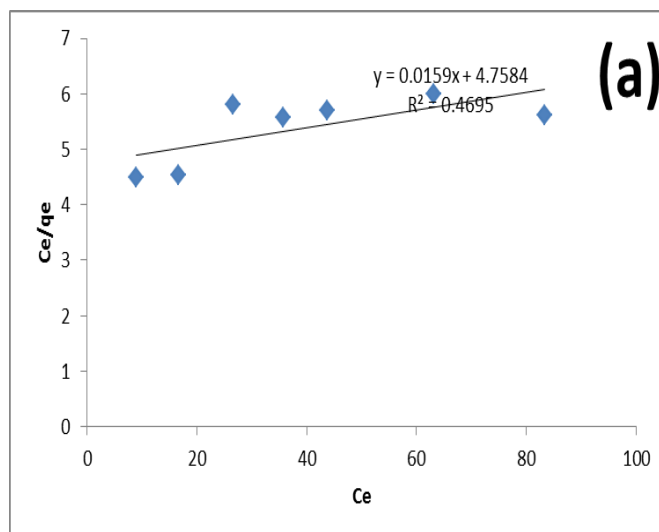


Figure VII-6: Influence de la concentration initiale du phénol sur l'adsorption du phénol par le phosphate naturel PN et apatite synthétisée Ap₁₀₀ (Température = 30°C, pH=6,20, t=1 h, Teneur de l'adsorbant 1g /L, V=100 ml et Vitesse d'agitation égale 300tr/min).

II.5.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de la capacité d'adsorption du phénol sur les deux adsorbants selon les modèles de Langmuir et Freundlich donnent des droites (Figures VIII.7 et VIII.8) dont les constantes sont regroupées dans le tableau VIII.1.



Chapitre VIII : Adsorption du phénol et des composés phénoliques des margines sur le phosphate naturel et l'apatite synthétisée : en système batch

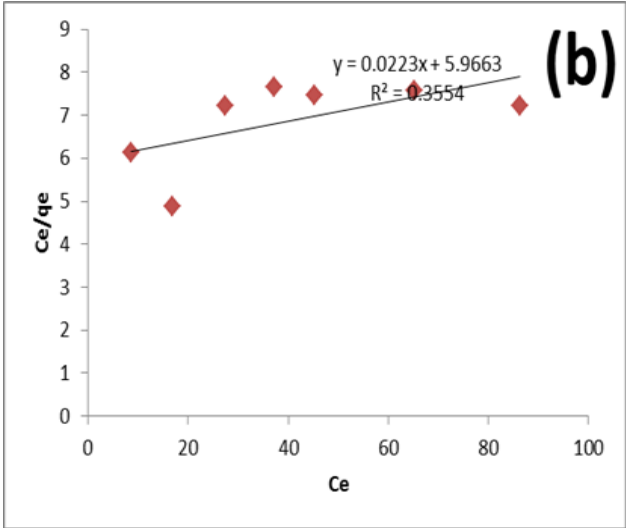
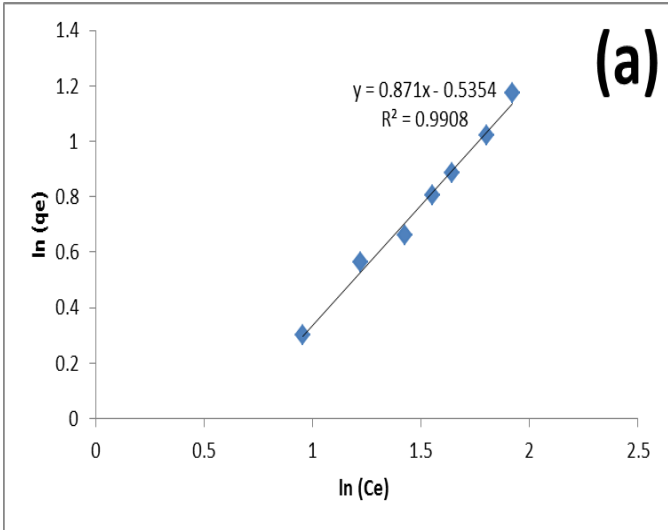


Figure VII-7: Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption du phénol sur PN (a) et AP₁₀₀ (b)



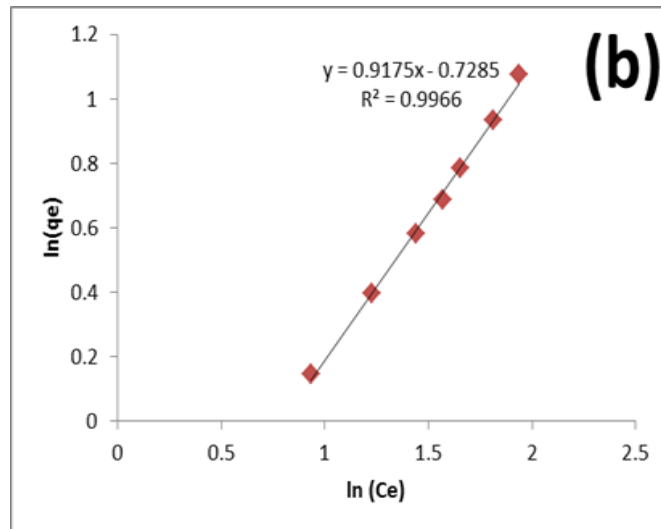


Figure VII-8: Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du phénol sur PN (a) et AP₁₀₀ (b)

Tableau VII.1: Paramètres caractéristiques de l'adsorption du phénol selon le modèle simple de Langmuir et Freundlich

| | Isotherme de Langmuir | | | Isotherme de Freundlich | | |
|-------------------|-----------------------|-------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|
| | q _e (mg/g) | b | R ² | n | K _F | R ² |
| PN | 45.45 | 0,004 | 0.36 | 1.16 | 0.53 | 0.99 |
| AP ₁₀₀ | 62.89 | 0.003 | 0.47 | 1.14 | 0.59 | 0.99 |

Sur la base des coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues par ces modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Freundlich est le plus susceptible de caractériser l'adsorption de phénol sur les deux adsorbants. Les valeurs des constantes obtenues montrent que l'affinité entre le phénol et l'apatite synthétisée est supérieure à celle entre le phénol et le phosphate naturel. Cela est lié à la différence de granulométrie entre le phosphate et l'apatite, en effet, les particules d'apatite ont un petit diamètre, donc réagir fortement avec le phénol. La valeur de $1/n$ est proche de 1 pour les deux isothermes, ce qui confirme que l'isotherme est de type C (**Molle, 2003**).

II.6 Études de cinétique d'adsorption

II.6.1 Résultats

La figure VIII.9 représente l'évolution de la quantité du phénol adsorbé en fonction du temps. L'examen des courbes obtenues montre une cinétique d'adsorption très rapide du phénol sur les deux adsorbants, en effet, la capacité d'adsorption du phénol augmente en fonction du temps et atteint l'équilibre à 10 min de réaction, ce qui montre une forte réactivité de la surface des adsorbants vis à vis du phénol. Afin de limiter le phénomène d'évolution de ces adsorbants au cours du processus d'adsorption, nous avons fixé la durée du contact adsorbant-adsorbat à 1 heure pour la suite de notre étude.

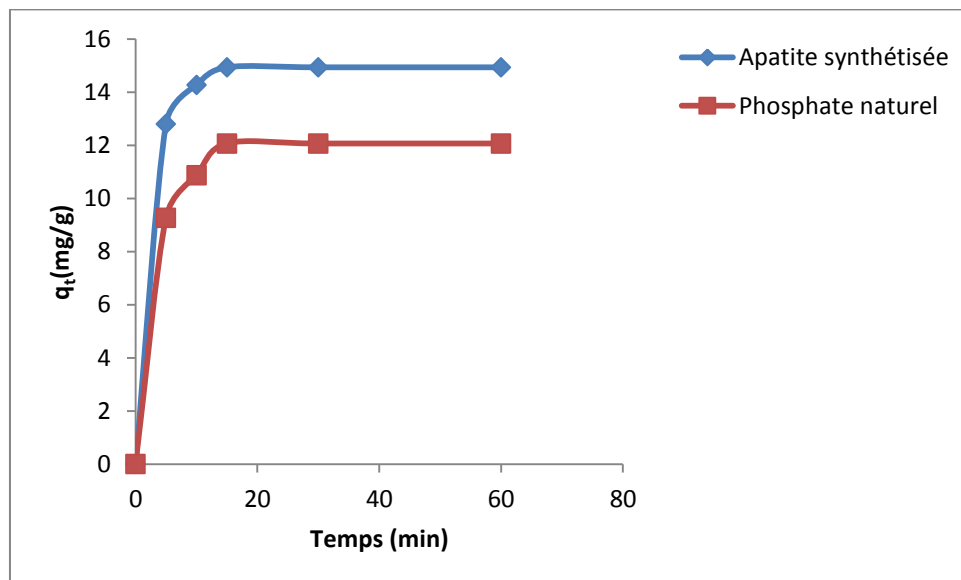


Figure VII-9: Influence du temps du contact sur la capacité d'adsorption du phénol aux surfaces du phosphate naturel PN et l'apatite synthétisée Ap_{100} (Température = 30°C, pH=6,20, $C_0= 100\text{mg/L}$, Teneur de l'adsorbant 1g /L, $V=100\text{ ml}$ et Vitesse d'agitation égale 300tr/min).

II.6.2 Modèles cinétiques de l'adsorption

Les courbes obtenues (Figures VIII.10 et VIII.11) montrent que la capacité d'adsorption du phénol sur les deux adsorbants peut être représentée par une équation de modèle de pseudo second ordre. Les paramètres cinétiques

Chapitre VIII : Adsorption du phénol et des composés phénoliques des margines sur le phosphate naturel et l'apatite synthétisée : en système batch d'adsorption ont été déterminés dans le tableau VIII.2. Les valeurs théoriques de la quantité du phénol adsorbé à l'équilibre ($q(e, cal)$) sont très proches des valeurs expérimentales $q(e, exp)$. La constante de vitesse de de biosorption obtenue montre que, le taux d'adsorption du phénol sur l'apatite est plus rapide que celui sur le phosphate naturel, il est probablement dû à l'existence de plus de sites actifs sur la surface d'apatite synthétisée (Ap_{100}) que sur le phosphate naturel.

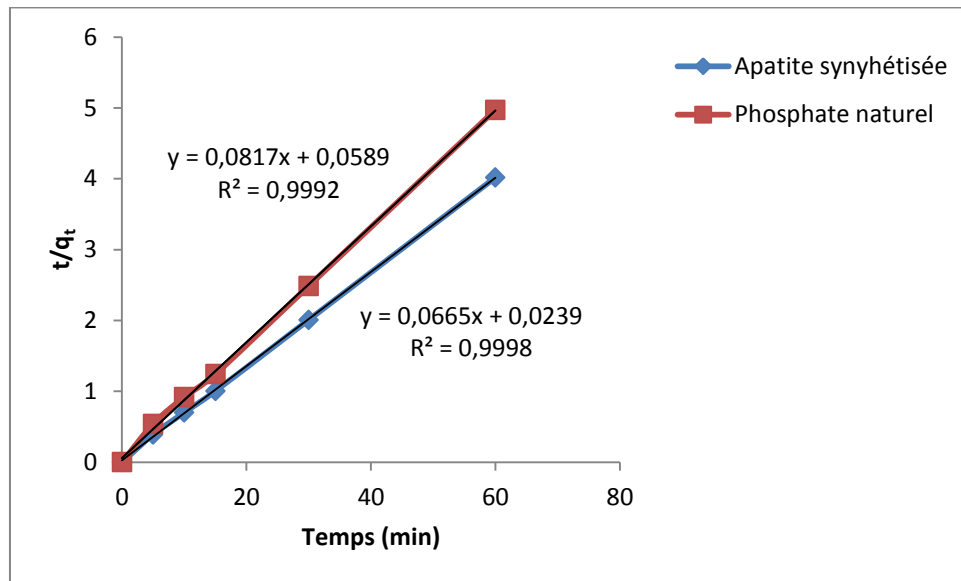


Figure VII-10: Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo second ordre pour phénol/ Ap_{100} et phénol/NP

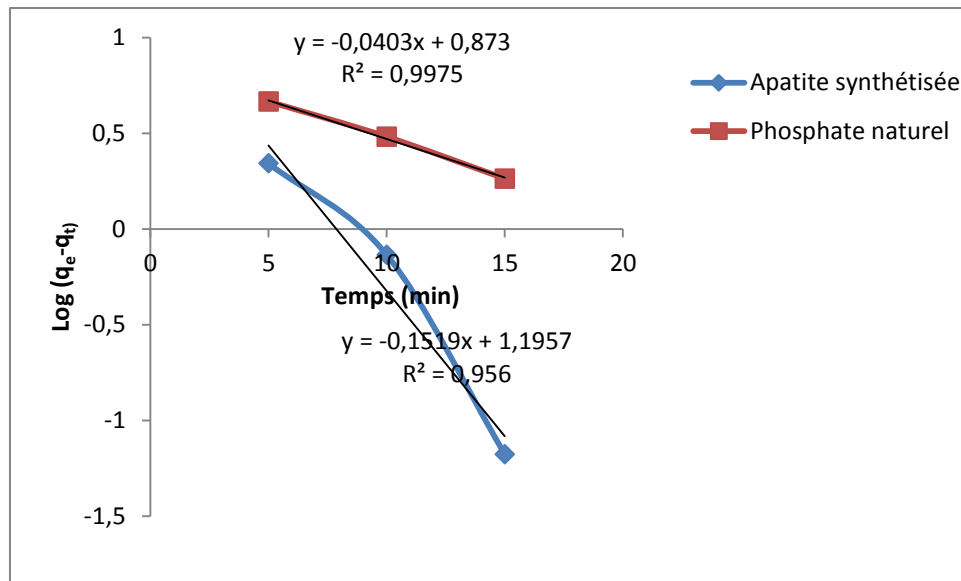


Figure VII-11: Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour phénol/AP₁₀₀ et phénol/NP

Tableau VII.2 : Paramètres caractéristiques d'adsorption du phénol selon le pseudo modèle de premier ordre et le pseudo modèle de second ordre

| | modèle de pseudo premier-ordre | | | | modèle de pseudo second ordre | | |
|-------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|
| | q _e (exp) (mg/g) | K ₁ (1/min) | q _e (cal) (mg/g) | R ² | k ₂ (g/mg.min) | q _e (cal) (mg/g) | R ² |
| PN | 11,94 | 0.82 | 3.49 | 0.96 | 0.113 | 12.19 | 0.99 |
| AP ₁₀₀ | 14.87 | 0.152 | 3.32 | 0.96 | 0.185 | 15.03 | 0.99 |

II.7 Traitement des margines

L'analyse physicochimique des margines étudiées (tableau VIII.3) montre que ces rejets industriels liquides ont un pH acide, dû à la présence d'acides organiques (acides phénoliques, acides gras). La légère augmentation de la valeur du pH dans les margines traités peut être liée à l'adsorption d'acides organiques qui sont parmi les éléments responsables du pH acide des margines; les mêmes résultats ont été obtenus par Achak et al. lors de l'étude du traitement des margines par système d'infiltration/percolation sur un filtre à sable (**Achak et al, 2009b**). La conductivité

Chapitre VIII : Adsorption du phénol et des composés phénoliques des margines sur le phosphate naturel et l'apatite synthétisée : en système batch électrique des margines égale à 20 mS/cm est due à la présence d'ions Na^+ , Cl^- et Ca^{2+} ... conséquence de l'utilisation des sels pour conserver les olives jusqu'au broyage. La grande valeur de la matière organique ($\text{DCO} = 158\text{g d'O}_2 / \text{L}$) reflète le degré de pollution des margines. Les margines sont également très chargés en polyphénols (indice de phénol égal à 0,39 g/L). Les résultats obtenus montrent également que le traitement des margines par la méthode d'adsorption sur le phosphate naturel a réduit l'indice de phénol de 23% et la DCO de 35%, tandis que le traitement d'adsorption sur l'apatite synthétisée étuvée à 100°C a réduit l'indice de phénol de 30% et la DCO de 38%. Ceci illustre que le phosphate naturel et l'apatite synthétisée peuvent également adsorber les composés phénoliques même dans les rejets liquides industriels.

Tableau VII.3: Caractéristiques physico-chimiques des margines avant et après leur traitement

| Paramètres | Margines bruts | Margines traitées par adsorption sur NP | Margines traitées par adsorption sur AP₁₀₀ |
|--|-----------------------|--|--|
| T(°) | 25 | 25 | 25 |
| pH | 5.36 | 5.56 | 6.00 |
| Conductivité électrique (mS/cm) | 20 | 20 | 20 |
| Indice de phénol (g/L) | 0.39 | 0.3 | 0.27 |
| DCO (g de O₂/L) | 158 | 103 | 97 |

II.8 Mécanisme d'adsorption

La figure VIII.12 montre le mécanisme possible d'adsorption du phénol sur l'apatite synthétisée et le phosphate naturel, avec un grand pourcentage, on peut envisager une complexation entre les ions Ca^{2+} de l'apatite et l'oxygène des ions

Chapitre VIII : Adsorption du phénol et des composés phénoliques des margines sur le phosphate naturel et l'apatite synthétisée : en système batch phénolates (Chimisorption), et avec un faible pourcentage, on peut envisager la formation de liaisons hydrogène entre les ions hydroxyle OH du phénol et l'oxygène de l'apatite (physisorption).

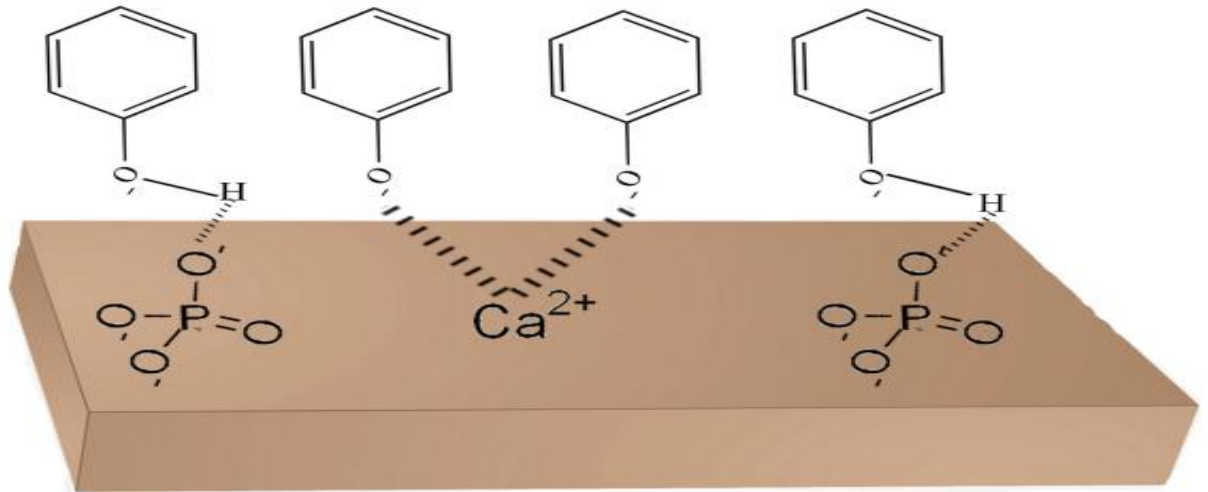


Figure VII-12: Mécanisme d'interaction entre PN et AP100 avec le phénol

III. Conclusion

Les études ont montré que l'apatite synthétisée peut être utilisée comme adsorbant efficace pour éliminer le phénol dans l'eau et dans les eaux usées industrielles, elle peut adsorber les phénols avec une capacité d'adsorption égale à 15 mg/g et une cinétique de réaction très rapide (environ 10 min), plusieurs paramètres peuvent influencer la capacité d'adsorption de l'apatite comme la température, le pH et la concentration initiale du phénol. Les résultats du traitement des margines par des roches phosphatées montrent que le traitement des margines par adsorption sur le phosphate a réduit l'indice de phénol de 23% et la DCO de 35% tandis que le traitement d'adsorption sur l'apatite synthétisée a réduit l'indice de phénol de 30% et la DCO de 38%.

Chapitre VIII. Adsorption du phénol sur
les billes composites d'alginate de sodium
et de l'Apatite synthétisée: en colonne

I. Procédure expérimentale

I.1 L'adsorbant

Les billes composites d'alginate de sodium et l'apatite synthétisée (AS/Ap) dont leurs caractéristiques sont décrites dans la partie précédente.

I.2 L'adsorbat

Le phénol utilisé ((Sigma – Aldrich, pureté $\geq 99\%$)) n'est soumis à aucun traitement préalable. La solution mère de phénol (1 g/L, pH = 6,20) est préparée en utilisant de l'eau distillée pour chaque procédure.

I.3 Dispositif expérimental et Méthode d'analyse

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans une colonne cylindrique en verre de 4 cm de diamètre interne et 20 cm de longueur. La colonne a été remplie de 3 g d'adsorbant. Une solution aqueuse phénolique contenant une concentration connue en phénol (100 mg/L) a été remplie dans un réservoir de 500 ml, pour assurer un changement négligeable du volume du niveau de liquide. À température ambiante, la solution a été passée à travers le lit à un débit constant de $(1,7 \cdot 10^{-3}$ L/s) (Figure IX.1). Des échantillons de solution ont été prélevés à différents intervalles de temps du réservoir jusqu'à l'équilibre. La détermination de la concentration résiduelle de chaque échantillon après filtration a été réalisée par spectrophotomètre (M501 Camespec) à une longueur d'onde max = 270 nm. La capacité d'adsorption du phénol a été obtenue à différents cycles en utilisant l'équation:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

V: volume de solution phénolique (L)

m: masse d'adsorbant utilisé (g)

C₀: concentration initiale de phénol en solution (mg/L)

Chapitre IX : Adsorption du phénol sur les billes composites d'alginate de sodium et de l'apatite synthétisée : en colonne

C_e : concentration de phénol en solution à l'équilibre (mg/L)

Lorsque la réaction d'adsorption est terminée, la solution aqueuse restante a été évacuée de la colonne par pompage d'air, la colonne a ensuite été lavée avec de l'eau distillée pour éliminer les traces du phénol. Pour la réaction de désorption du phénol de l'adsorbant, le solvant (eau distillée) a été pompé dans la colonne maintenue à température constante et à un débit fixe ($1,7 \cdot 10^{-3}$ l/s). Les échantillons de solution ont été collectés à différents intervalles de temps du réservoir jusqu'à la désorption totale du phénol. Des cycles d'adsorption-désorption ont été effectués plusieurs fois en utilisant le même adsorbant préparé. La capacité de désorption du phénol a été obtenue à différents cycles en utilisant l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_e)V}{m}$$

V: volume de solution (mL)

m: masse d'adsorbant (g)

C_e : concentration d'équilibre du phénol dans le réservoir de solution (mg/L)

Chapitre IX : Adsorption du phénol sur les billes composites d'alginate de sodium et de l'apatite synthétisée : en colonne

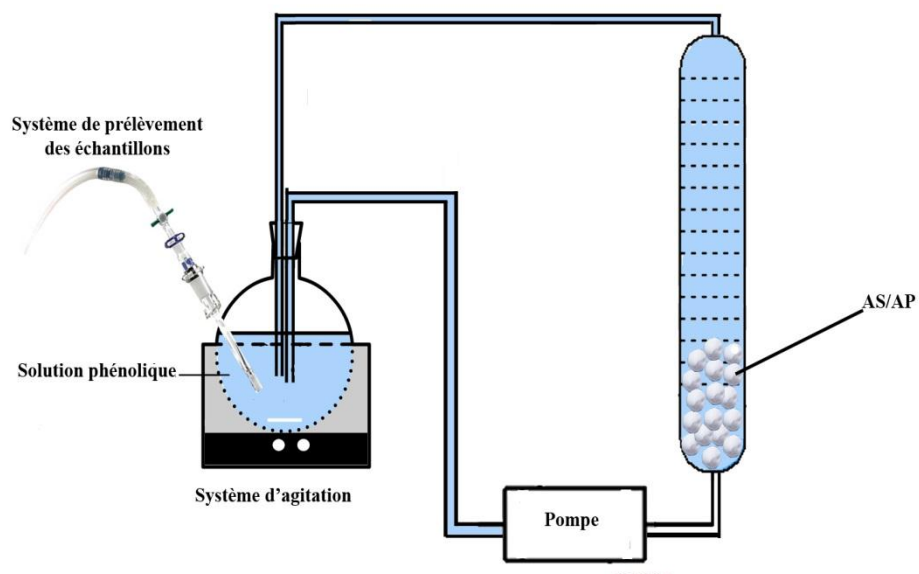


Figure VIII-1: Schéma et photo du Dispositif expérimental utilisé pour effectuer les tests d'adsorption des molécules du phénol sur AS/AP

II. Résultats expérimentaux

II.1 Détermination de la capacité d'adsorption d'AS/Ap et AS

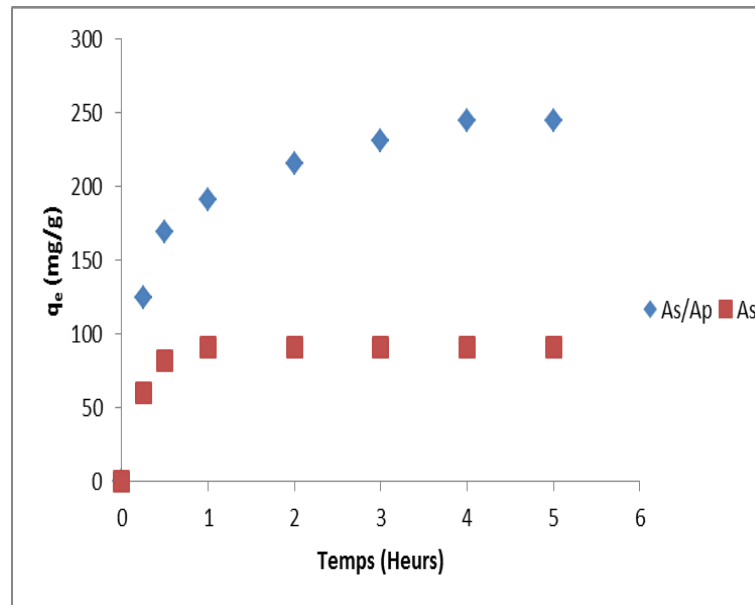


Figure VIII-2: comparaison entre la capacité d'adsorption entre AS/Ap et AS

L'analyse de la figure IX.2 montre que le pouvoir d'adsorption d'As/Ap est plus important par rapport à As seul, ce qui montre que l'insertion de l'apatite dans l'alginate augmente la capacité d'adsorption de l'alginate considérablement. Par la suite de l'étude on va réaliser les tests d'adsorption seulement sur As/Ap. On comparant la capacité d'adsorption de AS/AP avec plusieurs adsorbants (Tableau IX.1), on conclue que l'adsorbant AS/AP possède une grande capacité d'adsorption par rapport à d'autres adsorbants.

Tableau VIII.1 : Comparaison entre la capacité d'adsorption d'AS/AP avec d'autres adsorbants

| Adsorbant | Concentration initiale du phénol | Capacité d'adsorption (mg/g) | Référence |
|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Phosphate naturel de Jordanie | 40 | 23 | ALZAYDIEN AND MANASREH, 2009 |
| Phosphate naturel de Khouribga | 100 | 12 | Benaddi et al, 2020 |
| Sédiment du phosphate | 100 | 40 | Yaacoubi et al., 2015 |
| Hydroxyapatite | 100 | 8 | Bouyamrane et al., 2010 |
| Charbon actif préparé à partir de Coquilles de noix de pécan | 35 | 18 | Shawabkeh and Abu-Nameh, 2007 |
| Charbon actif préparé à partir de Café résiduel | 170 | 84.02 | Khenniche and Benissad-Aissani, 2010 |
| AS/AP | 100 | 244 | Benaddi et al, 2021 |

II.2 Effet de la teneur de l'adsorbant

Nous avons fait varier la teneur de l'adsorbant de 1,2 à 16 g/l et suivre l'effet de la teneur de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du phénol par AS/AP (Figure IX.3). Les résultats obtenus montrent que l'élimination du phénol augmente au fur et à mesure que la teneur de l'adsorbant augmente et atteint une valeur maximale à 12 g/L d'adsorbant. Par conséquent, la dose optimale d'adsorbant est 12 g/l. Ce résultat peut être dû à l'augmentation de la surface d'adsorbant. Cependant, toute augmentation de la dose d'adsorbant supérieure à la valeur optimale n'affecte pas considérablement la capacité d'adsorption du phénol, car l'équilibre entre les ions phénol et la surface d'adsorbant a été atteinte.

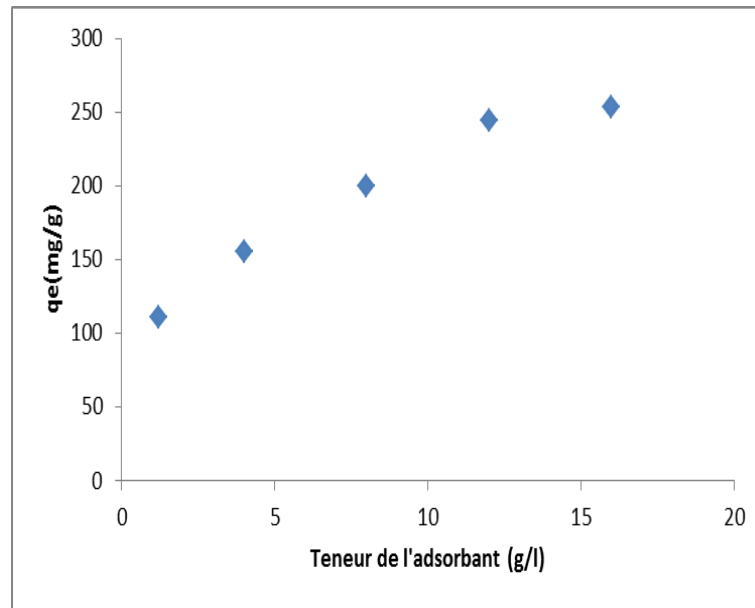


Figure VIII-3: Influence de la teneur de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du phénol par AS/Ap ($C_0= 100\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,20$, $t=24\text{ h}$, $T=30^\circ\text{C}$ et $V= 500\text{ mL}$).

II.3 Effet de la température de la solution phénolique

La figure IX.4 montre que, l'augmentation de la température entre 20°C et 60°C , diminue légèrement la capacité d'adsorption du phénol par l'adsorbant, ce qui signifie que la réaction d'adsorption pourrait être exothermique (**ALZAYDIEN AND MANASREH, 2009**). Ce comportement pourrait s'expliquer par les énergies vibratoires des molécules de phénol adsorbées à haute température ; ces molécules sont plus susceptibles de se désorber de la surface d'adsorbant, ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption (**MARGARITA ET AL., 2014**).

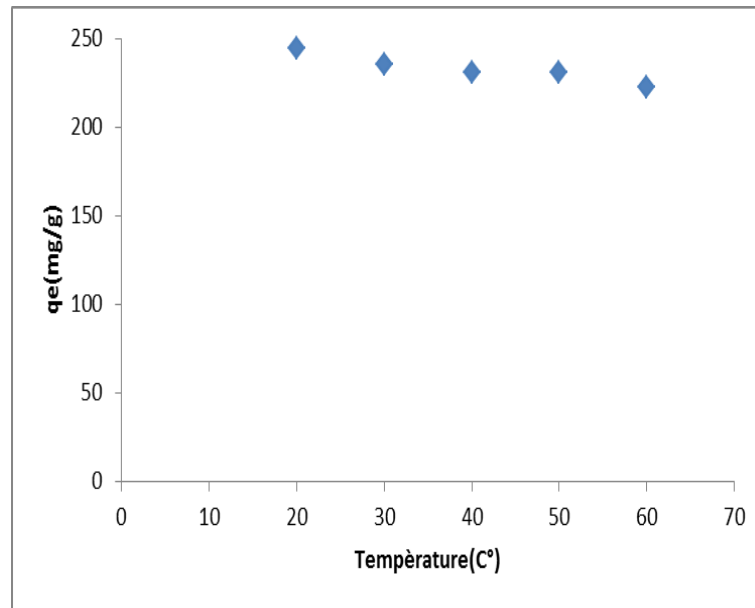


Figure VIII-4: Influence de la température de la solution sur l'a capacité d'adsorption du phénol par AS/Ap ($C_0= 100\text{mg/l}$, $\text{pH}=6,20$, $t=24\text{ h}$, Teneur de l'adsorbant 1g /L , $V=500\text{ ml}$).

II.4 Effet du pH de la solution phénolique

L'effet du pH sur l'élimination du phénol par l'adsorbant est un paramètre très important. Les résultats affichés sur la figure IX.5 montrent une faible valeur d'adsorption à $\text{pH} = 3$ et la capacité d'adsorption augmente lorsque le pH augmente jusqu'à la valeur de $\text{pH} = 6,4$ au-dessus de cette valeur, la capacité d'adsorption diminue progressivement avec l'augmentation de la valeur du pH. Cela peut être lié à l'ionisation du phénol, en effet, à l'état acide, la charge positive est dominante sur la surface de l'adsorbant (pH de charge nulle d'adsorbant égal à 6) et donc une forte attraction électrostatique existe entre les charges positives de la surface d'adsorbant et les charges négatives des phénolates formés ce qui favorise le phénomène d'adsorption, à l'état basique, la charge dominante de la surface d'adsorbant est négative et le phénol en tant qu'acide faible avec $\text{pKa} = 9,89$ est dissocié à une valeur de $\text{pH} > \text{pKa}$, Par conséquent, l'adsorption diminue à des valeurs de pH élevées liées à l'électrostatique des répulsions existent entre la charge de surface négative et les anions phénolates portant la même charge que la surface de l'adsorbant, cela pourrait également être dû à la répulsion

électrostatique entre les ions phénolates, des comportements similaires ont été rapportés par d'autres auteurs (**MARGARITA ET AL., 2014**).

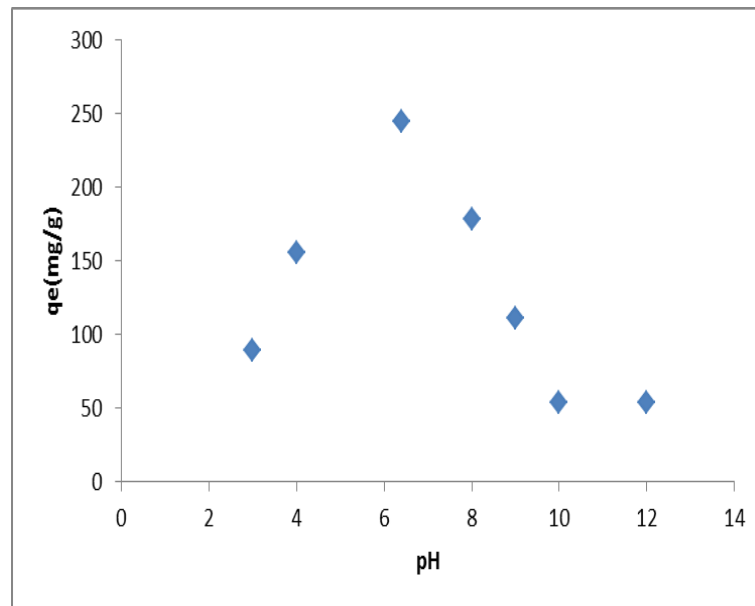


Figure VIII-5: Influence du pH la solution sur la capacité d'adsorption du phénol par AS/Ap ($C_0= 100\text{mg/L}$, Température = 30°C , $t=24\text{ h}$, Teneur de l'adsorbant 1g /L et $V=500\text{ mL}$).

II.5 Isothermes d'adsorption

II.5.1 Résultats

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description de l'interaction entre les ions du phénol et la surface d'adsorbant et également pour optimiser l'utilisation de ces matériaux comme adsorbants. La figure IX.6 donne l'évolution de la quantité du phénol adsorbée en fonction de la concentration du phénol à l'équilibre. L'isotherme est de type C selon la classification de Giles, la linéarité de la courbe montre que le nombre de sites lors de la réaction d'adsorption reste constant ; cela signifie que plus d'ions phénol sont adsorbés, plus de sites sur la surface d'adsorbant ont été créés (**GILES ET AL., 1960**). Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de phénol qui est liée à l'augmentation de la collision entre les ions phénol et la surface d'adsorbant. Le même résultat a été trouvé par Oumani

Chapitre IX : Adsorption du phénol sur les billes composites d'alginate de sodium et de l'apatite synthétisée : en colonne
et al lors de l'étude de l'élimination du Cr^{3+} des effluents de tannage par adsorption sur les déchets de mines de phosphate (**OUMANI ET AL., 2019**).

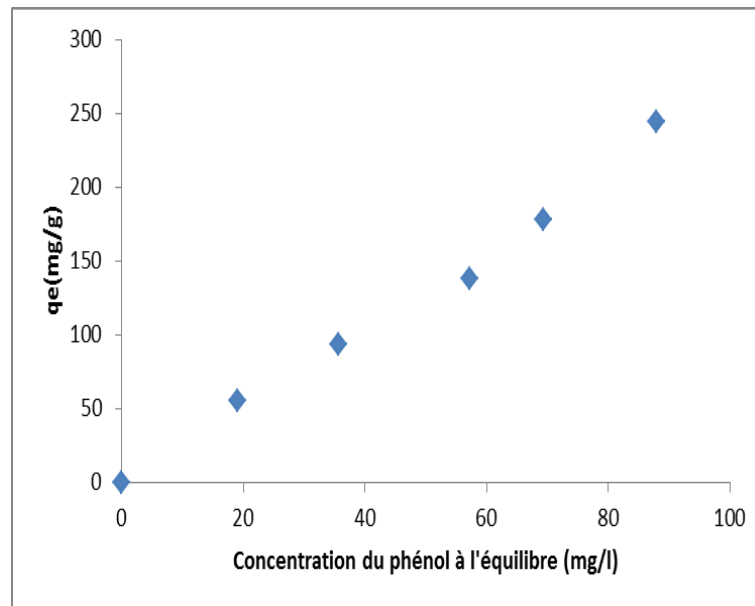


Figure VIII-6: Influence de la concentration du phénol à l'équilibre sur la capacité d'adsorption du phénol par AS/Ap (Température = 30°C, pH=6,20, t=24 h, Teneur de l'adsorbant 1g /L et V=500 ml).

II.5.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de la capacité d'adsorption des ions phénols sur l'adsorbant selon les modèles de Langmuir et Freundlich donnent des droites (Figures IX.7 et IX.8) dont les constantes sont regroupées dans le tableau IX.2. Selon le coefficient de corrélation (R_2) des droites obtenues par ces modèles, nous concluons que le modèle de Freundlich est le plus susceptible de caractériser le mécanisme d'adsorption du phénol sur l'adsorbant. La valeur de $1/n$ proche de 1 ce qui confirme que l'isotherme est de type C (**MOLLE, 2003**).

Chapitre IX : Adsorption du phénol sur les billes composites d'alginate de sodum et de l'apatite synthétisée : en colonne

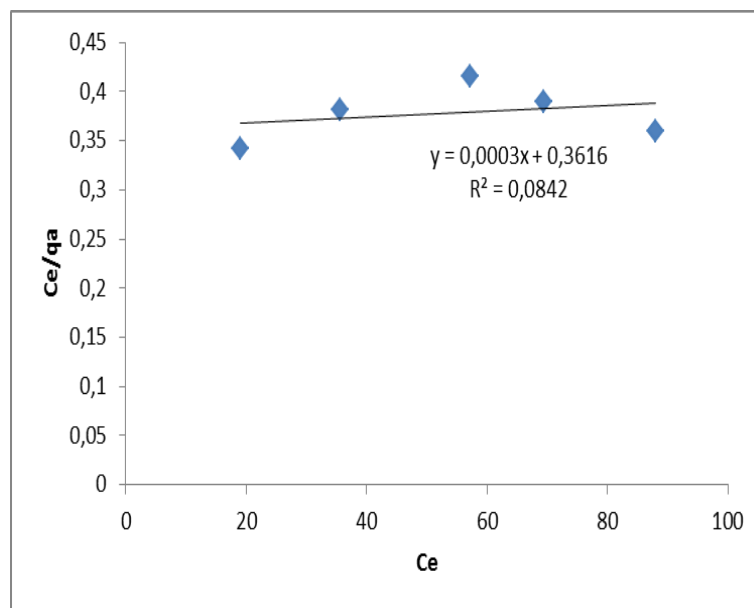


Figure VIII-7: Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption du phénol sur AS/Ap

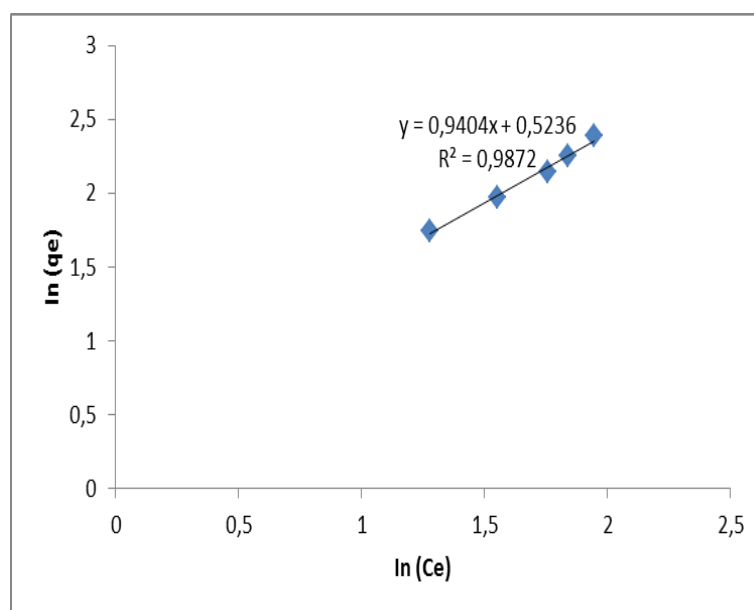


Figure VIII-8: Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du phénol sur AS/Ap

Tableau VIII.2: Paramètres caractéristiques de l'adsorption du phénol par AS/Ap selon le modèle simple de Langmuir et Freundlich

| Isotherme de Langmuir | | | Isotherme de Freundlich | | |
|-----------------------|--------|-------|-------------------------|-------|-------|
| q_e (mg/g) | b | R^2 | N | K_F | R^2 |
| 3334 | 0.0008 | 0.08 | 1.06 | 1.68 | 0.99 |

II.6 Études de cinétique d'adsorption du phénol

II.6.1 Résultats

L'examen de la courbe obtenue montre que la réaction d'adsorption des ions phénol est un processus en deux étapes. Dans la première heure, la capacité d'adsorption a augmenté rapidement (78% de la réaction), après cette période d'adsorption rapide initiale, l'adsorption du phénol atteint l'équilibre d'adsorption en environ 4h (Figure IX.9), cette cinétique lente peut être liée à la structure de l'adsorbant qui constitue de nombreux pores et la déformation due à l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires suite à l'insertion d'apatite pendant l'étape de préparation de l'adsorbant.

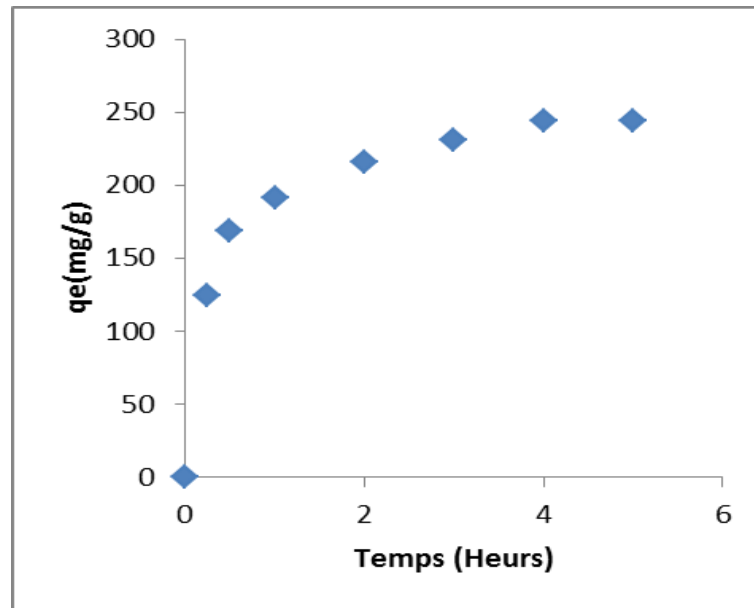


Figure VIII-9: Influence du temps du contact sur la capacité d'adsorption du phénol à la surface d'AS/Ap (Température = 30°C, pH=6,20, C₀= 100 mg/L, Teneur de l'adsorbant 1g /L et V=500 mL).

II.6.2 Modèles cinétiques d'adsorption

Pour modéliser la cinétique d'adsorption du phénol, des modèles cinétiques de pseudo premier ordre, second ordre et la diffusion dans les pores ont été étudiés. Les courbes d'analyses (Figures IX.10, IX.11 et IX.12) montrent que la réaction d'adsorption des ions phénols sur l'adsorbant peut être décrite par une équation correspondant au modèle de pseudo second ordre. Les paramètres de cinétique d'adsorption ont été calculés et sont résumés dans le tableau IX.3. Les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) pour le pseudo modèle de second ordre sont plus élevées que celles pour la cinétique de premier ordre et la diffusion dans les pores d'adsorbant. La valeur théorique de la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre ($q(e, cal)$) est proche de la valeur expérimentale $q(e, exp)$. En effet, on peut conclure que la réaction se fait en trois étapes, la première consiste à rétention des ions des phénols de la solution vers la surface de l'adsorbant, ensuite les ions diffusent vers les sites d'adsorption et l'étape finale l'adsorption des ions de phénol par les sites ; pour cette raison on remarque que la réaction d'adsorption est représentée par le modèle de diffusion au milieu de la réaction (Figure IX.13), cependant la réaction

Chapitre IX : Adsorption du phénol sur les billes composites d'alginate de sodum et de l'apatite synthétisée : en colonne

d'adsorption est représenté par une équation de deuxième ordre car la dernière étape est plus lente c'est-à-dire plus déterminante.

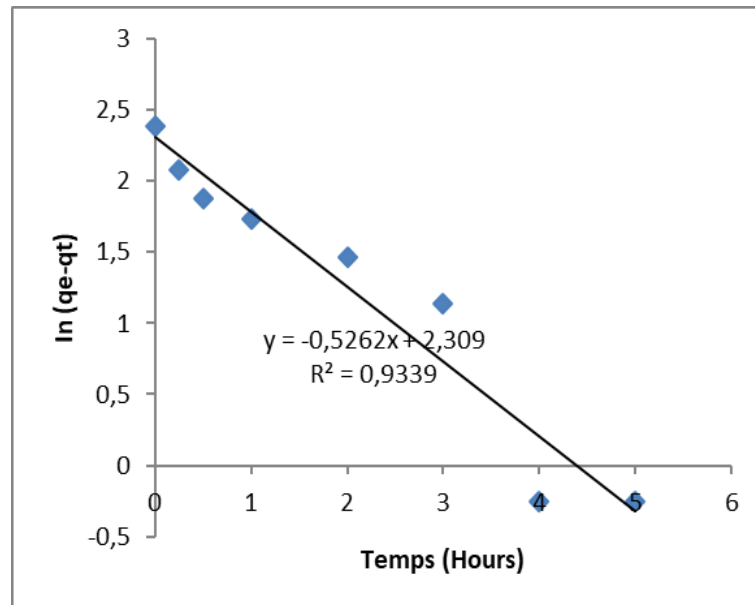


Figure VIII-10: Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour phénol-AS/Ap

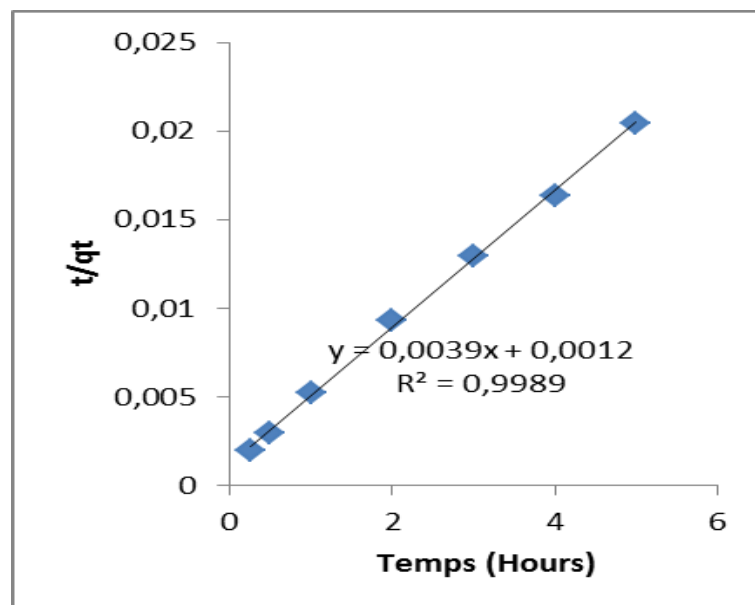


Figure VIII-11: Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo second ordre pour phénol-AS/Ap

Chapitre IX : Adsorption du phénol sur les billes composites d'alginate de sodum et de l'apatite synthétisée : en colonne

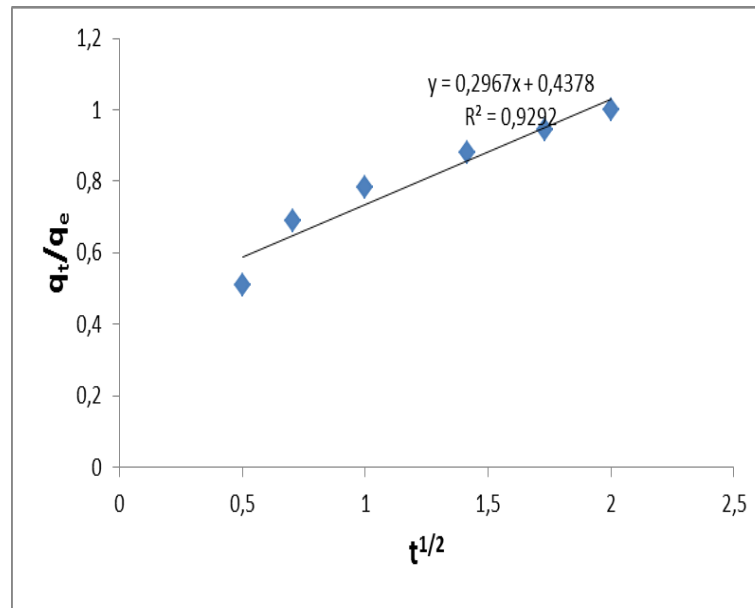


Figure VIII-12: Représentations linéaires du modèle cinétique de diffusion dans les pores pour phénol-AS/Ap

Tableau VIII.3: Paramètres caractéristiques d'adsorption du phénol selon le pseudo modèle de premier ordre, le pseudo modèle de second ordre et le modèle de diffusion dans les pores

| modèle de pseudo premier-ordre | | | | modèle de pseudo second ordre | | | modèle de diffusion dans les pores | |
|--------------------------------|------------------|-----------------------|-------|-------------------------------|-----------------------|-------|------------------------------------|-------|
| q_e (exp) (mg/g) | K_1 (1/min) | q_e (cal) (mg/g) | R^2 | k_2 (g/mg.min) | q_e (cal) (mg/g) | R^2 | D | R^2 |
| 244 | 0.52 | 10 | 0.92 | 0.012 | 256 | 0.99 | 67.7 | 0.92 |

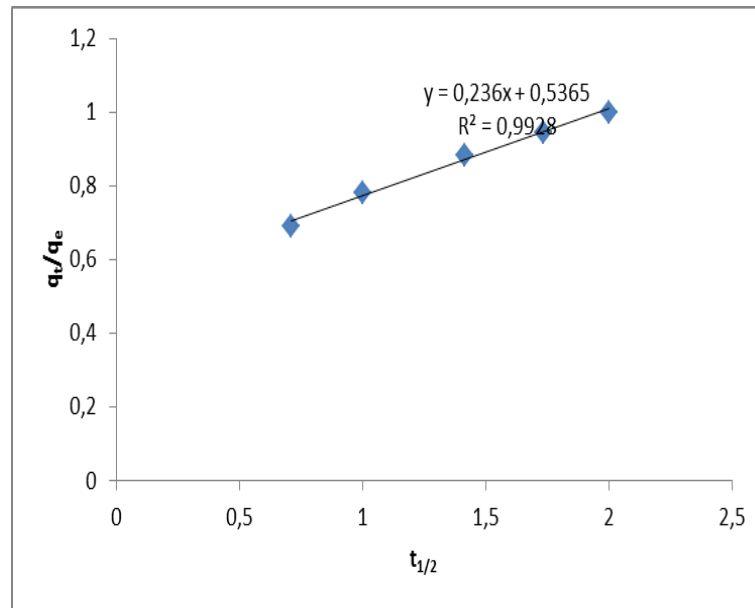


Figure VIII-13: Représentations linéaires du modèle cinétique de diffusion dans les pores pour phénol-AS/Ap pendant le milieu de réaction d'adsorption

II.7 Adsorption – régénération

II.7.1 Résultats

Les résultats de la désorption du phénol par l'adsorbant étudié en fonction du temps sont présentés sur la figure IX.14. L'analyse de la courbe montre que la réaction de désorption des ions des phénols est une réaction en deux étapes comme le processus d'adsorption. Dans la première heure, la capacité de désorption a augmenté rapidement (64% de la réaction). Après cette période initiale de désorption rapide, la régénération du phénol atteint l'équilibre de désorption en 4h de réaction.

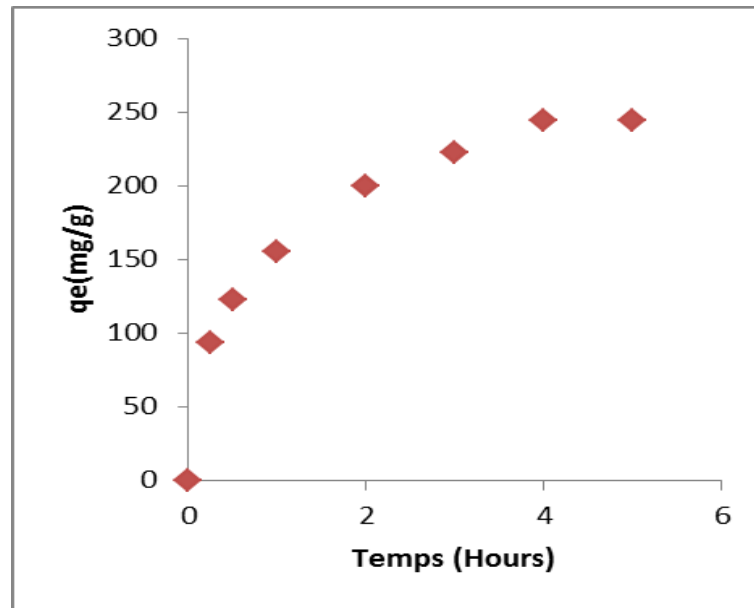


Figure VIII-14: Influence du temps du contact sur la capacité de désorption du phénol à la surface d'AS/AP (Température = 30°C, pH=6,20, C₀= 100mg/L, Teneur de l'adsorbant 1g /L et V=500 mL).

II.7.2 Modèles cinétiques de la désorption

Afin de mieux décrire le mécanisme et de quantifier les taux de désorption obtenus dans les expériences de désorption, il a été nécessaire de proposer un modèle adapté pour la désorption du phénol. Dans ce but, la diffusion dans les pores, la cinétique du premier ordre et le pseudo deuxième ordre ont été utilisés pour modéliser les données expérimentales (Figures IX.15, IX.16 et IX.17), la réaction de désorption des ions phénol des adsorbants peut être décrite par une équation correspondant au modèle du pseudo second ordre et au modèle de la diffusion dans les pores de l'adsorbant. Les paramètres cinétiques de désorption ont été calculés et sont résumés dans le tableau IV.4. Les valeurs théoriques de la quantité de phénol désorbée à l'équilibre ($q(e, cal)$) sont proches des valeurs expérimentales $q(e, exp)$. En effet, la réaction de désorption également se déroule en trois étapes, la première consiste à la désorption des ions des sites ensuite la diffusion des ions à la surface d'adsorbant et la dernière étape consiste à la régénération des ions dans la solution. Dans ce cas deux étapes peuvent être limitantes désorption et diffusion ce qui explique l'applicabilité de deux modèles.

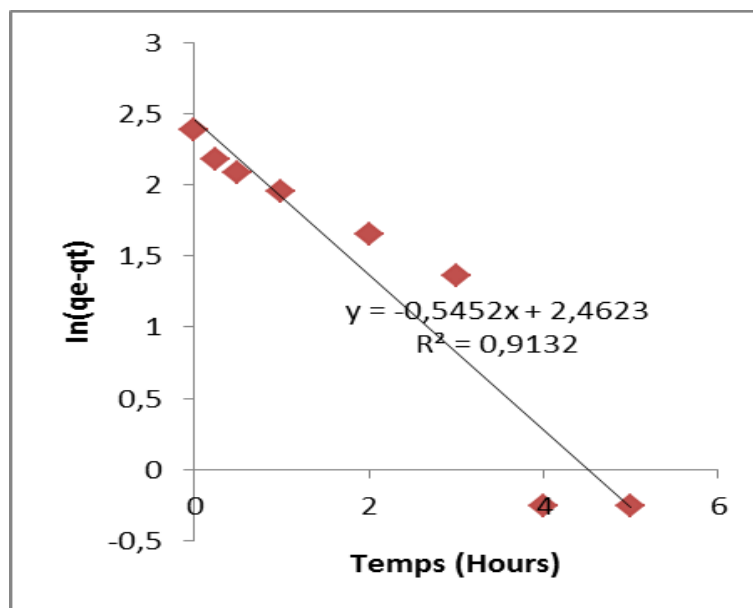


Figure VIII-15: Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour phénol-AS/Ap

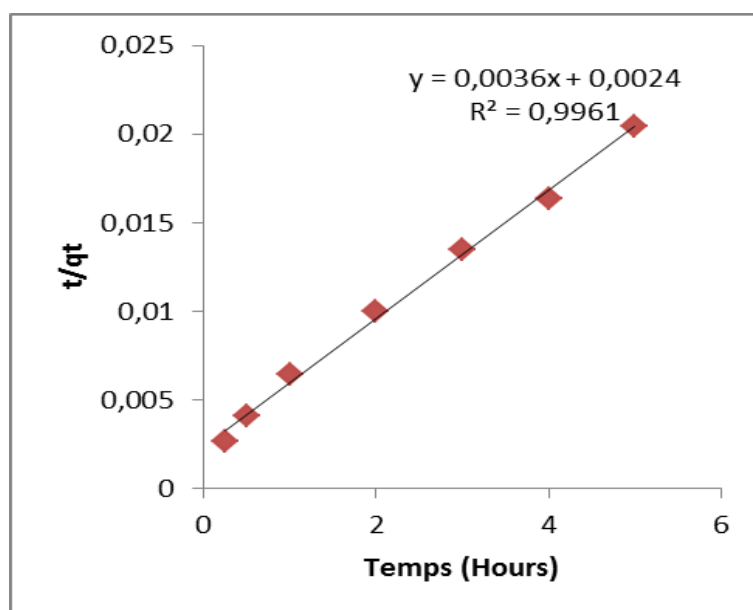


Figure VIII-16: Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo second ordre pour phénol-AS/Ap

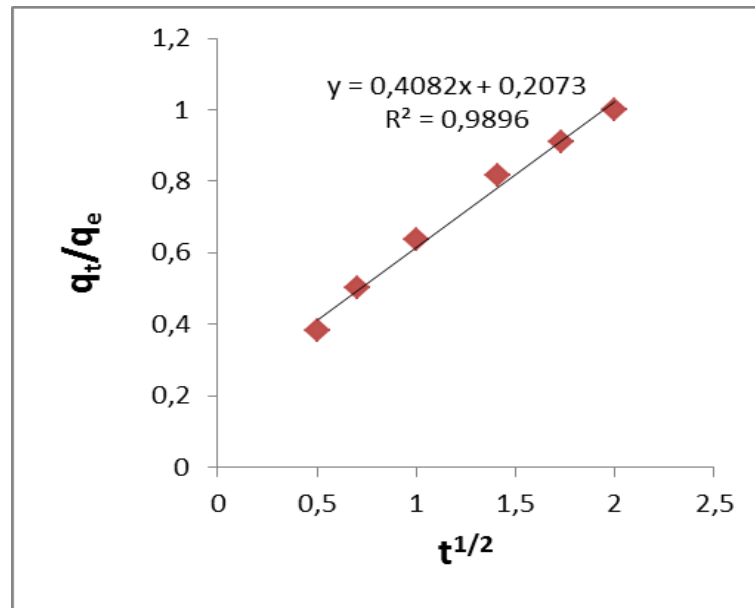


Figure VIII-17: Représentations linéaires du modèle cinétique de diffusion dans les pores pour phénol-AS/Ap

Tableau VIII.4: Paramètres caractéristiques du phénol de désorption du phénol selon le pseudo modèle de premier ordre, le pseudo modèle de second ordre et le modèle de diffusion dans les pores

| modèle de pseudo premier-ordre | | modèle de pseudo second ordre | | | modèle de diffusion dans les pores | | | |
|--------------------------------|---------------|-------------------------------|-------|------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|
| q_e (exp) (mg/g) | K_1 (1/min) | q_e (cal) (mg/g) | R^2 | k_2 (g/mg.min) | q_e (cal) (mg/g) | R^2 | D | R^2 |
| 244 | 0.52 | 11 | 0.91 | 0.0054 | 277 | 0.99 | 60.96 | 0.99 |

II.8 Effet de nombre de cycles (Adsorption/Désorption) sur la capacité d'adsorption du phénol par AS/Ap

Afin d'étudier le pouvoir d'AS/Ap à adsorber le phénol plusieurs fois, nous avons effectué de nombreux cycles d'adsorption-désorption. Les résultats sont présentés sur la figure IV.18. Pour six cycles d'adsorption-désorption, l'adsorbant a conservé

sa capacité d'adsorption stable, à partir du septième cycle, la capacité d'adsorption diminue de 244 mg/g à 60mg/g, ce qui est lié à la saturation des sites d'adsorption.

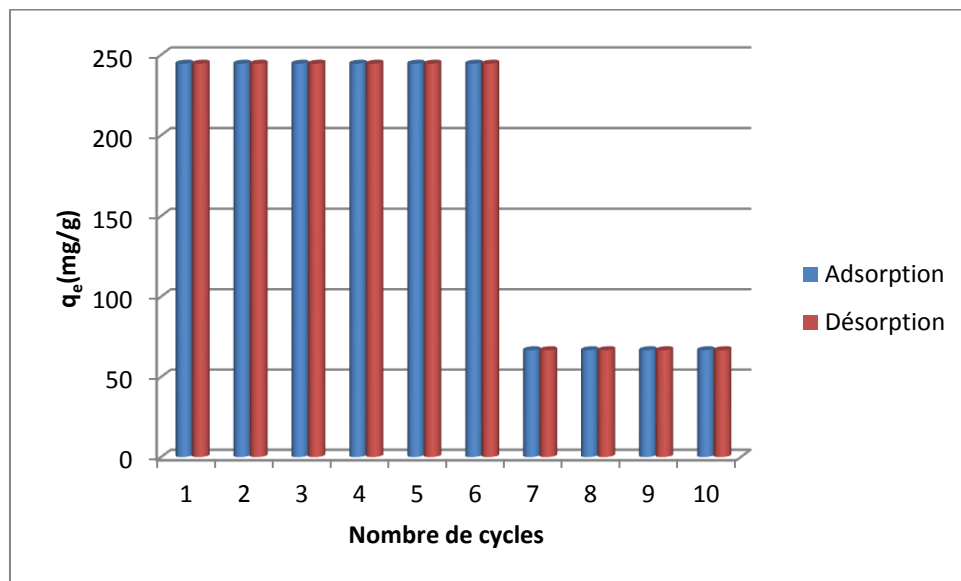


Figure VIII-18: Effet des nombres de cycles sur la capacité d'adsorption

III. Conclusion

Les expériences d'adsorption ont confirmé que la réaction d'adsorption des ions phénol sur AS/AP dépendait fortement du pH, de la dose d'adsorbant et de la concentration initiale de phénol, avec une capacité d'adsorption maximale de 244 mg/g à 25 °C et un pH égal à 6,2. L'isotherme d'adsorption indique une meilleure adéquation avec le modèle de Freundlich et les études cinétiques ont démontré que les données d'adsorption étaient corrélées avec un modèle de pseudo-second ordre. Enfin, les résultats de la régénération du phénol montrent que le phénol adsorbé reste presque instable et peut être désorbé en utilisant uniquement de l'eau distillée. Les études cinétiques ont démontré que les données de désorption étaient corrélées avec un modèle de pseudo-second ordre et modèle de diffusion dans les pores. Après six cycles de processus d'adsorption-désorption, l'adsorbant a conservé sa capacité d'adsorption élevée qui diminue au septième cycle, à 60 mg/g, en raison de la saturation non réversible des sites d'adsorption.

Chapitre IX: Traitement des margines par
la méthode d'adsorption sur des billes
composites d'alginate de sodum et de
l'apatite synthétisée : en colonne

I. Procédure expérimentale

I.1 L'adsorbant

Les billes composites d'alginate de sodium et l'apatite synthétisée (AS/Ap) dont leurs caractéristiques sont décrites dans la partie précédente.

I.2 L'adsorbat

Les margines ont été collectées auprès d'une unité semi moderne triphasique de la province d'Al Haouz, région de Marrakech Safi pendant l'année oliicole 2018/2019, pour éviter sa dégradation, les margines ont été conservées dans un endroit sombre à une température de 4 °C.

I.3 Dispositif expérimental et méthode d'analyse

Les expériences de sorption ont été réalisées dans une colonne cylindrique en verre de 4 cm de diamètre interne et 20 cm de longueur. La colonne a été remplie de 10 g d'adsorbant. Les margines ont été rempli dans un réservoir de 500 ml, pour assurer un changement négligeable du volume du niveau de liquide. À température ambiante, les margines ont été passé à travers le lit à un débit constant de $(0.9 \cdot 10^{-3} \text{ l/s})$ (Figure X.1). Des échantillons de solution ont été prélevés à différents intervalles de temps du réservoir jusqu'à l'équilibre. Une fois la réaction d'adsorption terminée, les margines ont été évacuées de la colonne par pompage d'air. Pour la réaction de désorption des margines à partir de l'adsorbant, l'eau distillée a été pompé dans la colonne maintenue à température constante et à un débit fixe $(0.9 \cdot 10^{-3} \text{ l / s})$. Les échantillons de solution ont été collectés à différents intervalles de temps du réservoir jusqu'à la désorption totale des composés phénoliques. La réaction d'adsorption-désorption a été effectuée deux fois en utilisant le même adsorbant préparé. Les polyphénols ont été extraits de l'échantillon frais selon la méthode décrite par **Macheix et al. (1990) (annexe I.3)**. Le dosage des phénols totaux a été effectué par le réactif de Folin-Ciocalteu (**Vasquez et al. 1974**). Ce réactif contenant du phosphomolybdate et du

Chapitre X: Traitement des margines par la méthode d'adsorption sur des billes composites d'alginate de sodium et de l'apatite synthétisée : en colonne tungstate de sodium, oxyde les polyphénols et se réduit en oxydes bleus de tungstène et de molybdène. Le mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) est réduit par les phénols en un mélange d'oxydes bleus : W_8O_{23} et Mo_8O_{23} . La coloration bleue possède alors un maximum d'absorption à 760 nm. Elle est proportionnelle au taux de composés phénoliques.

50 μ l d'extrait phénolique sont placés dans un tube à essai avec 1.35 ml d'eau distillée et 200 μ l de réactif de Folin-Ciocalteu. Après 3 minutes, 400 μ l d'une solution de carbonate de sodium à 20 % sont ajoutés. Les tubes sont agités puis incubés à 40°C pendant 30 minutes. L'absorbance de la solution bleue est mesurée par la suite au spectrophotomètre à 760 nm. Les teneurs en composés phénoliques sont exprimées en g/l par référence à une gamme étalon à base d'acide galique à des concentrations variant de 0.03 g/l à 0.5 g/L (Annexe III.3), permettant d'obtenir une réponse linéaire en absorbance (des dilutions sont réalisées sur les différents extraits phénoliques).

Pour étudier les composés phénoliques individuels sélectionnés dans les extraits de l'OMWW, nous utilisons la chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec les caractéristiques suivantes. Colonne: Eurospher II 100-5 C18, 250 mm \times 4,6 mm + pré-colonne de la même phase stationnaire (Knauer, Berlin, Allemagne). Détection: PDA à matrice de photodiodes, phase mobile: 5 ACN / 95 eau (o-phosphate pH = 2,6), température: 25 ° C, débit: 1 mL / min. L'identification des composés phénoliques a été réalisée sur la base de leurs spectres en comparaison avec de nombreux standards phénoliques.

Chapitre X: Traitement des margines par la méthode d'adsorption sur des billes composites d'alginate de sodum et de l'apatite synthétisée : en colonne

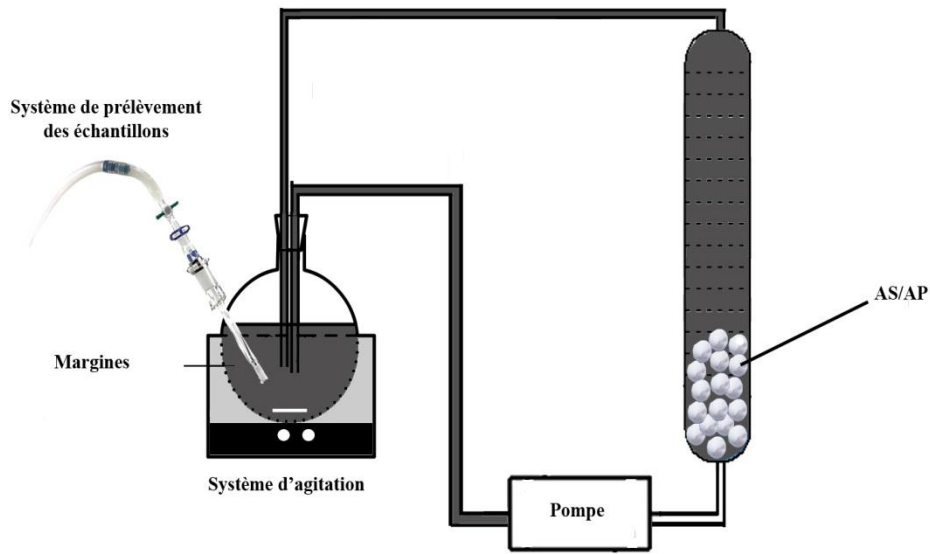


Figure IX-1: Shéma et photo du Dispositif expérimental utilisé pour effectué les tests d'adsorption des composés phénoliques des margines sur AS/AP

II. Resultats experimentaux

II.1 Caractérisation des margines

Les principales caractéristiques des margines sont résumées dans le tableau X.1, Les analyses des résultats du tableau montrent que les margines sont très chargés en polyphénols (2.204 g eq acide gallique /L) et en matière organique (DCO = 137,5 g d'O₂/L), ce qui montre le degré de pollution des margines. Cet effluent a également un pH acide dû à la présence d'acides organiques (acides phénoliques, acides gras). La conductivité électrique des margines égale à 12,5 mS/cm est due à la présence de sels minéraux naturels et les sels utilisés pour conserver les olives jusqu'au broyage comme Na⁺, Cl⁻ et Ca²⁺

Tableau IX.1: Caractéristiques physico-chimiques des margines brut étudiées

| Paramètres | Margines brutes |
|---|-----------------|
| T(°) | 25 |
| pH | 4.56 |
| Conductivité électrique (mS/cm) | 12.5 |
| Polyphénols totaux (g eq acide gallique /L) | 2.204 |
| DCO (g de O ₂ /L) | 137.5 |

Nous avons également utilisé la technique de HPLC pour identifier les types de polyphénols existées dans les margines brut, en effet, la fraction phénolique après son extraction à partir des margines brut avec un solvant d'acétate d'éthyle a été analysé par Chromatographe HPLC (Figure X.2). L'interprétation des résultats trouvés sont résumés dans le tableau X.2. On a constaté que l'Hydroxytyrosol et le Tyrosol sont les polyphénols les plus majoritaires avec plus de 95%, même résultat a été trouvé par plusieurs auteurs (Achak, 2010 ; Neffa, 2014 et El Ghadraoui et al, 2020). Nous avons également identifié les polyphénols suivants : Acid syringique, Acid gallique, Catechol et Acid cafeique avec de petits pourcentages et le pic N° 3 non identifié.

Chapitre X: Traitement des margines par la méthode d'adsorption sur des billes composites d'alginate de sodum et de l'apatite synthétisée : en colonne

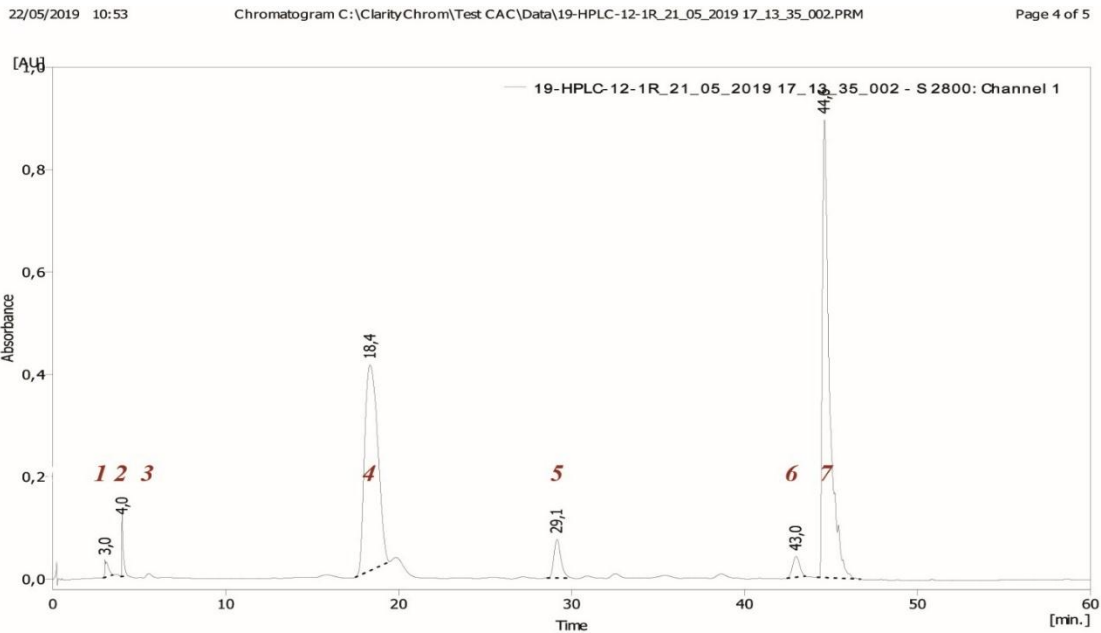


Figure IX-2: Chromatographe HPLC de la fraction phénolique après son extraction à partir des margines brutes avec un solvant d'acétate d'éthyle.

Tableau IX.2: Pourcentage de quelques composés phénoliques identifiés dans les margines bruts étudiées

| Numéro de pic | type de polyphénols | Pourcentage de chaque polyphenol (%) |
|---------------|---------------------|--------------------------------------|
| 1 | Acid syringique | 0.8 |
| 2 | Acid gallique | 1.4 |
| 4 | Hydroxytyrosol | 41.4 |
| 5 | Catechol | 0.4 |
| 6 | Acid cafeique | 2.2 |
| 7 | Tyrosol | 53.8 |

II.2 Traitement des margines

L'analyse des résultats de traitement des margines par adsorption sur AS/Ap en système dynamique selon le Procédure expérimentale décrit précédemment est résumé dans le tableau X.3. L'analyse des résultats obtenus a montré une légère augmentation de la valeur du pH dans les margines traités, ceci peut être liée à l'adsorption des acides organiques qui sont parmi les éléments responsables du pH acide des margines; les mêmes résultats ont été obtenus par Achak et al. Lors de l'étude du traitement des margines par système d'infiltration/percolation sur un filtre à sable (**ACHAK ET AL, 2009B**). L'augmentation de la conductivité électrique des margines du 12,5 à 17,8 peut être due à la diffusion des sels de l'adsorbant vers les margines et à la pénétration des molécules d'eau à l'intérieur de l'adsorbant. Les résultats obtenus montrent également que le traitement des margines par la méthode d'adsorption sur AS/Ap diminue les composés phénoliques de 60% et la DCO de 64%. Cela illustre que les particules synthétisées peuvent également adsorber les composés phénoliques dans les rejets liquides industriels. Pour vérifier les types des composés phénoliques adsorbés par AS/Ap, la fraction phénolique après son extraction à partir des margines traitées avec un solvant d'acétate d'éthyle a été analysée par Chromatographe HPLC. L'analyse du chromatogramme (Figure X.3) montre presque la disparition d'Hydroxytyrosol, et l'abattement de tyrosol de 38%.

Tableau IX.3: Caractéristiques physico-chimiques des margines après leur traitement

| Paramètres | Margines brutes | Margines traitées |
|---|-----------------|-------------------|
| T(°) | 25 | 25 |
| PH | 4.94 | 4.74 |
| Conductivité électrique (mS/cm) | 12.5 | 17.8 |
| Polyphénols totaux (g eq acide gallique /L) | 2.204 | 0.88 |
| COD(g of O2/L) | 137.5 | 50 |

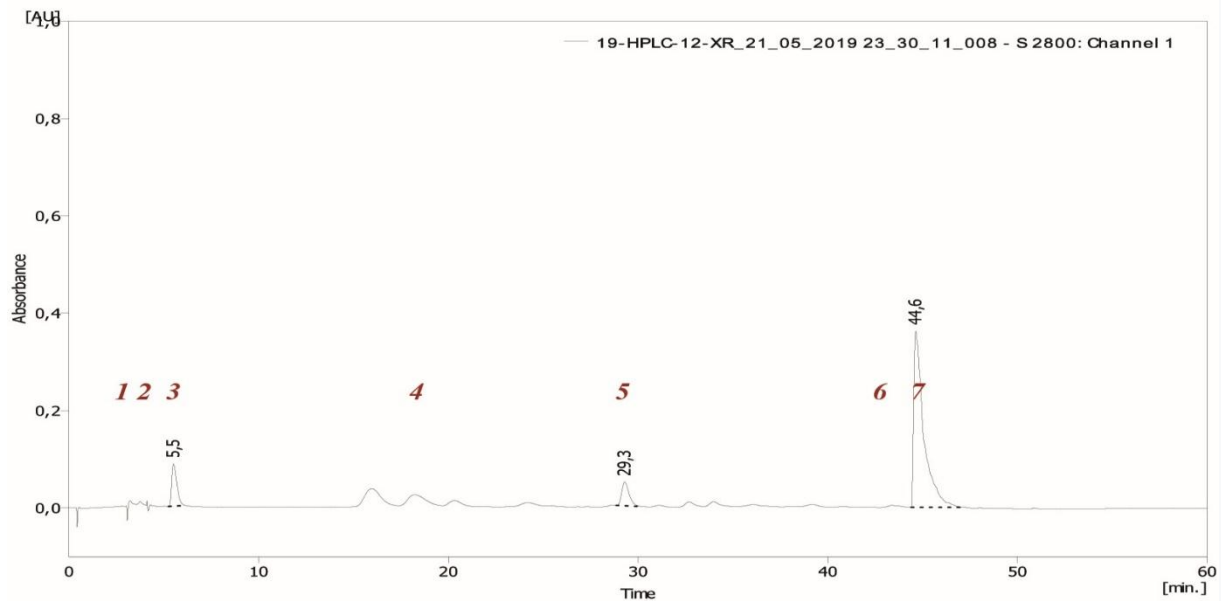


Figure IX-3: Chromatogramme HPLC de la fraction phénolique après son extraction à partir des margines traitées avec un solvant d'acétate d'éthyle.

II.3 Adsorption – régénération

La deuxième étape du travail expérimental a été la détermination de la désorbabilité des composés phénoliques d'AS/Ap vers l'eau distillée dans le mode dynamique selon le Procédure expérimentale décrit précédemment. Le résultat trouvé est résumé dans le tableau X.4. L'analyse des résultats montre que la désorption des composés phénoliques des margines en utilisant l'eau distillée comme solvant est très faible. En fait, seulement 25% de la quantité adsorbée des composés phénoliques a été récupérée. Cela peut être dû à la désorption uniquement de certains composés phénoliques. Pour vérifier les types des composés phénoliques libérés, la fraction phénolique après son extraction à partir du solvant a été analysée par Chromatogramme HPLC. L'analyse du chromatogramme (Figure X.4) montre la régénération d'une faible quantité de l'Acid syringic, l'Acid gallic et le Tyrosol.

Tableau IX.4: Caractéristiques physico-chimiques des margines générées après désorption

| Paramètres | Margines brutes | Margines générées |
|---|-----------------|-------------------|
| T(°) | 25 | 25 |
| pH | 4.94 | 5.02 |
| Conductivité électrique (mS/cm) | 12.5 | 2.15 |
| Polyphénols totaux (g eq acide gallique /L) | 2.204 | 0.304 |

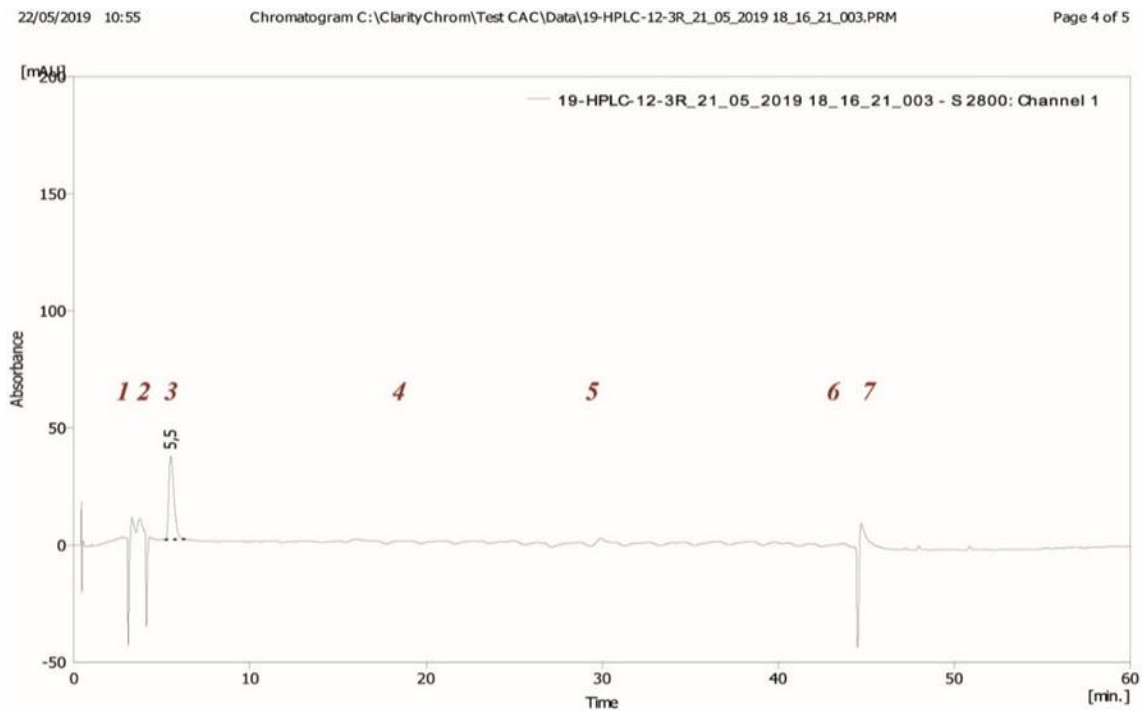


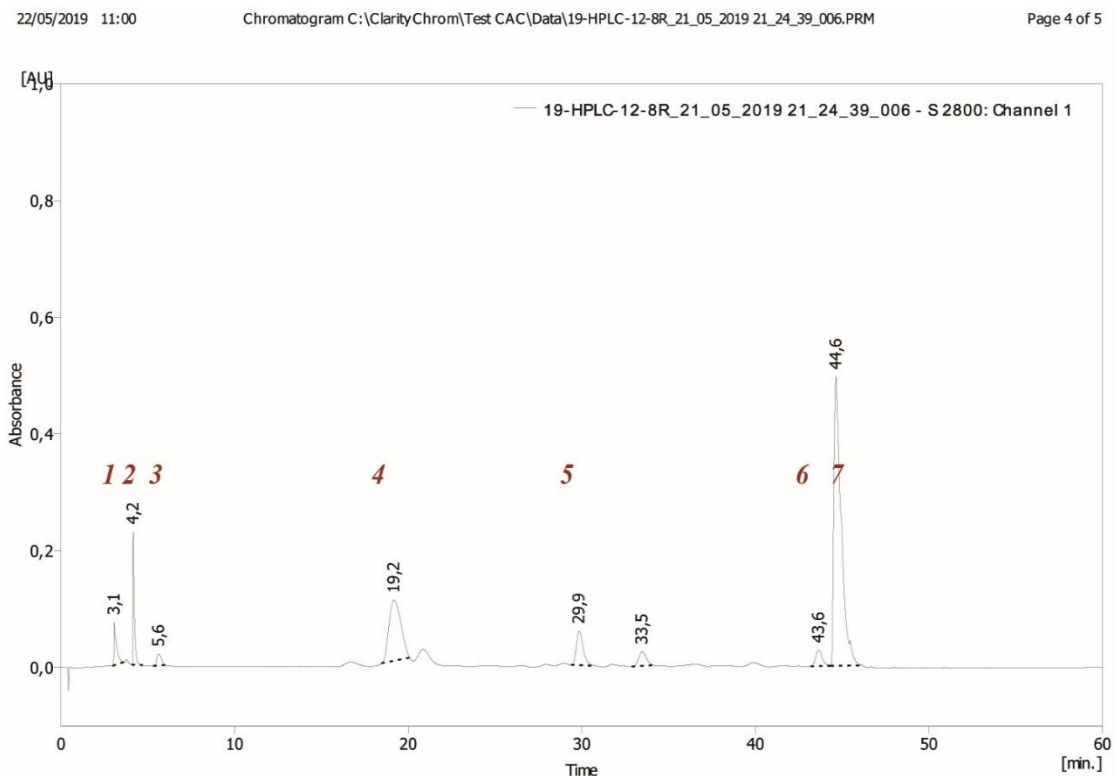
Figure IX-4: Chromatographe HPLC de la fraction phénolique après son extraction à partir des margines désorbées avec un solvant d'acétate d'éthyle.

II.4 Etude de la deuxième réaction d'adsorption/désorption

Afin de comprendre le pouvoir de l'adsorbant à traiter les margines plusieurs fois, nous avons effectué la deuxième cycle d'adsorption-désorption, les résultats

Chapitre X: Traitement des margines par la méthode d'adsorption sur des billes composites d'alginate de sodium et de l'apatite synthétisée : en colonne

sont présentés dans le tableau X.5. Les résultats montrent que l'adsorbant a perdu légèrement sa capacité d'adsorption, le pourcentage d'élimination des matières organiques et des composés phénoliques a été diminué et passe de 64% à 45% pour la DCO et de de 60% à 50% pour les polyphenols. Ce ci dû à la saturation partielle des sites d'adsorption, ce qui signifie que la réversibilité de la réaction d'adsorption est partielle. Pour vérifier les types des composés phénoliques adsorbés par AS/Ap, la fraction phénolique après son extraction à partir des margines traitées avec le solvant d'acétate d'éthyle a été analysée par Chromatographe HPLC. L'analyse du chromatogramme (Figure X.5) montre une réduction des pics de plusieurs composés phénoliques avec un taux inférieur à celui du premier cycle. En effet, on a constaté l'abattement de l'Hydroxytyrosol de 76%, et le tyrosol de 47%. On a remarqué également le gonflement de l'adsorbant, dû à l'insertion des molécules d'eau de la solution vers l'adsorbant (Figure X.6).



Chapitre X: Traitement des margines par la méthode d'adsorption sur des billes composites d'alginate de sodum et de l'apatite synthétisée : en colonne

Tableau IX.5: Caractéristiques physico-chimiques des margines après leur traitement (deuxième cycle)

| Paramètres | Margines brutes | Margines traitées (1ere cycle) | Margines traitées (2eme cycle) |
|---|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| T(°) | 25 | 25 | 25 |
| PH | 4.56 | 4.74 | 4.78 |
| Conductivité électrique (mS/cm) | 12.5 | 17.8 | 15.05 |
| Polyphénols totaux (g eq acide gallique /L) | 2.204 | 0.88 | 1.11 |
| DCO(g of O ₂ /L) | 137.5 | 50 | 75 |



Figure IX-6: photo illustre le gonflement de des billes de AS/AP

II.5 Confirmation des résultats obtenus

II.5.1 MEB

L'analyse des images réalisées par microscope électron à balayage (MEB) illustre les résultats trouvés précédemment. En effet, la photo b de la Figure X.7 montre le remplissage des pores de l'adsorbant par les margines, une partie de ces pores est libérée après désorption (photo c). Ceci explique la diminution de la capacité d'adsorption lors du deuxième cycle d'adsorption. Le même phénomène a été observé lors du deuxième cycle d'adsorption/désorption (photos d et e). La photo e montre également que la surface de l'adsorbant après le deuxième cycle devient un peu lisse ce qui explique la perte de la texture de l'adsorbant sous l'effet du nombre des cycliques d'adsorption/désorption (Figure X.8).

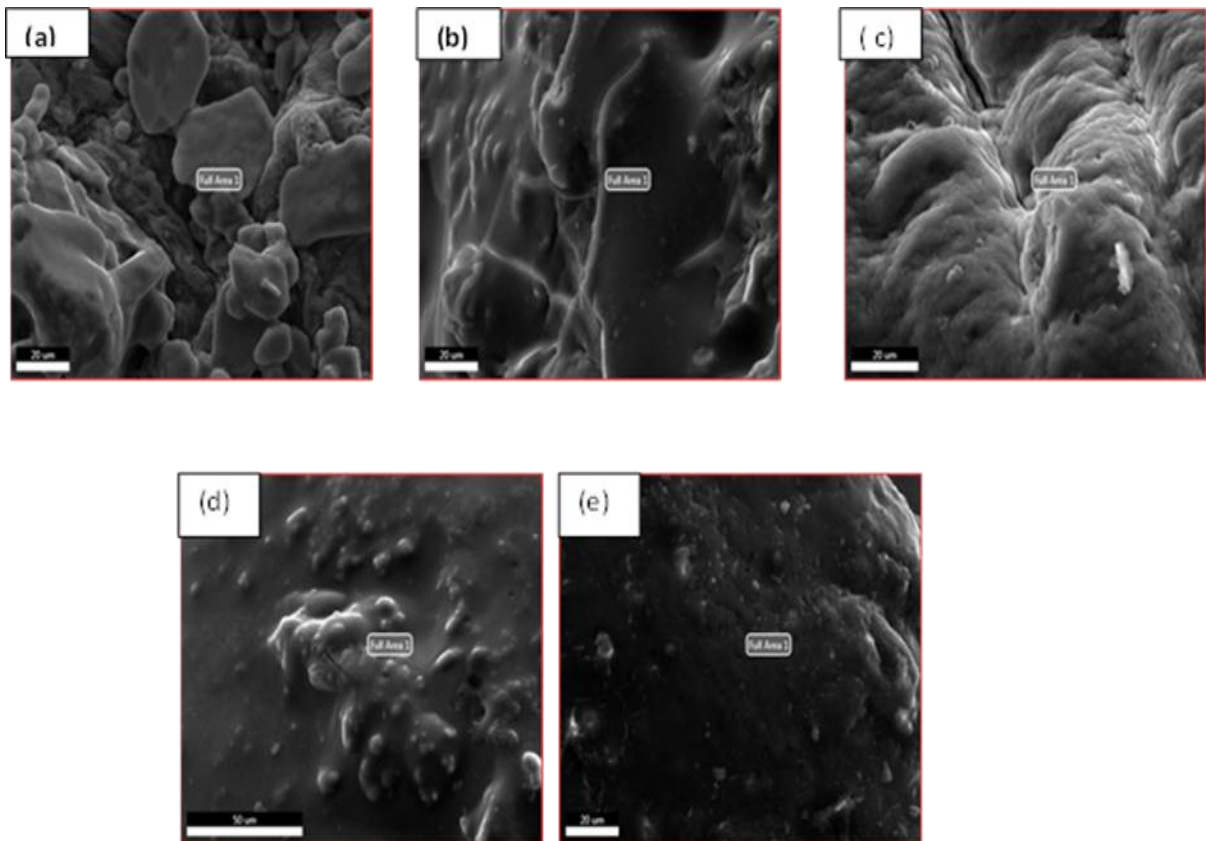


Figure IX-7: Images réalisées par MEB de l'adsorbant avant le premier cycle d'adsorption (a), après le premier cycle d'adsorption (b), après le premier cycle de désorption (c), après le deuxième cycle d'adsorption (d) et après le deuxième cycle de désorption (e).



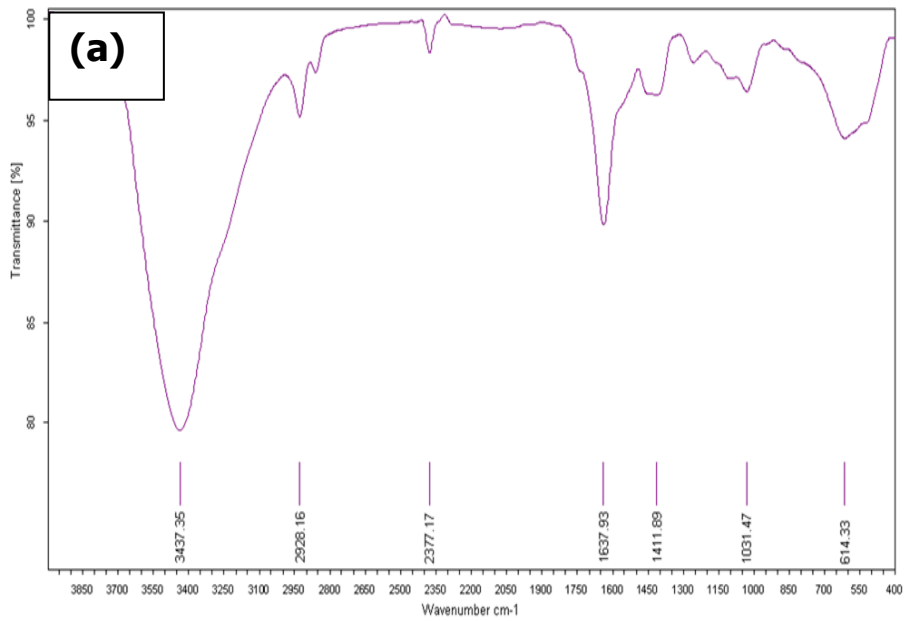
Figure IX-8: Photo illustre la perte de la texture des billes de AS/AP sous l'effet du nombre des cycliques d'adsorption/désorption

II.5.2 Infrarouge

L'analyse du spectre infrarouge de l'adsorbant avant et après adsorption (Figure X.9) montre une large bande autour de 3000cm^{-1} qui caractérise la fonction carboxylique des composés phénoliques existant dans les margines.

Chapitre X: Traitement des margines par la méthode d'adsorption sur des billes composites d'alginate de sodium et de l'apatite synthétisée : en colonne

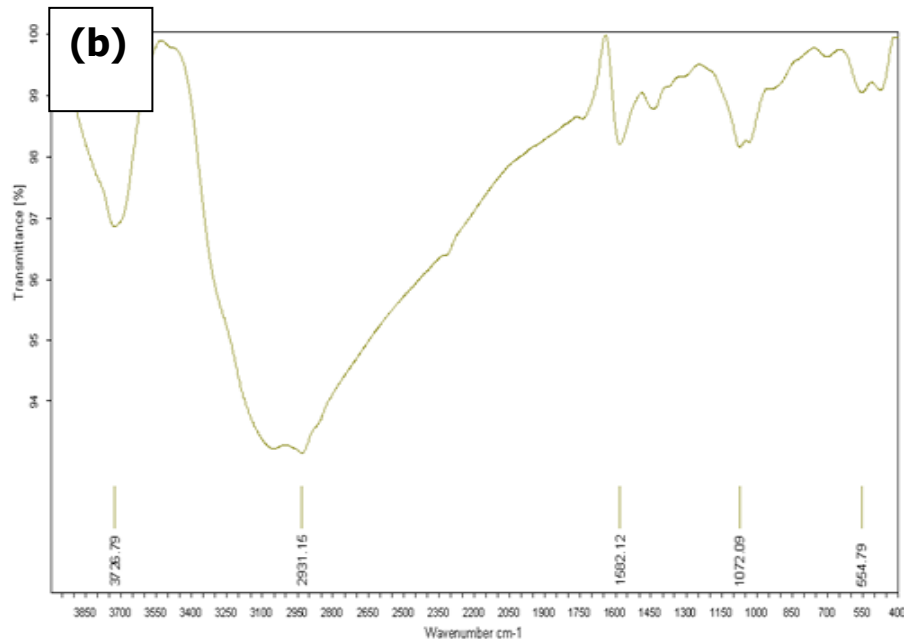
Université cadi AYYAD - MARRAKECH



Echantillon : 19-IR-141-07
mesuré le 05/07/2019 sur VERTEX 70
résolution : 4 cm⁻¹ (32 scans)

Spectre : 19-IR-141-07.0 (dans C:\spectres\2019-07)
Technique : Vertex 70 DTGS
Opérateur : LAAMARI Yassine

Université cadi AYYAD - MARRAKECH



Echantillon : 19-IR-93-06
mesuré le 17/05/2019 sur VERTEX 70
résolution : 4 cm⁻¹ (32 scans)

Spectre : 19-IR-93-06.0 (dans C:\spectres\2019-05)
Technique : Vertex 70 DTGS
Opérateur : MOHAMED LAMINE

Figure IX-9: Spectre infrarouge de l'adsorbant avant et après adsorption

III. Conclusion

Les études ont montré que l'adsorbant synthétisé AS/Ap peut-être utilisé comme matériau adsorbant efficace dans un système dynamique pour éliminer les composés phénoliques des margines, peut retenir les composés phénoliques de 60% et la demande chimique en oxygène (DCO) de 64%. Pour le deuxième cycle d'adsorption-désorption, l'adsorbant a perdu légèrement sa capacité d'adsorption, le pourcentage d'élimination des matières organiques a été diminué, en effet la valeur de DCO passe de 64% à 45% et la valeur de l'élimination des composés phénoliques passe de 60% à 50%, ce ci dû à la saturation partielle des sites d'adsorption. Les résultats de l'adsorption des composés phénoliques sur l'adsorbant ont également été vérifiés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), microscopie électronique à balayage (SEM) et la technique d'infrarouge.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de recherche est de valoriser un matériau naturel et abondant au Maroc (Phosphates) à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'élimination des phénols en solution synthétique et en rejets industriel (margines) en vue d'une application aux traitements des eaux usées industrielles. L'utilisation de ce matériau, de part son origine renouvelable et son caractère biodégradable, rentre dans la problématique du développement durable.

En premier lieu, nous avons caractérisé les matériaux utilisés. Cette caractérisation physico-chimique a permis, de bien détailler la structure et la texture de ce minerai pour bien comprendre par la suite sa réactivité vis-vis les composés phénoliques. Ce minerai est une fluorapatite carbonatée possédant une faible surface spécifique comparée à celle des charbons actifs (18.6 m²/g). Les images de MEB des grains ont montré que le phosphate naturel étudié est composé d'apatite en tant que minéral dominant avec différentes tailles de grains, en plus d'autres particules liées à la présence de grains de calcite et de dolomite et de quelques grains de quartz. Au cours de cette étude, nous avons également montré qu'il est possible d'obtenir d'une apatite ayant d'une surface spécifique importante à partir du phosphate naturel de Khouribga. Les résultats de caractérisation montrent que l'apatite préparée présente une surface spécifique et des stabilités thermiques élevées. Une surface spécifique de l'ordre de 193.62 m²/g a été obtenue à température ambiante. L'avantage de notre méthode de synthèse est l'utilisation des précurseurs du phosphore et de calcium à partir du phosphate naturel. Le matériau apatitique qui en résulte est économique et propice aux traitements environnementaux. Pour la préparation des billes à base d'alginate de sodium, une méthode par extrusion a été adoptée ;c'est une méthode simple et rapide permettant d'obtenir des billes de taille millimétrique. Ces billes ont été caractérisées, par plusieurs techniques montrant des propriétés intéressantes.

Les études ont montré également que l'apatite synthétisée peut être utilisée comme adsorbant efficace pour éliminer le phénol dans l'eau et dans les eaux usées industrielles (margines), elle peut adsorber les phénols avec une capacité d'adsorption égale à 15 mg/g et une cinétique de réaction très rapide (environ 10

CONCLUSION GENERALE

min), plusieurs paramètres peuvent influencer la capacité d'adsorption de l'apatite comme la température, le pH et la concentration initiale du phénol.

Les résultats obtenus montrent également que la capacité d'adsorption du phénol sur les deux adsorbants peut être représentée par une équation de modèle de pseudo second ordre et nous pouvons conclure que le modèle de Freundlich est le plus susceptible de caractériser l'adsorption de phénol sur les deux adsorbants

Les résultats du traitement des margines par des roches phosphatées montrent que le traitement des margines par adsorption sur le phosphate a réduit l'indice de phénol de 23% et la DCO de 35% tandis que le traitement d'adsorption sur l'apatite synthétisée a réduit l'indice de phénol de 30% et la DCO de 38%.

Les expériences d'adsorption du phénol sur le composite de l'apatite et d'alginate de sodium AS/AP ont confirmé que la réaction d'adsorption des ions phénol sur l'adsorbant dépendait fortement du pH, de la dose d'adsorbant, de la concentration initiale de phénol, avec une capacité d'adsorption maximale de 244 mg / g d'apatite à 25 °C et un pH égal à 6,2. L'isotherme d'adsorption indique une meilleure adéquation avec le modèle de Freundlich et les études cinétiques ont démontré que les données d'adsorption étaient corrélées avec un modèle de pseudo-second ordre. Enfin, les résultats de la régénération du phénol montrent que le phénol adsorbé reste presque instable et peut être désorbé en utilisant uniquement de l'eau distillée. Les études cinétiques ont démontré que les données de désorption étaient corrélées avec un modèle de pseudo-second ordre et modèle de diffusin dans les pores. Après six cycles de processus d'adsorption-désorption, l'adsorbant a conservé sa capacité d'adsorption élevée qui diminue au septième cycle, à 60 mg / g, en raison de la saturation non réversible des sites d'adsorption et une dégradation de la qualité des billes suite à un gonflement par l'eau.

Les analyses des résultats trouvés montrent que les margines sont très chargés en polyphénols (2.204 g eq acide gallique /L) et en matière organique (DCO = 137,5 g d'O₂/L), ce qui montre le degré de pollution des margines. Cet effluent a également un pH acide dû à la présence d'acides organiques (acides phénoliques, acides gras). La conductivité électrique des margines égale à 12,5 mS/cm est due à

CONCLUSION GENERALE

la présence de sels minéraux naturels et les sels utilisés pour conserver les olives jusqu'au broyage comme Na^+ , Cl^- et Ca^{2+} La technique de HPLC a permis d'identifier les types de polyphénols existées dans les margines brut, en effet, la fraction phénolique après son extraction à partir des margines brut avec un solvant d'acétate d'éthyle a été analysé par Chromatographe HPLC. L'Hydroxytyrosol et le Tyrosol sont les polyphénols les plus majoritaires avec plus de 95%.

Les études ont montré que l'adsorbant synthétisé AS/Ap peut être utilisé comme matériau adsorbant efficace dans un système dynamique pour éliminer les composés phénoliques des margines, peut retenir les composés phénoliques de 60% et dégrader la demande chimique en oxygène (DCO) de 64%. Pour le deuxième cycle d'adsorption-désorption, l'adsorbant a perdu légèrement sa capacité d'adsorption, le pourcentage de dégradation des matières organiques a été diminué, en effet la valeur de DCO passe de 64% à 45% et la valeur de dégradation des composés phénoliques passe de 60% à 50%, ce ci dû à la saturation partielle des sites d'adsorption. Les résultats de l'adsorption des composés phénoliques sur l'adsorbant ont également été vérifiés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), microscopie électronique à balayage (SEM) et le technique d'infrarouge.

REFERENCES

REFERENCES

REFERENCES

Abu Al-Rub, F.A., El-Naas, M.H., Benyahia, F. and Ashour. I., 2004. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Journal of Process Biochemistry*, 39 (11), 1767-1773.

Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S. and Mandi, L., 2009a. Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 117-125.

Achak, M., Ouazzani, N., Mandi, L., 2009.b Treatment of modern olive mill effluent by infiltration-percolation on a sand filter, *Journal of Water Science & Technology*, 22, 421-433.

Achak, M., 2010. Essais de traitement des rejets liquides issus d'une huilerie d'olive moderne (margines) par differents procedes : coagulation-floculation, adsorption, infiltration-percolation, phyto-epuration. Thèse de doctorat, université cadi ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech

Aksu, Z., Egretli, G. and Kutsal. T., 1998. A comparative study of copper(II) biosorption on Caalginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column. *Journal of Process Biochemistry*, 33 (4), 393-400.

Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Gavin, M.W., Stephen, J., Allen-Mohammad, N.M., Ahmad and Khraisheh, M., 2013. Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto datepits/tea-waste biomaterials Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials, *journal of environmental management*, 114, 190-201.

Al-Khalid, T and El-Naas, M.H., 2012. Aerobic Biodegradation of Phenols: A Comprehensive Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 1631-1690.

Allouche A., Fki I. and Sayadi S. 2004. Toward a high yield recovery of antioxidants and purified hydroxytyrosol from olive mill wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 267-273.

REFERENCES

Alzaydien, A.S. and Manasreh., W., 2009. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto activated phosphate rock, *International Journal of Physical Sciences*, 4, 172-181.

Amici, A., Verna, M. and Martillotti, F., 1991. Olive by-products in animal feeding: improvement and utilization. Zaragoza : CIHEAM Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens, 16, 149-152.

Arrêté n° 13.2942 du 7 Octobre 2013 portant fixation des Valeurs Limites Générales de rejet.

Arrêté n°2944-13 du 7 Octobre 2013 portant fixation des Coefficients spécifiques de pollution des activités industrielles).

Arutchelvan, V., Kanakasabai, S., Nagarajan, S., and Muralikrishnan, V., 2005. Isolation and identification of novel high strength phenol degrading bacterial strains from phenol-formaldehyde resin manufacturing industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, B127, 238–243.

Aziz, F., El Achaby, M., Lissaneddine, A., Aziz, KH., Ouazzani, N., Mamouni, R. and Mandi, L., 2019. Composites with alginate beads: A novel design of nano-adsorbents impregnation for large-scale continuous flow wastewater treatment pilots. *Saudi Journal of Biological Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.11.019>

Bachoua, H., Nasri, H., Debbabi, M. and Badraoui, B., 2014. Using Tunisian Phosphate Rock and Her Converted Hydroxyapatite for Lead Removal from Aqueous Solution. *Int. Journal of Engineering Research and Applications*. 4, 171-178.

Bahdod, A., El Asri, S., Saoiabi, A., Coradin, T. and Laghzizil, A., 2009. Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface Properties, *water r e s e a r c h*, 4 3, 3 1 3 – 3 1 8.

Balaska, A., 2015. Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba. Faculté des Sciences de l'Ingénierat.

REFERENCES

Bailliez, S., Nzihou, A., Beche, E. and Flamant, G., 2004. Removal of lead (Pb) by Hydroxyapatite sorbent. *Journal of Process Safety and Environmental Protection*, 82, 175–180.

Barrera-Díaz, C., López Meza, M.I., Fall, C., Bilyeu, B. and Cruz-Olivares, J., 2015. Lead(II) adsorption using allspice-alginate gel biocomposite beads. *Sustain. Journal of Environmental Research.*, 25(2), 83-92.

Barrios-Martinez, A., Barbot, Marrot, B., Moulin, P and Roche, N., 2006. Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science* 281(1-2), 288-296.

Barroug, A., 1989. Propriétés de surface des apatites et adsorption de protéines. Thèse d'Etat, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve.

Bauer, M. and Klee, W. E. 1993. The monoclinic-hexagonal phase transition in chlorapatite, *European Journal of Mineralogy.*, 5, 07.

Baulig, A. and Pichard, A., 2008. Seuils de Toxicité aigüe : Phénol, Rapport d'étude N°06DR058.

Bée, A., Dalbot, D., Abramson, S. and Dupuis, V., 2011. Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*, 362(2), 486-92.

Belaqziz, M., 2010 ; Etude des composantes de la toxicité des effluents liquides des huileries d'olive et valorisation de leur potentiel fertilisant. Thèse de doctorat, université cadi ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech

Benaddi, R., El harfi, Kh., Aziz, F., Berrekhis, F., and Ouazzani, N. 2020. Removal of Phenolic Compounds from Synthetic Solution and Oil Mill Waste Water by Adsorption onto Nanoparticles Synthesized from Phosphate Rock, *Journal of Surface Science and Technology*.36, 39–51.

Ben Sassi, A., 2007, Traitement et valorisation des rejets liquides issues des unités de trituration des huiles d'olives (margines) par les levures. Thèse de doctorat, université cadi ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech

REFERENCES

Boukhoubza, F. 2010. Impact, detoxication et valorisation des effluents d'huileries de la region de marrakech. Thèse de doctorat, université cadi ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech

Bouyarmane, H., El Asri, S., Rami, A., Roux, C., Mahly, MA, Saoiabi, A., Coradin, T. and Laghzizil, A., 2010. Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatite as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 736–741.

Bouyarmane, H., Saoiabi, S., Laghzizil, A., Saoiabi, A., Rami, A. and El Karbane, M., 2014. Natural phosphate and its derivative porous hydroxyapatite for the removal of toxic organic chemicals, *Journal Desalination and Water Treatment* , 52, 37-39.

Briggs, N. D., Naeser, C. W. and McCulloh, T. H. 1981, Thermal history of sedimentary basin by fission track dating, *journal of Nuclear Tracks*, 5, 235.

Bruce, W., Meek, M.E. and Newhook, R., 2000. Environnement et Santé Canada, Liste des substances d'intérêt prioritaire, Rapport d'évaluation pour le phénol, N°Cat En40-215/45F, ISBN 0-662-84220-0.

Brunauer, S., Emmett, P H. and Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.

Busc, G. Berardinelli, S. Resini, C. and Arrighi, L., 2008. Technologies for the Removal of Phenol From Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 265-288.

Cataldo, S., Cavallaro, G., Gianguzza, A., Lazzara, G., Pettignano, A., Piazzese, D. and Villaescusa, I., 2013. Kinetic and equilibrium study for cadmium and copper removal from aqueous solutions by sorption onto mixed alginate/pectin gel beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1252–1260.

Celalettin, O., Hayrunnisa, T., Serkan, S. and Erkan, K., 2010. Pretreatment of Olive Oil Mill Wastewater by Two Different Applications of Fenton Oxidation Processes. *Journal of Clean – Soil, Air, Water*, 38, 1152–1158.

REFERENCES

Chan, L.W., Lee, H.Y. and Heng, P.W.S. 2002. Production of alginate microspheres by internal gelation using an emulsification method, *International Journal of Pharmaceutics*, 242(1-2):259-62.

Chatain, V., 2004. Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère, Thèse de doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Lyon, France.

Chemikaliengesetz, A., 2002. Risk Assessment, Phénol, CAS-N°108-95-2, EINECS-N°203-632-7, Dortmund, Allemagne.

Chen, J., Tendeyong, F., et Yiacoumi, S., 1997. Equilibrium and kinetic studies of copper ion uptake by calcium alginate. *Environmental Science and Technology*, 31 (5), 1433- 1439.

Choi, J.W., Yang, K.S., Kim, D.J. and Lee, C.E., 2009. Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. *Journal of Current Applied Physics*, 9 (3), 694-697.

Cote, G., 1998. Extraction liquide-liquide. *Techniques de l'Ingénieurs* : J 2760.

Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Journal of Progress in Polymer Science*, 30 (1), 38-70.

Dabhade, M. A., Saidutta, M.B. and Murthy, D.V.R., 2009. Adsorption of Phenol on Granular Activated Carbon from Nutrient Medium:Equilibrium and kinetic Study. *International Journal of Environmental Research*, 32, 557-568.

Dabrowski, A. and Tertykh, V. A., 1996. Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. *Journal of Studies in Surface Science and Catalysis*, 99, 304-318.

Dabrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z. and Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compound by activated carbon-a critical review, *Journal of Chemosphere*, 58(8), 1049-1070.

REFERENCES

De, G., Giusy, L., Mariangela, G. and Michele, N., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Journal of Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40.

Duarte, K.R., Freitas, A.C., Pereira, R., Pinheiro, J.C., Gonçalves, F., Azaari, H., El Azzouzi, M., Zrineh, A., Zaydoun, S., Duarte, A.C. and Rocha-Santos, T.A.P., 2012. Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Silica–Alginate–Fungi Biocomposites. *Journal of Water Air Soil Pollut.*, 223, 4307–4318.

El Alami, B. 2000. Contribution à l'étude de l'activité anti-oxydante de la fraction phénolique des margines. Mémoire de 3ème cycle, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat, Maroc. 93 p.

El Asri, S., Laghzizil, A. Saoiabi, A. Alaoui, A., El Abassi, K. R. M'hamdi, R. and Coradin, T., 2009. A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 350, 73-78.

EL ASRI, S., 2009. Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales. Thèse de doctorat, Université Mohammed v – Agdal, Faculté Des Sciences-RABAT.

Elboughdiri, N., Jamoussi, B., Hannachi, A., Romdhane, M. and Abderraba, A., 2007. Séparation des composés phénoliques de la margine. *Déchets sciences et techniques*, 47, 17-23.

El Gaidoumi, A., 2017. Étude de l'élimination du phénol en milieu aqueux par procédés d'adsorption et oxydation catalytique. Thèse de doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès.

El Gaidoumi, A., benabdallah, A.CH., lahrichi, A. and kherbeche, A., 2015. Adsorption of phenol in aqueous medium by a raw and treated Moroccan pyrophyllite. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, 2247-2259.

El Ghadraoui, A., Ouazzani, N., Ahmali, A., El Hakim, E.T., Aziz, F., Hejjaj, A., Del Bubba, M. and Mandia, L., 2020. Treatment of olive mill and municipal

REFERENCES

wastewater mixture by pilot scale 2 vertical flow constructed wetland. *Desalination and Water Treatment*, 1-41.

El hajjouji, H., 2007. Evolution des caractéristiques physico chimiques, spectroscopiques et écotoxicologiques des effluents d'huileries d'olive au cours de traitements biologique et chimique. Thèse de doctorat, université cadi ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech.

Elliott, J.C., Wilson, R.M. and Dowker, S.E.P., 2002. Apatite Structures, *International Centre for Diffraction*, 45, 172-181.

ELY, A., 2010. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse de doctorat, Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques, Ecole doctorale Gay Lussac.

Ep Bekda, I.H., 2014. Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-Like (H_2O_2/Cu). Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Faculté des Sciences

ERRASSIFI, F., 2011. MECANISMES D'ADSORPTION DU RISEDONATE PAR DES PHOSPHATES DE CALCIUM BIOLOGIQUES : APPLICATIONS AUX BIOMATERIAUX. Thèse de doctorat, université cadi ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech

Escudero, C., Fiol, N., IVillaescusa, I. and Bollinger, J.C., 2017. Effect of chromium speciation on its sorption mechanism onto grape stalks entrapped into alginate beads. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1293-S1302.

Etude d'élaboration du Plan national de lutte contre la pollution hydrique issue de l'industrie de trituration des olives(PNLPH). Marché N°22/2018/DRPE

Etude d'Inventaire Exhaustif des Unités Industrielles dans la zone d'action de l'ABHT. 2014 (IUI), réalisé par l'ABHT.

Etude d'inventaire du degré de pollution des ressources en eau dans la zone d'action de l'ABHT. 2015(IDPRE), réalisé par l'ABHT.

REFERENCES

Etude du Plan Directeur d'Aménagement Intègre des Ressources en Eau des bassins du Tensift, ksob et Igouzoulen. 2010 (PDAIRE), réalisé par l'ABHT.

Etude du schéma directeur de traitement des margines dans la zone d'action de l'ABHT. 2009(SDGM, 2009), réalisé par l'ABHT.

Fakharedine, N., 2010. Traitement des effluents liquides d'huileries d'olive par voie aérobie : Approche physico-chimique, microbiologique et spectroscopique. Thèse de doctorat, université cadi ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech.

Farhod, Kh. and El jibouri, Ch., 2013. Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater using Commercial Powdered Activated Carbon. Digital Proceeding of THE ICOEST'2013, Cappadocia Nevsehir, Turkey, June 18 – 21.

Fontes, G.C. Calado, V.M.A. Rossi, A.M and da Rocha-Leão, M.H.M. 2013. Characterization of Antibiotic-Loaded Alginate-Osa Starch Microbeads Produced by Iontropic Pregelation. Journal of biomedicine and biotechnology, 1-11.

Freundlich, H., 1926. Colloid and Capillary Chemistry, Metbeun and Co., London

Fundueanu, G., Esposito, E., Mihai, D., Carpov, A., Desbrieres, J., Rinaudo, M. and Nastruzzi, C., 1998. Preparation and characterization of Ca-alginate microspheres by a new emulsification method. International Journal of Pharmaceutics. 170, 11-21.

Fundueanu, G., Nastruzzi, C., Carpov, A., Desbrieres, J. and Rinaudo, M., 1999. Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. Journal of Biomaterials, 20(15), 1427- 1435.

Ghannoum Obeid, L., 2014. Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie.

Gholamzadeh, N., Peyravi, M. and Jahanshahi, M., 2016. Study on Olive Oil Wastewater Treatment: Nanotechnology Impact. Journal of Water and Environmental Nanotechnology, 1(2), 145-161.

REFERENCES

Gianfreda, L., Sannino, F., Rao, M.A. and Bollag, J.M., 2003. Oxidative Transformation of Phenols in Aqueous Mixtures, *Journal of Water Research*, 37, 3205-3215.

Giles, C., H., Macewan, T., H., Nakhwa, S., N. and Smith, D., 1960. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids 786, 3973-3993.

Girish, C.R. and Ramachandra. V, 2012. Adsorption of phenol from wastewater using locally available adsorbents. *Journal of Environmental Research and Development* 6, 763 – 772.

Grunenwald, A., 2014. Etude de l'interaction entre ADN et apatites analogues au minéral osseux et dentaire – Implications pour la préservation de l'ADN ancien, son extraction, son analyse. Thèse de doctorat, l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Hanafi, F., Sadif, N., Assobhei, O. and Mountadar, M., 2009. Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 22(4), 473-485.

Hanifi, S., 2009. Les margine : Etude de la diversité du produit de l'industrie oléicole et conduite d'essais de valorisation agronomique. Thèse de doctorat, université cad iyyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech.

Haroon, H., Hussain Gardazi, S.M., Butt, T.A., Pervez, A., Mahmood, Q. and Bilal, M., 2017. Novel lignocellulosic wastes for comparative adsorption of Cr(VI): equilibrium kinetics and thermodynamic studies. *Polish Journal of Chemical Technology*, 19(2), 6-15.

Haug, A. and Smidsrod, O., 1965. The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions II- comparision of different metal ions, *Journal of acta chemica Scandinavia*, 19, 341.

REFERENCES

Honda, T., Takagi, M., Uchida, N., Saito, K. and Uematsu, K. 1990. Post-composition Control of Hydroxyapatite in an Aqueous Medium, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1, 114.

Horn, C. Roy, K. Frank, and P. Just, T., 1998. Shock-tube Study on the High-temperature Pyrolysis of Phenol, *Journal of Symposium (International) on Combustion*, 27, 321-328.

Hou, X., Wang, X., Gao, B. and Yang, J., 2008. Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 72, 248-254.

Hui, Q., Lu, L., Bing-cai, P., Qing-jian, Z., Wei-ming, Z. and Quan-xing, Z., 2009. review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 10, 716-724.

Ibrahim, N.A., Hashem, A. and Abou-Shosha, M.H., 1997. Amination of wood sawdust for removing anionic dyes from aqueous solutions. *Journal of Plastics Technology and Engineering*, 36(6), 963-971.

Imran, A., Mohd, A. and Tabrez, A., 2012 .Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater *Journal of Environmental Management*, 113, 170-183.

JAOUAD, Y., 2016. Traitement des effluents d'huilerie par bioréacteur à membrane et par boues Activées. Extraction des polyphénols par biosorption. Thèse de doctorat, université cadi ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech

Jarboui, R., Sellami, F., Kharroubi, A., Gharsallah, N. and Ammar, E., 2008. Olive mill wastewater stabilization in open-air ponds: Impact on clay-sandy soil. *Journal of Bioresource Technology*, 99, 7699-7708.

Jedid, M., Ouassini, A., El Ouahaby, M. and Mghafri, H., 2016. Valorisation of Natural Mineral Substances (NMS) at Adsorption Techniques : Case of Olive Oil Mill Waste waters. *Journal of Materials and Environmental Science*. 7 (2), 488-496

REFERENCES

Jia, Q. and Lua, A. C. 2008, Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(2), 175-179.

Jung A., Bisaz, S. and Fleisch, H., 1973. The binding of pyrophosphate and two diphosphonates by hydroxyapatite crystals, *Journal of Calcified Tissue Research.*, 11(4), 269-280.

Khenniche, L. and Benissad-Aissani, F., 2010. Adsorptive removal of phenol by coffee residue activated carbon and commercial activated carbon: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, 4677–4686.

Khazaali, F., Kargari, A, and Rokhsaran, M. 2014. Application of low-pressure reverse osmosis for effective recovery of Bisphenol A from aqueous wastes. *Journal of Desalination and Water Treatment*, 52(40 – 42) ,7543 – 7551.

Kuosa, M., Kallas, J. and Häkkinen, A., 2015. Ozonation of p-nitrophenol at different pH values of water and the influence of radicals at acidic conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 325 – 32.

Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Planes of Glass Mica and Platinum". *Journal of the American Chemical Society*, 40, 13-61.

Lazaridis, N.K. and Charalambous. C., 2005, Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads. *Journal of Water Research*, 39 (18), 4385-4396.

Lezehari, M., Basly, J.P., Baudu, M. and Bouras, O., 2010. Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366, 88-94.

Li, Z., Jianxun, H., Hong, Z. and Xueping, L., 2012. Study of phenol removal using fluidized-bed Fenton process. *Journal of Chemical engineering research and design*, 90, 377–382.

REFERENCES

Lidija, J., 2015. Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. *Journal of Food Chemistry*, 175, 556–567.

Lika, K., and Papadakis, I. A. 2009. Modeling the biodegradation of phenolic compound by microalgae. *Journal of Sea Research*. 62, 135–146.

Lin, K., Pan, J., Chen, Y., Cheng, R. and Xu, X., 2009. Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. *Journal of Hazardous Materials* 161, 231-240.

Loh, CH., Zhang, Y., Goh, S., Wang, R. and Fane, AG. 2016. Composite hollow fiber membranes with different poly (dimethylsiloxane) intrusions into substrate for phenol removal via extractive membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 500, 236 – 44.

Loi n° 12-03 relative aux études d'impact sur l'environnement

López-Ramón, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C. and Carrasco-Marín, F. 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 37(8), 1215-1221.

Macheix, J.J., Fleuriet, A. and Billot, J., 1990. *J. Fruit Phenolics*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 101–126.

Margarita, L.C., Eduardo, S.R., Refugio, B., García, R., Felipe deJesús, C.C., María Teresa, G.G., MónicaMaría, A.R. and Nancy Elizabeth, D.G., 2014. Adsorption and desorption of phenol onto barley husk-activated carbon in an airlift reactor, *Journal of Desalination and Water Treatment*, 1, 1-16.

Martill, D. M., 1994. La fossilisation instantanée, *La Recherche*, 25, p 996.

Mellouli, H.J., van Wesemael, B., Poesen, J. and Hartmann, R., 2000. Evaporation losses from bare soils as influenced by cultivation techniques in semi-arid regions. *Journal of Agricultural Water Management*, 42(3), 355–369

Mgaidi, A. and Mokni, H., 2018. Mathematical modeling of the dissolution of phosphate rock into various acidic medium. *Journal of Hydrometallurgy*, 182, 27,31.

REFERENCES

Mihoc, G., Ianoş, R. and Păcurariu, C., 2014. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions by magnetic nanopowder. *Journal of Water Science & Technology*. 69(2), 385-91.

Mouflih, M., Aklila, A. and Sebtib, S., 2005. Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, *Journal of Hazardous Materials* 119, 183–188

Mohammadi, S., Kargari, A., Sanaeepur, H., Abbassian, K., Najafi, A. and Mofarrah, E. 2015. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Journal of Desalination and Water Treatment*, 53, 2215 – 34.

Molle, P., 2003. Filtres plantes de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore, Thèse de doctorat, l'université de Montpellier II, France.

Mortier, M. Vansina, P. and Gielens, B., 2004. Check-list : Phénol, SPF emploi, Travail et Concertation Sociale, Direction générale Contrôle du Bien-être au Travail, Division du contrôle des risques chimiques, Réf CRC/CL/0011-F, Version 1.0.

Moursalou, K., Adamou, Z., Gado, T., Mohamed El., Ibrahim N., Mohamed, H. and Mohamed, S., 2010. Etude de la dissolution des phosphates de Hahotoé-Kpogamé (Togo) par les acides humiques naturels. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 30, 41 – 47.

Murray, F. H., Brown, J. R., Fyfe, W. S. and Kronberg B. I., 1983. Immobilization of U-Th-Ra in mine wastes by phosphate mineralization, *Can. Miner.*, 21, p 607.

Nassar, N.N., Arar, A.L., Marei, N.N., Abu Ghanim, M.M., Dwekat, S.M. and Sawalha. H.S., 2014. Treatment of olive mill based wastewater by means of magneticnanoparticles: Decolourization, dephenolization and COD removal. *Journal of Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1–2, 14–23

Nastaj, J., Przewłocka, A. and Rajkowska-Myśliwiec, M., 2016. Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium alginate beads: equilibrium, kinetic and mechanism studel asriies. *Polish Journal of Chemical Technology*, 18(3), 81-87.

REFERENCES

Neffa, M., 2014, Valorisation des Effluents d'Huileries d'Olive : Extraction et Caractérisation de Molécules Naturelles d'Intérêts Biologique. Thèse de doctorat, université cadi ayyad, Faculte des Sciences ET Techniques, Marrakech

N'Riagu, J.O. and Moore, P.B., Phosphate minerals, Springer Verlag, Heidelberg (1984).

Olga, S., Vincenzo V., Christophe D., Wanda N. and Vincenzo, V., 2018. Removal of phenol in aqueous media by N-doped TiO₂ based photocatalytic Aerogels. *Journal of Materials Science in Semiconductor Processing*, 80, 104–110.

Olivier, Ch., Marie, D. and Catherine, P., 2009. Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation, *Desalination*, 249, 865–869.

Ouabou, E., Anouar, A. and Hilali, S., 2014a. Élimination des polluants organiques dans la margine d'huile d'olive par filtration sur colonne d'argile et sciure de bois d'eucalyptus. *Journal of Applied Biosciences*, 75, 6232– 6238.

Ouabou, E., Anouar, A. and Hilali, S., 2014b. Traitement de la margine brute d'huile d'olive par distillation suivi de neutralisation par chaux. *Journal of Applied Biosciences*, 79, 6867 – 6872

Oumani, A., Mandi, L., Berrekhis, F. and Ouazzani, N., 2019. Removal of Cr³⁺ from tanning effluents by adsorption onto phosphate mine waste: Key parameters and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 378, 120718

Ozkaya, B., 2006. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials B129*, 158–163.

Özgür, A., Ferhan, Ç., 2007. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 769–777.

Park, H.G. and Chae, M.Y., 2004. Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79, 1080-1083.

REFERENCES

Paul, S., Bera, D., Chattopadhyay, P. and Ray, L., 2006. Biosorption of Pb(II) by *Bacillus cereus* M116 immobilized in calcium alginate gel. *Journal for Hazardous Substance Research*, 6, 2-13.

Perrich, J. R. 1981. Activated carbon adsorption for wastewater treatment. Livre, Boca Raton-Florida, (CRC press).

Pichard, A., 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Phénol, INERIS, INERIS-DRC-01-25590-01DR021, N°2-1.

Ranalli, A. 1991. L'effluent des huileries d'olive: proposition en vue de son utilisation et de son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. Ière Partie: *Olivae* 37, 30–39.

Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D. and Thomas, P., 2002. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials* 23, 1065–1072.

Rehm, B.H.A. and Valla, S., 1997. Bacterial alginates: biosynthesis and applications, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48(3), 281-288.

Rocher, V., Siaugue, J.M., Cabuil, V. and Bee, A., 2008. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Journal of Water Research*, 42 (4-5), 1290-1298.

Rocher, V. 2008. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat, Université pierre et marie curie

Rodrigues, J.R. and Lagoa, R., 2007. Evaluation of Dry Protonated Calcium Alginate Beads for Biosorption Applications and Studies of Lead Uptake, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 143 (2), 115 -128.

Rolando, M.A. and Malherbe, R. 2007. Adsorption and diffusion in nanoporous materials», Edition CRC Press, Taylor et Francis Groupe.

Ruthven, G.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley and Sons, New York, 1984.

REFERENCES

Sadif, N., Mountadar, M. and Hanafi, F., 2008. Traitement des margines par électrocoagulation Déchets - Revue Francophone d'Écologie Industrielle - N° 50 - 2e Trimestre 2008 - Reproduction Interdite

SALHAMEN, F., 2012. Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium: conditions, quantifications et mécanismes. Thèse de doctorat, Université Mohammed v – Agdal, Faculté Des Sciences-RABAT.

Sainte-Claire Deville, Caron (1886) Ann. Chim. Phys., 3ème série, t LXVIII, p 443.

Saoiabi, S., Gouza, A., Bouyarmane, H., Laghzizil, A. and Saoiabi. A., 2016. Organophosphonate-modified Hydroxyapatites for Zn(II) And Pb(II) Adsorption in relation of their structure and surface properties. Journal of Environmental Chemical Engineering 4(1), 428–433.

Sarah Diallo, G., Manel, O., Jean-Marc, K., Souhir, B. and Costentin, G., 2014. Discrimination of infrared fingerprints of bulk and surface POH and OH of hydroxyapatites. Catalysis Today 226, 81–88

Sarah Diallo, G., 2012. Hydroxyapatites, UN système basique atypique modulable par la synthèse: vers l'identification des sites actifs. Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sayadi, S. and Ellouz, R. 1993. Screening of white rot fungi for the treatment of olive mill waste-waters. J. Chem. Technol. Biotech. 57, 141-147.

Sayadi, S. and Ellouz, R. 1995. Roles of lignin peroxidase and manganese peroxidase from Phanerochaete chrysosporium in the decolorization of olive mill wastewaters. Appl. Environ. Microbiol. 61, 1098-1103.

Sayadi, S., Allouche, N., Jaoua, M. and Aloui, F. 2000. Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater. biotreatment. Process Biochemistry, 35, 725-735.

Sebti, S., Zahouily, M. and Lazrek, H.B., 2006. Les phosphates : nouvelle famille de catalyseurs très performants. Covaphos II, 4, 19-21.

REFERENCES

Seetharam, G.B. and Saville, B.A., 2003. Degradation of Phenol using Tyrosinase Immobilized on Siliceous Supports, *Water Res*, 37, 436-440.

Sellaoui, L., Kehili, M., Claudio Lima, E., Thue, P.S., Bonilla-Petriciolet, A., Ben Lamine, A., Dotto, G.L. and Erto, A., 2019. Adsorption of phenol on microwave-assisted activated carbons: Modelling and interpretation, *Journal of Molecular Liquids*, 274, 309, 314.

Serp, D., Cantana, E., Heinzen, C., Von Stockar, U. and Marison, I.W., 2000. Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization, *Biotechnology and Bioengineering*, 70(1), 41-53.

Sharpe J.R., Sammons R.L. and Marquis P.M., 1997. Effect of pH on protein adsorption to hydroxyapatite and tricalcium phosphate ceramics", *Journal of Biomaterials*, 18(6), 471-476.

Shawabkeh, R. and Abu-Nameh, E., 2007. Absorption of phenol and methylene blue by activated carbon from pecan shells, *Colloid Journal*. 69, 355–359.

Shi, P., He, P., Teh, T. K. H., Morsi, Y. S. and Goh, J. C., 2010. Parametric analysis of shape changes of alginate beads, *Journal of Powder Technology*, 210(1), 60-66.

Singh, B., Sharma, D.K., Kumar, R. and Gupta, A., 2009. Controlled release of the fungicide thiram from starch-alginate-clay based formulation. *Journal of Applied Clay Science*, 45 (12), 76-82.

SLASLI, M.A., 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: approches théorique et expérimentale», Thèse de doctorat, l'université de Neuchâtel.

Sunil, J.K., Ravi, W.T., Suhas, V.P. and Mukesh, B.S. 2013. Adsorption of Phenol from Wastewater in Fluidized Bed Using Coconut Shell Activated Carbon. *Journal of Procedia Engineering*, 51, 300 – 307.

REFERENCES

Suwa Y., Banno H., Mizuno M. and Saito H., 1993. Synthesis of Compositionally Regulated Hydroxyapatite from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and H_3PO_4 , *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101(6), p 659.

Talidi, A., 2006. Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de Doctorat, l'université Mohammed V Agdal Rabat, Maroc.

Tian, F., Pan, L, Wu, X. and Wu, F., 1988. The NMR studies of the P2Q5-SiC $>$ 2 sol and gel chemistry, *J. Non-Cryst. Solids*, 104, p 129.

Tooms, J. S., Summerhayes, C. P. and Cronan, D. S., 1969. Geochemistry of marine phosphate and manganese deposits, *Oceanogr. Journal of Oceanography and Marine Biology, An Annual Review*, 7, p 49.

Torrecilla, J.S., 2010. Phenolic Compounds in Olive Oil Mill Wastewater chapter 40. *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*, 357-365

Trombe, J.-C., 1973. Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées et carbonatées, *Ann. Chim.*, t. 8, p 251.

Trombe, J.C. et Montel, G. 1980. Introduction d'ions sulfate dans les tunnels du réseau des apatites phosphocalciques, *Ann. Chim. Fr.*, 14^e série, 5, p 443.

Vazquez, R.A., Maestro, D.R., Graciani, C.E. 1974. Compentes fenolicos de l'aceintuna. II. Poliphenoles del alpechin. *Grasas y Aceites*, 25, 341-345.

Víctor-Ortega, M.D., Ochando-Pulido, J.M. and Martínez-Ferez., A., 2016. Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Separation and Purification Technology*, 160, 136-144.

Villar da Gama, B.M., Elisandra do Nascimento, G.L., Silva Sales, D.C., Rodríguez-Díaz, J.M., Bezerra de Menezes Barbosa, C.M. and Menezes Bezerra Duarte, M.M., 2018. Mono and binary component, adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells, *Journal of Cleaner Production*, 201, 219-228.

Wallaey, R., 1952. Contribution à l'étude des apatites phosphocalciques, *Ann. Chim.*, 12^e série, t. 7, p 53.

REFERENCES

Wang, Y., Tian, Y., Han, B., Zhaw, H. B., Bi, J. N. and Cai, B. L. 2007. Biodegradation of phenol by free and immobilized *Acinetobacter* sp. strain PD12. *Journal of Environmental Sciences*. 19, 222–225.

Waseem, R., Jechan, L., Nadeem, R., Yiwei, L., Ki-Hyun, K., Jianhua, Y., 2019. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 71, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.024>

Wright G., 1969. Contribution à l'étude de l'influence des substitutions cationiques sur les propriétés d'échangeurs d'ions des apatites, Thèse Université Toulouse.

Yaakoubi, A., Chahlaoui, A., Elyachioui, M. and Chaouch, A., 2010. Traitement des margines à pH neutre et en conditions d'aérobie par lamicroflore du sol avant épandage. *Bull. soc. Pharm. bordeaux*, 149, 43-56.

Yaacoubi, H., Zidani, O., Mouflih, M., Gourai, M. and Sebti, S., 2014. Removal of Cadmium from water using Natural phosphate as Adsorbent, *Procedia Engineering*, 83, 386 – 393.

Yaacoubi, H., Songlin, Z. and Mouflih, M., Gourai, M. and Sebti, S., 2015. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of 2-nitrophenol on sedimentary phosphate. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 4, 289-296.

Yahiaoui, N., 2012. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcuim, Hydroxyapatite et charbon actif. Magister soutenue à univiresite Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.

Yang, W.W., Luo, G.S. and Gong, X.C., 2005. Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336. *Journal of Separation and Purification Technology*, 43 (2), 175-182.

Zeboudj, S., LoucifSeiad, M., Namane, A., Hank, D. and Hellal, A., 2014. Elimination du phenol : couplage de l'adsorption sur charbon actif et la biodegradation par *pseudomonasaeruginosa*. *Revue de microbiologie industrielle, sanitaire, et environnementale*. 8(1), 1-15.

REFERENCES

Zghari, B., Benyoucef, F. and Boukir, A., 2018. The environmental impact of olive mill wastewater in oussefrou river : physicochemical characterization and evaluation by gas chromatography coupled with mass spectrometry (gc-ms), *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*

Ziati, M., Khemmari, F., Cherifi, O. and Didouche, F.Y., 2017. removal of polyphenols from olive mill wastewater by adsorption on activated carbon prepared from peach stones. *Revue roumaine de chimie*, 62(11), 865-874.

Annexes

Annexes

Annexe I. Dosage des polyphénols

1. Phénol :

- **Méthode de la spectroscopie d'absorption moléculaire**

Pour le dosage du phénol on a adopté la méthode de la spectroscopie d'absorption moléculaire qui est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à l. En général, entre la concentration d'un analyte absorbant et l'absorbance, il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation de Beer-Lambert :

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C = - \log T$$

Où :

A : Désigne l'absorbance ;

I_0 : Intensité du rayon incident;

I : Intensité du rayon transmis;

ϵ : Le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données (L/mol.cm) ;

l : Longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la cuve ou cellule en Cm) ;

C: La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L) ;

T : Transmittance.

- **Courbe d'étalonnage du phénol**

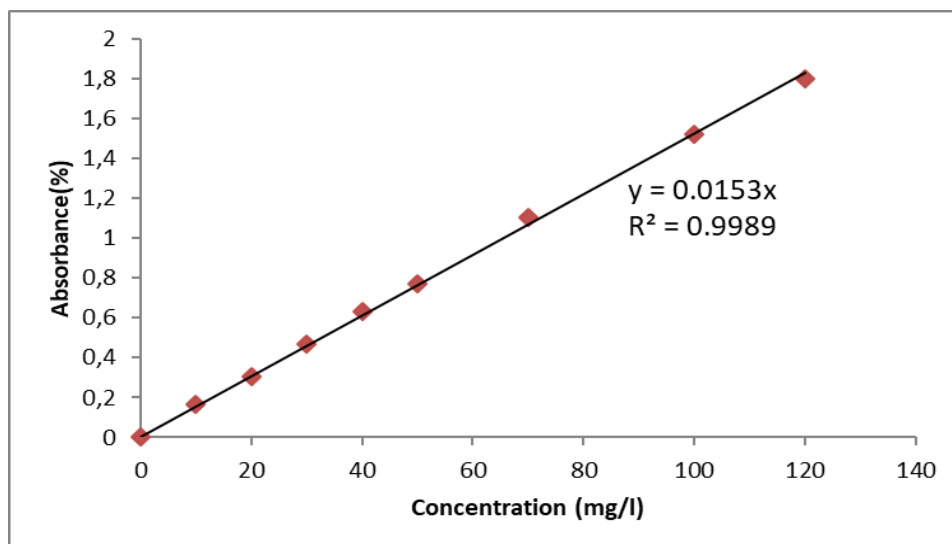


Figure 1 : Courbe d'étalonnage du phénol

- **Méthodes de dosage**

Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV Visible mono-faisceau. Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'adsorption du phénol. λ_{\max} est déterminée après balayage des longueurs d'onde comprises entre 100 et 800 nm sur un échantillon de solution de phénol à différentes concentrations. La longueur d'onde maximale trouvée est 270nm.

2. Indice du phénol

- **PROCÉDURE ANALYTIQUE**

- Pré traitement des échantillons

A l'aide d'un cylindre gradué, 500 ml d'échantillon a été prélevé et transvidé dans un bécher de 1 L. Le pH de l'échantillon est ajusté à environ $4,0 \pm 0,1$ unités de pH. L'échantillon est agité en quelques minutes sous la hotte ensuite transféré dans le ballon à distillation avec quelques granules anti-soubresauts ainsi qu'une goutte de produit anti moussant. 5 ml de la solution de sulfate de cuivre 10% P/V a été ajouté à l'aide d'une pipette mécanique. Le ballon à distillation est déposé dans le chauffe-

ballon avec les autres composantes sur le ballon. Environ 50 ml d'eau est ajouté dans l'ampoule. On a Distillé l'échantillon jusqu'à la récupération d'environ 450 ml de distillat dans la bouteille de verre. Environ 50 ml d'eau est ajouté dans l'ampoule au ballon de distillation. La distillation est Poursuivre jusqu'à l'obtention d'un volume de distillat de 500 ml dans la bouteille de verre.

➤ Développement de la couleur et extraction

À la bouteille contenant 500 ml de l'échantillon distillé, on a ajouté 10 ml de la solution tampon d'hydroxyde d'ammonium tout en agitant. Le pH de la solution est ajusté à $10,0 \pm 0,1$ à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium 1 M. Tout en agitant la solution, on a ajouté 3,0 ml de la solution d'amino-4 antipyrine. On Continuait l'agitation avec l'ajout de 3,0 ml de la solution de ferricyanure de potassium. (Permettre à la couleur de se développer pendant trois minutes).

Dans une ampoule à décantation on a mis l'échantillon et on a ajouté 25 ml de chloroforme à l'aide d'un distributeur de liquide. Ce distributeur de liquide est dédié et le volume est fixé à 25 ml. Après l'Agitation de l'ampoule et son contenu dix fois, on a séparé les deux phases et on a récupéré la phase organique dans un vial en la passant à travers un filtre contenant du sulfate de sodium anhydre.

CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La mesure de l'absorbance s'effectue à 460,0 nm. On a Mesuré également l'absorbance des étalons d'étalonnage de 0 à 100 $\mu\text{g/l}$, Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/l}$ phénol. La concentration en composés phénoliques sera de :

$$C_{final} \left(\frac{\mu\text{g}}{L} \text{ phénol} \right) = C_{lue} \left(\frac{\mu\text{g}}{L} \text{ phénol} \right) * \frac{V_{final} (mL)}{V_{prélevé}(mL)}$$

C_{lue} = concentration de l'échantillon calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

$V_{prélevé}$ = volume d'échantillon prélevé.

V_{final} = volume final recueilli (habituellement, ce volume est de 500 ml).

3. Extraction et dosage des polyphénols

L'extraction de la fraction phénolique a été réalisée suivant la méthode décrite par MACHEIX et al., 1990. Après trois centrifugations (5000 tr/min) successives des margines, elles ont été acidifiées avec de l'acide métaphosphorique (20%-V/5V) afin d'empêcher l'oxydation des composés phénoliques. Un volume égal de sulfate d'ammonium (40%-V/V) a été ajouté pour augmenter la force ionique du milieu. Le mélange a subi par la suite une délipidation par l'éther de pétrole trois fois à volume égal (V/V). L'extraction des composés phénoliques a été faite par l'acétate d'éthyle pur (3V). Après évaporation de la phase phénolique, le résidu a été repris dans le méthanol

Analyse quantitative : le dosage des polyphénols est réalisé en utilisant le réactif de FOLINCIOALTEU (VASQUEZ et al., 1974). 200 ul d'extrait sont mélangés à 250 ul du réactif de Folin et 1.5 ml d'eau distillée. Après 3 min d'incubation, 0.5 ml de bicarbonates de sodium 20% (PV) est additionné au mélange. Le tout est placé dans un bain-marie pendant 20 min à 40°C. L'absorbance de la solution est mesurée par la suite au spectrophotomètre à 760 nm. La concentration des polyphénols dans les extraits est obtenu à l'aide d'une gamme étalon à base de l'acide gallique préparée à 20mg/100ml de méthanol.

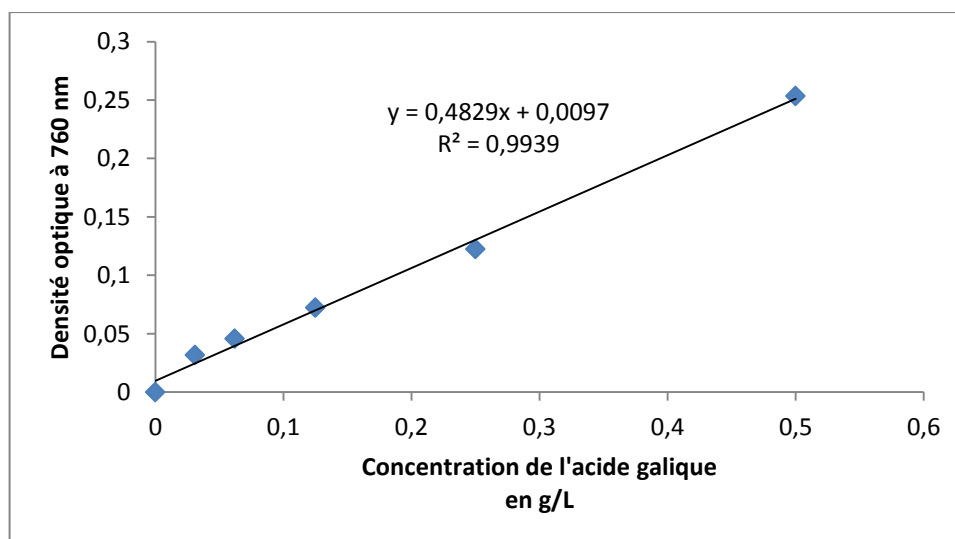


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique (Concentration comprise entre 0 et 0.5 g/L) par la méthode de Folin-Ciocalteu.

Annexe II. Mesure des paramètres physico-chimiques et biologiques

1. pH

Le pH est mesuré dans une suspension d'effluents d'huileries d'olive à température ambiante. Le pH ou concentration en ions hydrogène, indique le taux d'alcalinité ou d'acidité de l'eau. Il est mesuré par un pH mètre.

2. Conductivité électrique

La conductivité électrique est liée étroitement à la concentration des substances dissoutes et à leur nature. Elle est mesurée à l'aide d'un conductivimètre. Les résultats sont donnés à 20°C en mS/cm.

3. Demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est définie comme étant la quantité d'un oxydant spécifique qui réagit avec l'échantillon dans des conditions contrôlées. L'échantillon est oxydé sous reflet dans une solution fortement acide en présence d'un excès du bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). Après digestion, l'excès de $K_2Cr_2O_7$ non réduit est titré par une solution ferreuse de sulfate d'ammonium (APHA, 1992). Les margines sont diluées avec l'eau distillée préalablement pour avoir une meilleure oxydation. Dans des tubes à essais à bouchons et à une prise d'essais de 2 ml de margines diluées, on rajoute 3,5 ml de la solution sulfurique et 1,5 ml de la solution de digestion. On agite jusqu'à dissolution et on porte à ébullition à 150°C pendant 2 heures. Après refroidissement, on effectue une lecture de la D.O à 260 nm. La DCO est exprimée par la formule suivante :

$$DCO \text{ (mg/l)} = 2500 \times D.O \times f$$

f : facteur de dilution

Solution sulfurique : 10,129 g d' Ag_2SO_4 dans 1000 ml d' H_2SO_4

Solution de digestion : 500 ml d'eau distillée + 167 ml de H_2SO_4 + 33,3 g de $HgSO_4$ + 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$. Laisser 1 heure et compléter avec de l'eau distillée à 1000 ml.

Annexe III. Méthodes de caractérisation des adsorbants

Les méthodes de caractérisation utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les surfaces spécifiques de nos adsorbants ont été déterminées par la méthode B.E.T.

1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une des méthodes de caractérisation des plus efficaces pour sonder la structure d'un matériau à l'échelle atomique. Si le

matériau est cristallin, il présente un patron de diffraction contenant des pics bien définis. La position de ces pics est prédite par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Avec :

d : Distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) ;

θ : Angle d'incidence des rayons X ;

n : Ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : Longueur d'onde des rayons X.

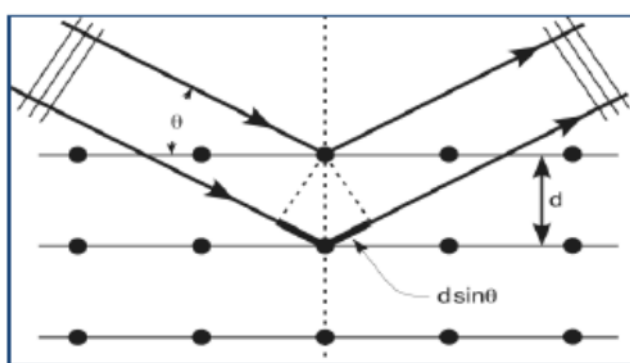


Figure 3 : Schéma représentant le principe de la diffraction

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de marque X Pert Pro Panalytical, en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 5 à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$. L'identification des différentes phases minéralogiques par DRX s'est faite à l'aide d'un logiciel Xpert highscore, en comparant les spectres obtenus avec ceux d'une base de données (fiches ASTM).

2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse qualitative et quantitative, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de caractériser et d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle repose sur l'utilisation d'un interféromètre à division d'amplitude (interféromètre de Michelson) dont le principe est illustré sur la figure 6.

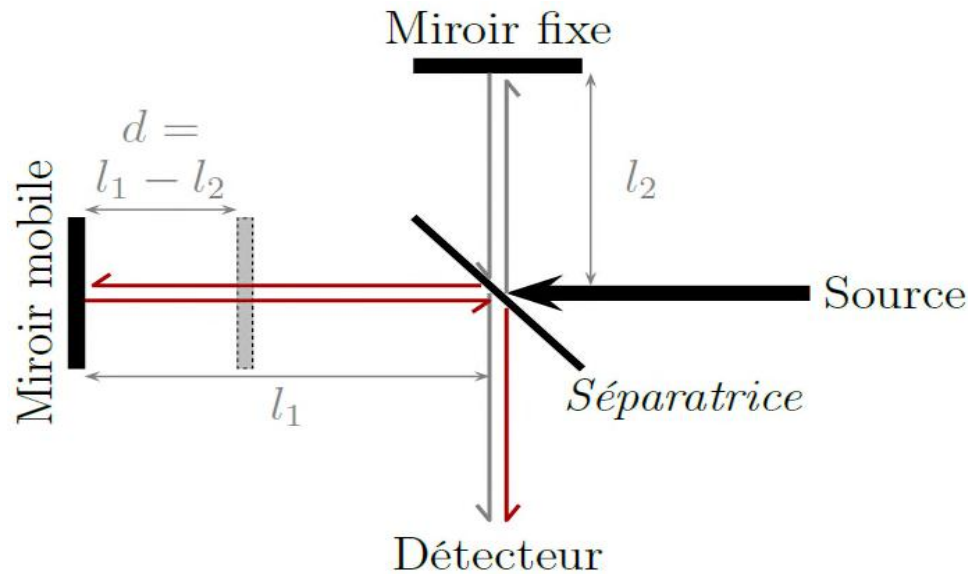


Figure 4 : Principe de l'interféromètre de Michelson

3. pH de Point de Charge Zéro (pHPCZ)

Le pH_{PCZ} ou pH du point de charge zéro ou nulle ne correspond à la valeur de pH pour laquelle dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Protocole expérimental : un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g d'adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{pcz} de l'adsorbant.