

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'HYDRAULIQUE
N° :



DOMAINE : HYDRAULIQUE
FILIERE : HYDRAULIQUE
OPTION : HYDRAULIQUE URBAINE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du di-
plôme de Master Académique

Par: MECHRI Said et MEMOU Abdelghani

Intitulé

**Étude de l'élimination de la pollution résultante
à partir des margines par coagulation/ floculation**

Soutenu devant le jury composé de:

DOUGHA Mostafa	Université de M'sila	Président
TEMIM Djamel	Université de M'sila	Encadreur
GHODBANE Messaoud	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2022 /2023

Résumé :

Le secteur industriel agroalimentaire de production d'huile d'olive génère des quantités importantes des effluents liquides nommés margines parallèlement avec la production essentielle de l'huile d'olive. Ces margines acides et très chargées en matières organiques et en polyphénols, sont rejetées dans le milieu naturel sans aucun traitement préalable et nuisent fortement l'environnement, à savoir la qualité des eaux superficielle et même souterraine, et dégrader la qualité du sol et posent un problème écologique majeur. De ce fait. L'objectif de ce travail est d'étudier expérimentalement la possibilité de traitement des margines par la technique de coagulation-floculation (C-F). On utilise deux coagulants, le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique dans l'élimination de certains paramètres caractéristiques de la margine. Il s'agit également de la turbidité. Différents paramètres ont été pris en considération, à savoir l'effet de la dose du coagulant, le pH et la variation des adjuvants tels que le charbon actif en poudre, un polymère (CHEMIFLOC).

Les résultats obtenus ont bien montré que :

Le sulfate d'aluminium a pu éliminer de (82 %) de la turbidité. Le pH optimal du traitement est de l'ordre entre (5 et 6). En outre, la combinaison du sulfate d'aluminium avec le (CHEMIFLOC) comme adjuvant de coagulation a permis d'obtenir une amélioration remarquable dans les rendements d'élimination qui dépassent les 91,69% pour la turbidité.

Par utilisation du Chlorure ferrique et avec une dose optimale de 200 mg/L de $FeCl_3$, on a obtenu une élimination inférieure à 80% pour la turbidité est de l'ordre de 79.64 %. En outre, la combinaison du Chlorure ferrique avec le (CHEMIFLOC) comme flocculant a permis d'obtenir une amélioration remarquable dans les rendements d'élimination qui de 89.48% pour la turbidité, soit une augmentation d'environ 10 %. On constate que la combinaison du coagulant le chlorure ferrique avec l'adjuvant (CHEMIFLOC) permettre d'améliorer le taux d'élimination de la turbidité. De même. Nous avons remarqué que l'ajout de l'adjuvant (CHEMIFLOC). Ils nous donnent des floccs rigides et qui ont été décantés facilement.

Dans le même contexte, le suivi du pH durant la procédure de coagulation-floculation nous révèle que l'ajout progressif de l'adjuvant (CHEMIFLOC) aux margines diluées 100 fois s'accompagne d'une faible réduction (baissement) de pH (de 3,44 à 3,1).

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

Abstract :

The agri-food industrial sector of olive oil production, in addition to the essential production of olive oil, generates significant quantities of liquid effluents called margines. These acid margines and highly loaded with organic matter and polyphenols, are released into the natural environment without any prior treatment and strongly harm the environment, namely the quality of surface and even groundwater, and degrade the quality of the soil and pose a major ecological problem. For this reason. The objective of this work is to experimentally study the possibility of treating vegetable waters by the technique of coagulation-flocculation (C-F). Two coagulants, aluminum sulfate and ferric chloride, are used to eliminate certain characteristic parameters of vegetable water. It is also about turbidity. Different parameters were taken into consideration, namely the effect of the coagulant dose, the pH and the variation of adjuvants such as powdered activated carbon, a polymer (CHEMIFLOC).

The results obtained showed that:

Aluminum sulfate was able to remove (82 %) of the turbidity. The optimal pH of the treatment is of the order between (5 and 6). In addition, the combination of aluminum sulfate with (CHEMIFLOC) as a coagulation adjuvant has made it possible to obtain a remarkable improvement in the elimination yields which exceed 91.69% for turbidity.

By using ferric chloride and with an optimal dose of 200 mg/L of FeCl₃, an elimination of less than 80% was obtained, and the turbidity is of the order of 79.64%. In addition, the combination of ferric chloride with (CHEMIFLOC) as a flocculant has made it possible to obtain a remarkable improvement in the removal yields of 89.48% for turbidity, an increase of approximately 10%. It is noted that the combination of the coagulant ferric chloride with the adjuvant (CHEMIFLOC) improves the rate of elimination of turbidity. Likewise. We noticed that the addition of the adjuvant (CHEMIFLOC) They gave us rigid flocs and which were easily decanted.

In the same context, monitoring the pH during the coagulation-flocculation procedure reveals that the gradual addition of the adjuvant (CHEMIFLOC) to the vegetable waters diluted 100 times is accompanied by a slight decrease (reducing) of pH (from 3.44 to 3.1).

Keywords: coagulation-flocculation, vegetable waters, aluminum sulfate, ferric chloride, turbidity, coagulation adjuvants. (CHEMIFLOC)

ملخص:

ينتج قطاع الصناعات الغذائية الزراعية لإنتاج زيت الزيتون، بالإضافة إلى الإنتاج الأساسي لزيت الزيتون، كميات كبيرة من النفايات السائلة التي تسمى الهوامش. يتم إطلاق هذه الحواف الحمضية والمحملة بشكل كبير بالمواد العضوية والبوليفينول في البيئة الطبيعية دون أي معالجة مسبقة وتضر بشدة بالبيئة، وتحديدًا جودة المياه السطحية حتى الجوفية، وتؤدي إلى تدهور جودة التربة وتشكل مشكلة بيئية كبيرة. وبذلك الهدف من هذا العمل هو الدراسة التجريبية لإمكانية معالجة المياه النباتية بتقنية التخثر والتلبد (C-F). عن طريق استخدام اثنين من المخثرات، كبريتات الألومنيوم وكلوريد الحديد في القضاء على بعض الخصائص المميزة للمياه النباتية. إنه يتعلق أيضًا بالعمارة. تم أخذ معاملات مختلفة في الاعتبار، وهي تأثير جرعة التخثر ودرجة الحموضة وتغير المواد المساعدة مثل مسحوق الكربون المنشط والبوليمر (CHEMIFLOC).

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ما يلي:

تمكنت كبريتات الألومنيوم من إزالة (82%) من التعكر. يتراوح الرقم الهيدروجيني الأمثل للعلاج بين (5 و 6). إضافة إلى ذلك، فإن دمج كبريتات الألومنيوم مع (CHEMIFLOC) كمساعد تخثر قد جعل من الممكن الحصول على تحسن ملحوظ في محصول الإزالة التي يتجاوز 91.69% للعمارة.

باستخدام كلوريد الحديد وجرعة مثالية تبلغ 200 مجم / لتر من $3FeCl$ ، تم الحصول على إزالة أقل من 80% من أجل التعكر بنسبة (79.64%). بالإضافة إلى ذلك، فإن الجمع بين كلوريد الحديد مع (CHEMIFLOC) كمادة ندف جعل من الممكن الحصول على تحسن ملحوظ في إنتاجية الإزالة بنسبة 89.48% للتعكر، بزيادة قدرها 10% تقريبًا. ويلاحظ أن الجمع بين كلوريد الحديد المخثر مع المادة المساعدة (CHEMIFLOC) يحسن معدل التخلص من التعكر. كذلك، لاحظنا أن إضافة المادة المساعدة (CHEMIFLOC) تعطينا كتلاً صلبة التي يمكن صبها بسهولة.

في نفس السياق، تكشف مراقبة الأس الهيدروجيني خلال إجراء التخثر والتلبد أن الإضافة التدريجية للمادة المساعدة (CHEMIFLOC) إلى مياه الخضروات المخففة 100 مرة مصحوبة بانخفاض طفيف (خفض) للرقم الهيدروجيني (من 3.44 إلى 3.1).

الكلمات المفتاحية: التخثر - التلبد - المياه النباتية - كبريتات الألومنيوم - كلوريد الحديد - التعكر - المواد المساعدة للتخثر. (كيميفلوك)

Remerciements

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

Ce travail a été réalisé au laboratoire département Hydraulique, Faculté de Technologie.

*Je tiens à exprimer à Monsieur le **Docteur TEMIM Djamel**, notre directeur de mémoire, ma profonde reconnaissance pour l'encadrement et les conseils qu'il m'a apportés. Il m'a transmis ses connaissances scientifiques et m'a supporté pendant mes travaux en brillant par sa gentillesse, sa générosité et ses encouragements.*

Je veux également exprimer toute ma gratitude aux membres de jury qui me feront l'honneur de juger mon travail.

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

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

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

Allah le tout misé cor dieux qui par sa grâce, A rendu possible l'accomplissement de ce travail.

À la mémoire de mon très cher père, loin d'ici, mais, jamais absent.

Ma mère.

Ma femme.

Mes frères et mes sœurs.

Toutes mes enfants Younes, Anes et Ibrahim

Tous mes amis de groupe hydraulique urbaine.

Tous mes amis de DFSP.

Sans oublier bien sûr le docteur Temim et le corps enseignant et personnel de département d'hydraulique de l'université de M'sila.

MECHRI Said

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

Allah le tout misé cor dieux qui par sa grâce, a rendu possible l'accomplissement de ce travail.

Mes très chers parents, la lumière de ma vie.

Mes frères et mes sœurs.

À ma très chère femme pour son aide et ses encouragements.

Mes enfants Abderrahmane, Borhane-Eddine et Rokja.

Tous mes amis de groupe hydraulique urbain.

Toutes mes amis de groupe KOUGC.

Sans oublier bien sûr le docteur Temim et le corps enseignant et personnel de département d'hydraulique de l'université de M'sila.

MEMOU Abdelghani

SOMMAIRE

Résumé

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures et photos

Liste des tableaux

Introduction générale.....01**Partie I : Partie bibliographique****Partie I chapitre I Généralités sur la pollution des eaux par les margines**

1.1 Introduction	04
1.2 Production de l'huile d'olive.	05
1.2.1 Production de l'huile d'olive dans le monde.....	05
1.2.2 Production de l'huile d'olive en Algérie	05
1.3 Systèmes d'extraction de l'huile d'olive	07
Le procédé traditionnel.....	07
Le procédé 2-phases.....	08
Le procédé 3-phases.....	09
1.4 Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	10
1.5 Effet des margines sur l'environnement.....	12
1.5.1 Effets sur les propriétés des sols.....	12
1.5.2 Effets sur les propriétés physiques des sols.....	12
1.5.3 Effets sur les propriétés chimiques des sols.....	12
1.5.4 Effets sur les propriétés biologiques des sols.....	13
1.5.5 Effets des margines sur les plantes.....	13
1.5.6 Effets sur les cours de l'eau et les nappes souterraines.....	13
1.5.7 Effets sur l'air	14
1.6 Les techniques ou les procédés de traitement des margines.....	14
1.6.1 Procédés physiques et physico-chimiques.....	14
1.6.1.1 La filtration et l'ultrafiltration.....	14
1.6.1.2 La coagulation et l'électrocoagulation.....	14

1.6.1.3	Procédé des membranes.....	15
1.6.1.4	Procédés biologiques.....	15
1.6.1.5	Procédés thermiques.....	15
1.6.1.6	Procédés d'oxydation avancés.....	15
1.7	La réglementation algérienne et les rejets des huileries d'olives.	16
1.8	Conclusion	20

Partie I chapitre II Généralités sur le procédé de la coagulation-floculation

II.1	Introduction.....	21
II.2	Théorie de la coagulation-floculation.....	22
II.2.1	Généralités.....	22
II.2.2	Caractéristiques des particules à éliminer	23
	□ <i>Matières dissoutes</i>	23
	□ <i>Matières colloïdales</i>	23
	□ <i>Matières en suspension</i>	23
II.2.3	Les types des particules colloïdales	23
	➤ <i>Les colloïdes hydrophiles</i>	23
	➤ <i>Les colloïdes hydrophobes</i>	23
II.2.4	Décantation des suspensions colloïdales.....	24
II.2.5	Stabilité des particules colloïdales (Théorie de la double couche).....	24
	Théorie de la double couche.....	26
	1- Théorie de Helmholtz.....	26
	2- Théorie de Gouy-Chapman.....	27
	3- Théorie de Stern	27
	➤ <i>La potentielle thermodynamique ou potentiel Stern</i>	27
	➤ <i>Le potentiel électrocinétique Zêta</i>	27
II.2.6	La coagulation– floculation	28
II.2.6.1	La coagulation.....	28
	a) Définition	28
	b) Stratégie	28

c) Modes de déstabilisation des particules colloïdales	28
1. Compression de la double couche	29
2. Adsorption et neutralisation des charges	29
3. Emprisonnement des particules dans un précipité	29
4. Adsorption et pontage.....	30
II.2.6.2 La floculation	31
□ Floculation péri-cinétique	31
□ Floculation ortho-cinétique	31
II.2.6.2 .1 Flocculants utilisés	
a) Flocculants organiques	31
b) Flocculants minéraux.....	31
c) Flocculants de synthèses ou synthétiques	31
II.2.6.3 Les étapes de l'agrégation.....	32
II.2.6.3-1 Coagulants utilisés	32
II.2.6.3-2 Choix du coagulant.....	33
II.2.6.3-3 Facteurs et paramètres influençant le processus de la (C-F).....	34
1. Influence du pH.	34
2. Influence des sels dissous.....	34
3. Influence de la température de l'eau.....	34
4. Influence du coagulant	35
5. Influence du mélange et vitesse d'agitation	35
6. Influence de la turbidité	36
7. Coagulation et la couleur.....	37
8. Dimensions et concentration des particules colloïdales.....	37
9. Etat d'hydratation.....	37
II .2.6.3.4 Avantages et inconvénients (coagulation/floculation)	38
A) Les avantages	38
B) Les inconvénients	38
II.2.6.3.5 Domaines d'application	39
II.3 Conclusion	39

Partie II : Partie expérimentale

Partie II chapitre I : Matériels et méthodes

I.1. Introduction	40
I.2. Matériel et méthodes.....	40
I.2.1 Échantillonnage	40
I.2.1.1. Description du procédé d'extraction des margines	40
I.2.1.2 Les étapes les plus importantes d'extraction d'huile d'olive	41
➤ Opérations préliminaires (<i>pesées, nettoyage, effeuillage et lavage</i>)	41
➤ Broyage.....	42
➤ Malaxage.....	42
➤ Séparation des phases	43
I.3. Caractérisation physico-chimiques et méthodes de dosage des margines brutes.....	45
I.3.1. Identification des caractéristiques physico-chimiques de la phase liquide des margines et méthodes de dosage de la phase liquide des margines	46
I.3.2. Détermination des paramètres physico–chimiques	47
A. Turbidité	47
B. Température et pH.....	47
C. Spectrophotomètre	48
D. Agitateur magnétique.....	49
I.3.2.1. Détermination de la Demande biologique en Oxygène (DBO ₅).....	49
• Principe de la méthode manométrique.....	50
❖ Mode opératoire.....	50
I.3.2.2 Mesure des matières en suspensions (MES)	51
I.3.2. 3 Les équipements utilisés.....	51
I.4. Description des essais de la coagulation-floculation.....	52
I.4.1. Coagulants et adjuvants testés.....	52
I.4.1.1 Coagulants testés.....	52
I.4.1.2 Adjuvants de la coagulation testé (floculant testé).....	52
I.4.2 Description des tests de la coagulation-floculation.....	52
I.4.2.1 Procédure expérimentale	52

I.4. 3 Préparation du coagulant	53
I.4.4. Protocole expérimental	54
✚ Détermination du temps et de la vitesse d'agitation.....	54
✚ Détermination de la dose optimale des coagulants $Al_2(SO_4)_3$	54
✚ Optimisation du pH en fixant la dose optimale du coagulant.....	54
✚ Combinaisons entre les coagulants et floculant.....	54
I.5 Conclusion :	55

Partie II chapitre II : Résultats et discussions

II .1. Introduction.....	57
II .2. Effet du temps et la vitesse d'agitation	57
II. 2.1 Etape de la coagulation.....	57
II. 2. 1 Détermination du temps et la vitesse d'agitation durant la coagulation.....	57
II.2.2. Etape de la floculation	58
II.2.2 Détermination du temps et de la vitesse d'agitation durant la floculation.....	58
II. 3. Effet de la dose du coagulant	59
II .3.1. Cas du coagulant sulfate d'aluminium- $Al_2(SO_4)_3$	59
II.3.1.1. Optimisation du temps de décantation et le dosage du sulfate d'aluminium....	59
II. .3.1.2 Effet du pH initial sur l'élimination de la turbidité.....	62
II .3.1.3 Effet de la dose du coagulant ($Al_2(SO_4)_3$) sur l'absorbance.....	64
II.3. Effet de la dose du floculant.....	65
<i>En présence de sulfate d'alumine</i>	65
II.3.2 Cas combinaison de coagulant $Al_2(SO_4)_3$ et adjuvant (CHEMIFLOC).....	65
II.3.2.1 Optimisation du temps de décantation et le dosage l'adjuvant (CHEMIFLOC).65	
II.3.2.2 Effet la combinaison entre le coagulant $Al_2(SO_4)_3$ et adjuvant (CHEMIFLOC) sur l'absorbance	67
II .3. 3 Cas du coagulant chlorure ferrique ($FeCl_3$).....	68
II.3.3.1 Optimisation du temps de décantation et le dosage du chlorure ferrique.....	68
<i>En absence du floculant</i>	68
II .3.3.2 Effet du pH initial sur l'élimination de la turbidité	70
<i>En présence de $FeCl_3$</i>	70
II .3.3.3 Effet de la dose du coagulant ($FeCl_3$) sur l'absorbance.....	71

II. 3.4 Cas combinaison entre le coagulant (FeCl ₃) et adjuvant (CHEMIFLOC).....	72
II.3.4.1 Optimisation du temps de décantation et le dosage du flocculant	72
II.3.4.2 : Effet la combinaison entre le coagulant (FeCl ₃) et adjuvant (CHEMIFLOC) sur l'absorbance.....	73
II .4 Conclusion.....	74
Conclusion générale.....	75
Références bibliographiques	

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AH : acide humique.

Ca : calcium.

Cd : cadmium.

C_f : concentration finale.

C_i : concentration initiale.

Cl : chlore.

CNIS : conseil National d'Information et de Statistiques.

COI : conseil Oléicole International.

DBO : demande biologique en oxygène.

DCO : demande chimique en oxygène.

DOM : matières organiques dissoutes.

DRX : diffraction des rayons X.

DSA : Direction des Services Agricoles.

Fe : fer.

FNRDA : Financement du secteur par le National de Régulation et de Développement Agricole.

FTIR : analyse infrarouge à transformée de Fourier.

Ha : hectare.

Inf : inférieur.

ITAFV : Institut Technique de l'Arboriculture Fruitière et de la Vigne.

J : johannsenite.

Kg : kilogramme.

Km : kilomètre.

L : litre.

m : mètre.

MADR : Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural.

MEB : microscopie électronique à balayage.

MES : matières en suspension.

mg : milligramme.

ml : millilitres.

MOD : matières organiques dissoutes.

MON : matières organiques naturelles.

mt : milliers de tonnes.

NF : nanofiltration.

NTU : néphéliions metric turbidity unit.

ONAGRI : Observatoire National de l'Agriculture.

PNDA : Plan National de Développement Agricole.

Qt : quantité.

R : rendement.

R : pourcentage de réduction des paramètres X.

% : pourcentage.

RDS : réacteur discontinu de séquençage.

RO : osmose inverse.

SA : sulfate d'aluminium.

SAT ; superficie agricole totale.

SAU : superficie agricole utile.

SOT : superficie oléicole totale.

SS : solides en suspension.

Sup : supérieur.

t : tonne.

T° : température.

UE : Union Européenne.

UF : ultrat filtration.

ENSP : Entreprise Nationale de Services aux Puits.

Listes des figures et photos

Liste des figures (pour le chapitre 1)

Figure 1.1 – Evolution de la production de l'huile d'olive dans le monde (1900 à 2020)	6
Figure 1.2 - Procèdes d'extraction de l'huile d'olive	7
Figure 1.3 - Procèdes d'extraction traditionnelle de l'huile d'olive	8
Figure I-4 : Système continu par centrifugation à 3 phases extraction de l'huile d'olive (<i>S.Hemsas., 2007</i>)	9
Figure I-5 : Procédé continu par centrifugation à 2 phases d'extraction d'huile d'olive (<i>El Hajouji, 2007</i>)	10

Liste des figures(pour le chapitre 1I)

Figure II.1 -Coagulation-floculation processus pour le traitement d'une eau turbide (<i>Hayelom Dargo et al, 2016 [34]</i>).	22
Figure II.2 : Nature et gamme de taille des particules colloïdales dans l'environnement[40]	24
Figure II.3 :Double couche d'une particule colloïdale	25
Figure II.4 .Effet de la distance entre deux particules colloïdales sur la force de répulsion Electrostatique(E_r) la force d'attraction moléculaire (E_a) et la force résultante (E)[45].	26
Figure II.5 . Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la double couche	27
Figure II.6 : Adsorption et pontage à l'aide d'un polymère.	30

Liste des photos(pour partie II chapitre 1)

Photos I.1 :Opérations préliminaires(a-Stockage b-Pesé c- Evacuation d- Effeuilage e- Lavage)	41
Photos I.2 :L'effeuillage avec une machine munie de ventilation	42
Photos I.3 :Le broyage : a) A gauche broyage traditionnelle b) A droite gauche broyage moderne	42
Photos I.4 : Le malaxage (bassin de malaxage)	43
Photos I.5 :L'homogénéisation de la pâte après le malaxage	43
Photos I.6 :Le décanteur	43
Photos I.7 :Séparation des phases solides (grignons)-liquides (mélange d'eau et d'huile)	44
Photos I.8 :Séparation des phases liquides (Huile)-liquides (margine)	44
Photo I.9 : représente l'extraction de l'huile d'olive	44
Photos I.10 :prélèvement des échantillons de margines	45
Photos I.11 :Rejet des margines vers le réseau d'égout	45
Photos I.12 : a) Échantillon de margine brute b) Échantillon de margine diluée 1/100	46
Photos I.13 :Turbidimètre Hanna "HI88703"	47
Photo I.14 : Microprocesseur pH mètre "Hanna pH 210"	48
Photo I.15 : Spectrophotomètre UV-Visible	48
Photo I.16 : Agitateur magnétique	49
Photo I.17 :DBO-mètreoxidirect	51
Photo I.18 : Appareil du Jar test	53

Liste des photos (pour partie II chapitre I1)

Figure II.1 : Variation du taux de turbidité en fonction du temps et de la vitesse d'agitation (Coagulation), coagulant SA : $C_i(Al_2(SO_4)_3) = 200 \text{ mg/L}$, (pH initial = 5.11)	58
Figure II.2 : Effet du temps et de la vitesse d'agitation sur la turbidité (Floculation), coagulant SA : $C_i(Al_2(SO_4)_3) = 200 \text{ mg/L}$, (pH initial = 5.11).	59
Figure II. 3 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps et la dose du ($Al_2(SO_4)_3$), (pH initial= 5.11)	60
Figure II .4 : Suivi du pH en fonction du temps et en fonction de la dose de ($Al_2(SO_4)_3$) $pH_i = 5.11$ $TURI = 334 \text{ NTU}$	61
Figure II. 5 : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH.	62
Figure II. 6 : Photos de la margine diluée 100 fois avant et après traitement	62
Figure II .7 : Evolution du taux d'abattement de turbidité en fonction du temps et du pH ($Al_2(SO_4)_3 = 500 \text{ mg/L}$. $Turi = 334 \text{ NTU}$	63
Figure II.8 : Evolution du pH au cours de la C-F en présence de ($Al_2(SO_4)_3$)	64
Figure II.9 : Evolution de l'absorbance en fonction de dosage du ($Al_2(SO_4)_3$) $pH_i = 5.11$, l'absorbance initiale = 3,369	65
Figure II.10 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage du floculant (mg/l) (C (SA) $Al_2(SO_4)_3 = 500 \text{ mg/L}$, pH initial = 5,11).	66
Figure IV.11 : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de floculant (C (SA) $Al_2(SO_4)_3 = 500 \text{ mg/L}$, $pH_i = 5,11$	67
Figure II 12 : Evolution de l'absorbance en fonction d'une dose fixant du coagulant ($Al_2(SO_4)_3 = 500 \text{ mg/l}$)	68
Figure II 13 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps et le dosage du coagulant ($FeCl_3$) $pH_i = 5.11$.	69
Figure II 14 : Suivi du pH en fonction du temps et en fonction de la dose ($FeCl_3$) pH initial = 5.11.	70
Figure II 15 : Evolution du taux d'abattement de turbidité en fonction du temps et pH initial ($FeCl_3 = 200 \text{ mg/L}$).	71
Figure II 16 : Evolution de l'absorbance en fonction de dosage du ($FeCl_3$) $pH_i = 5.11$ $TUR_i = 334 \text{ NTU}$ l'absorbance initiale = 3,369.	71
Figure II.17 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage CHEMIFLOC ($FeCl_3 = 200 \text{ mg/l}$, pH initial = 5.11.	72
Figure II18 : Suivi pH en fonction du dosage CHEMIFLOC. ($FeCl_3 = 200 \text{ mg/l}$, pH initial = 5.11.	73
Figure II.19 : Evolution du taux d'abattement de l'absorbance en fonction du dosage CHEMIFLOC avec une dose constante de ($FeCl_3 = 600 \text{ mg/l}$, pH initial = 5,11, TUR initial = 334 NTU.	74

Liste des tableaux

Liste des tableaux :(pour Partie I le chapitre 1)

Tableau 1-1 production mondiale d'huile d'olive.	5
Tableau 1.2 Caractérisation des margines : valeurs limites et moyenne rapportées dans la littérature	11
Tableau 1.3 : Procédés de traitement des margines	15
Tableau 1.4 : Norme pour la réutilisation des eaux usées épurées et rejet en zones sensibles	16
Tableau 1.5 : Extrait de Journal officiel réglementations algérien et européen	17-18

Liste des tableaux : (pour Partie I le chapitre 1I)

Tableau II.1 : Temps de décantation de différentes particules d'après la loi de STOKES	25
Tableau II.2: Dérivés des sels d'aluminium et de fer.	33

Liste des tableaux(pour Partie II le chapitre 1)

Tableau I. 1 : Caractéristiques physico-chimique des margines testées.	46
Tableau I. 2 : Classes de turbidité usuelles (NTU, néphélogétrie turbidité unit).	47
Tableau I. 3 :Classification des eaux d'après leur pH.	48
Tableau I.4 : Volume d'échantillon en fonction de la gamme de la DBO ₅ .	50
Tableau I.5 : Tableau des équipements utilisés.	51

Introduction Générale

1. Introduction générale

La production d'huile d'olive se concentre principalement dans les pays méditerranéens : Espagne, Italie, Grèce, Turquie, Syrie, Tunisie et Maroc (COI, 2001). La production de ces pays représente 94 % de la production mondiale (*Sbai et Loukili, 2015*).

Selon les prévisions de production des pays membres établies par le Secrétariat exécutif du Conseil International Oléicole (COI), la production mondiale d'huile d'olive de la campagne 2021/2022 avait atteint près de 3 100 000 tonnes, soit une légère hausse par rapport aux deux campagnes 2019/2020 et 2020/2021. Dans le même contexte, les prévisions de la campagne 2022/2023 du COI, a indiqué que la production oléicole de la plupart des pays méditerranéens producteurs devrait chuter. Suite à la confrontation de ces pays à de fortes vagues de chaleur et à de faibles précipitations durant la période estivale, mais aussi les inondations et du vieillissement des vergers et les incendies. De ce fait, les prix devraient ainsi afficher de nouvelles hausses en 2023. En raison d'une demande toujours croissante et du bas niveau des stocks (<https://www.internationaloliveoil.org>).

Le Conseil International Oléicole (COI) a signé que l'Algérie est classée dans le 8^{ème} rang du classement des pays producteurs d'huile d'olive.

Recensement, à l'instar du pays du Maghreb. L'Algérie a lancé un plan agricole visant à planter 400000 ha d'oliviers à l'horizon 2024, augmentant ainsi le rendement de production de l'huile d'olive et améliorant sa position dans la classification mondiale. (*Ouest Tribune*· <https://ouest-tribune.dz>).

En Algérie, plus de 500 000 hectares de terres agricoles sont réservés aux oliveraies. Dans ce contexte, l'Algérie est l'un des plus importants producteurs d'huile d'olive au monde. En 2020, sa production est réduite à 89 500 tonnes. La prévision de la production nationale pour 2021 est également assez pessimiste. Il a relaté des conditions climatiques défavorables, principalement les immenses incendies de forêt qui ont dévasté le nord du pays, notamment dans la région de Kabylie, connue pour sa production d'huile d'olive. Mais les producteurs ont continué à produire 89 500 tonnes. 125 000 tonnes par rapport à la production 2019/20. (<https://www.tsa-algerie.com/huile-dolive-en-algerie-qualite-du-produit-et-potentiel-du-secteur/>).

Depuis l'antiquité, plusieurs processus d'extraction de l'huile d'olive ont été utilisées, deux procédés d'extraction sont les plus utilisés, à savoir l'extraction par le système classique de la presse traditionnelle ou la super-presse (discontinu) et le système continu. En outre, l'industrie

oléicole qui résulte principalement l'huile d'olive pure et l'huile de grignons, génère deux résidus, l'un liquide et l'autre solide, nommé respectivement les margines et les grignons.

Les margines se présentent comme un effluent liquide résiduel caractérisées par une couleur brune, d'odeur désagréable, de nature acide et de forte charge polluante. Plusieurs travaux ont bien signé que, la composition chimique des margines est assez variable composés par de la matière grasse, matière azoté et minérales mais la proportion la plus prédominante et sous formes des composés organiques poly phénoliques tels que les acides humiques et fulviques.

Nombreux facteurs qui influencent la qualité et la quantité des margines en particulier de l'opération d'extraction d'huile d'olive, par la variété d'olive, la saison de cueillette, le taux de maturation des fruits et les conditions atmosphériques ([Zenjari, 2000](#) ; [Fiorentino et al, 2003](#))

Les margines sont considérées comme un sous-produit de l'industrie de l'huile d'olive. Cependant leur rejet sans aucun traitement préalable détruit la faune et la flore aquatique. D'après les littératures scientifiques ([Senesi et al. 1996](#) ; [Ait Baddi et al. 2003, 2004](#) ; [Jaouani et al. 2005a, b](#) ; [Souilem et al. 2017](#)),

De ce fait, la protection de l'environnement et y compris les cours d'eau superficielle et les nappes phréatiques sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue un défi majeur pour l'avenir de l'homme et de notre planète. En matière de protection de l'environnement et de réduction de la pollution, l'Algérie s'est engagée à encourager la production industrielle et agroalimentaire, tout en visant à renforcer et structurer le secteur de gestion des déchets en mettant en place une politique nationale visant le développement durable et la promotion de l'activité industrielle propre. Malgré des efforts considérables déployés, la gestion des déchets reste insuffisante.

Les margines d'olive qui ont été produits soient par le système d'extraction moderne ou bien traditionnelle, sont souvent déversées dans les réseaux d'égouts d'assainissement ou dans des cours d'eau sans avoir subi un traitement préalable. Un impact négatif en résulte sur l'environnement, qui se traduit par le colmatage des sols ainsi que la pollution des eaux superficielles et souterraines

De ce fait, l'objectif de notre travail d'une part, a été de tester la performance (l'efficacité) du processus de la coagulation floculation sur l'élimination des effets négatifs de les margines à l'aide d'un coagulant le sulfate d'aluminium seul ou bien combiné avec un polymère Chemifloc. Une attention particulière sera portée de chercher des conditions optimales pour mettre en œuvre coagulants chimique, le sulfate d'aluminium dans l'élimination de la pollution contenue dans les margines. Ce procédé sera gouverné par différents paramètres réactionnels tels que l'effet du pH du traitement, l'effet de la dose du coagulant. L'effet du temps d'agitation ainsi que l'effet de la combinaison avec des adjuvants, le Chemifloc.

Pour bien accomplir notre objectif, le travail présenté comportera sera diviser en deux grandes parties :

La première partie c'est une partie théorique, et qui comporte deux chapitres et est consacrée à une synthèse bibliographique.

En premier lieu le premier chapitre se concentre sur des généralités sur la pollution des eaux par les margines. Dans ce cas, nous allons présenter un état de connaissance sur les margines, l'origine et historique. Technologie d'extraction de l'huile d'olive, et leurs impacts sur l'environnement, et les différents procédés utilisés pour le traitement de ce type des effluents.

Dans le second lieu le deuxième chapitre présente une synthèse sur le procédé de la coagulation-floculation, dans lesquels nous allons signer des définitions sur le procédé de la coagulation-floculation, les principaux coagulants utilisés, les adjuvants (Floculants) de la coagulation floculation employée. Les paramètres influençant le processus de la coagulation-floculation.

La deuxième partie c'est une partie expérimentale et qui se constitue de deux chapitres.

Le premier chapitre : comporte à la présentation de l'ensemble de l'appareillage utilisé et les différents réactifs utilisés, ainsi que la méthodologie expérimentale adoptée

Le deuxième chapitre : porterait sur l'étude de la performance d'un coagulant de sulfate d'aluminium sur l'élimination de la charge polluante des margines.

Enfin nous couronnerons notre travail par une conclusion générale qui sera un rappel de l'objectif de notre mémoire, et qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail. Des recommandations postérieures et des suggestions pour une éventuelle amélioration du procédé testé ont été mentionnées

Partie I :
Partie bibliographique

Partie I

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

1. 1 Introduction

L'industrie oléicole est l'une des activités importantes pour l'homme à cause de sa production de l'huile d'olive. Cette dernière se concentre principalement dans les pays du pourtour méditerranéen, dont la production de ces pays représente 94% de la production mondiale [31]. Son accessibilité à croître et à produire dans diverses situations de culture ainsi que, son adaptation aux conditions climatiques les plus critiques ont permis son développement [32].

Le développement de l'industrie oléicole et l'importance de la production qui en découle ne sont pas sans conséquence sur l'environnement. En effet, l'extraction de l'huile d'olive engendre deux types de résidus : les grignons (résidus solides) et les margines (résidus liquides) [33].

L'huile d'olive est obtenue à partir d'un fruit de *Olea europaea* L. (Oléacée), un arbre natif du bassin méditerranéen et de l'Asie occidentale, et des milliers de cultivars existe dans la région méditerranéenne en particulier. L'olivier a été domestiqué probablement pendant la migration néolithique dans le bassin méditerranéen il y a environ 6000 ans [4]. Bien avant 2000 av. J.-C., les dynasties égyptiennes sont connues pour avoir importé de l'huile d'olive de Crète, de Syrie et Canaan, pour l'extraction de l'huile olive, elle remonte à la période de Chalcolithique (entre la période néolithique et l'âge du bronze) [5].

Les margines sont obtenues lors de l'extraction de l'huile d'olive à partir de l'eau contenue dans le fruit, ajoutée au cours du broyage et des étapes de trituration. La qualité et la quantité des margines dépendent de plusieurs raisons et paramètres à savoir le procédé d'extraction d'huile d'olive. Elles sont aussi influencées par la variété d'olives, la saison de cueillette, le taux de maturation des fruits et les conditions climatiques [5].

La région méditerranéenne continue de produire, environ 98% de l'huile d'olive consommée dans le monde, avec une production annuelle globale de 2.5 millions de tonnes en produisant de 10 à 30 millions de m³ de margine [6]. L'oléiculture semble prendre de l'essor en Algérie. Durant la campagne 2015/2016. L'oléiculture a enregistré une production de 6,7 millions de quintaux, alors qu'elle a enregistré au titre de la campagne précédente (2014/2015),

L'oléiculture algérienne enregistre une capacité de 56314777 oliviers, occupant une superficie de 406571 Ha, soit 43.7% de la superficie arboricole totale et 4.8% de la SAU [42]. Selon les statistiques du COI, la production d'huile d'olive en Algérie est passée de 6000 T en 1990 à 82500 T en 2017. Toutefois, cette filière montre des signes de crise, avec une dualité entre un système traditionnel peu compétitif en raison des conditions géomorphologiques et institutionnelles et un système moderne destiné principalement à la production de l'olive de table [39].

La production mondiale de l'huile d'olive est rapportée par la **figure 1.1**

L'huile d'olive est produite à partir des olives, par procédé discontinu par presse (traditionnelle) ou par procédé continu par centrifugation (solide-liquide) (**Fig.1.2**). Cependant, lors de la trituration des olives, des grandes quantités de résidus encombrant de par leur pouvoir polluant, sont obtenues inévitablement. [1]

1.2 Production de l'huile d'olive

1.2.1 Production de l'huile d'olive dans le monde

La culture de l'olivier occupe dans le monde une superficie de 8,6 millions d'hectares en 2003 pour une production de 17,3 millions de tonnes d'olives.

Le patrimoine mondial est évalué à 900 millions d'arbres avec des densités qui varient entre 17 à 400 arbres/ha d'après Conseil oléicole international [49].

Les principaux pays producteurs pour les deux campagnes successivement (**2018/19**) *et* (**2019/20**) *sont* : l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Turquie qui représentent à elles seules 80% de la production mondiale d'olives (**Tab.1**). Les pays producteurs sont situés particulièrement dans la zone méditerranéenne ; source L'Organisation pour l'alimentation et l'agriculture.

Tableau 1-1 production mondiale d'huile d'olive.

<i>Production</i>	<i>2018/2019 (en 1000t)</i>	<i>2019/2020 (en 1000t)</i>	<i>Variation</i>
<i>Espagne</i>	<i>1790</i>	<i>1230</i>	<i>-31%</i>
<i>Italie</i>	<i>174</i>	<i>322</i>	<i>85%</i>
<i>Tunisie</i>	<i>140</i>	<i>350</i>	<i>150%</i>
<i>Grèce</i>	<i>120</i>	<i>300</i>	<i>150%</i>
<i>Turquie</i>	<i>194</i>	<i>255</i>	<i>16%</i>
<i>Maroc</i>	<i>200</i>	<i>145</i>	<i>-28%</i>
<i>Portugal</i>	<i>100</i>	<i>120</i>	<i>20%</i>
<i>Algérie</i>	<i>97</i>	<i>82</i>	<i>-15%</i>
<i>Total Monde</i>	<i>3178</i>	<i>3121</i>	<i>-2%</i>

Source : [50]

1.2.2 Production de l'huile d'olive en Algérie.

L'oléiculture algérienne dispose d'un patrimoine de 175.000 ha d'oliviers à huile ou mixtes, sur lesquels sont plantés 20 millions d'arbres.

En 1989, on prévoyait 3.000 hectares de nouvelles plantations ; à l'heure actuelle, près de 2.500 ont effectivement été plantés [34].

L'Algérie a mis en place un programme de développement de l'oléiculture et de modernisation de l'industrie oléicole, dans le cadre d'une « stratégie de développement de l'oléiculture jusqu'en l'an 2000 » [34].

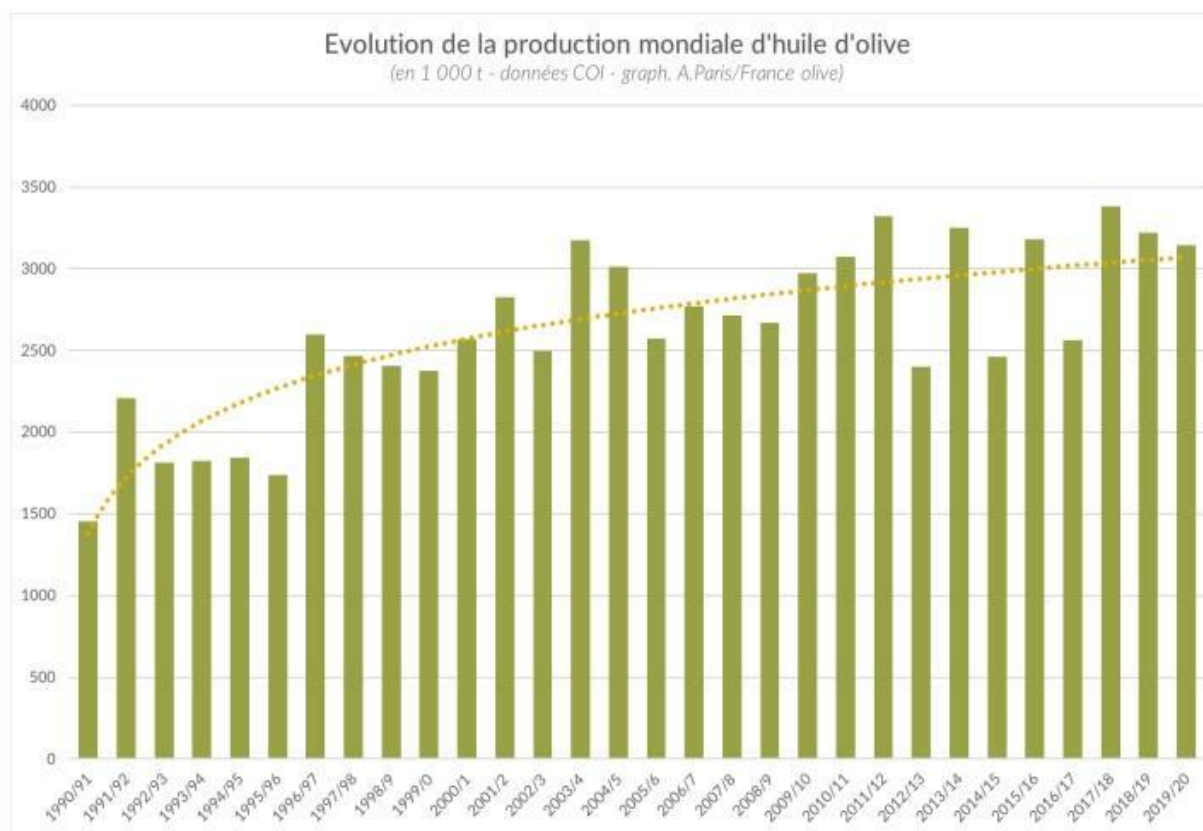


Figure 1.1 – Evolution de la production de l'huile d'olive dans le monde (1900 à 2020)

[51]

Le volume, la toxicité et les incidences sur l'environnement des margines varient selon le procédé utiliser. Des voix s'élèvent sur le choix approprié pour notre oléiculture, du procédé à " 2 phases ou biphasé" ou " 3 phases ou triphasés" et le procédé classique. Le choix de l'un ou l'autre des 3 systèmes obéit avant tout à l'importance de la production. En effet, le système à deux phases ne peut éliminer que pour une production industrielle, dont la valorisation des sous-produits (essentiellement l'huile de grignon et l'énergie calorifique) est d'un apport économique considérable. Cependant, le basculement vers ce système doit prendre en considération la gestion des résidus qui nécessite des moyens techniques colossaux [8]. Les incidences sur l'environnement sont considérables, dues essentiellement aux grandes quantités d'eau requise dans le système triphasé et la production des grands volumes de margine [6].

1.3 Systèmes d'extraction de l'huile d'olive

La manière d'extraction d'huile d'olives a été évoluée. Mais le processus d'extraction reste toujours le même. Il passe par plusieurs opérations principales. D'après[52], les systèmes d'extraction de l'huile d'olive sont totalement de trois types. système discontinu (traditionnel) par presse, Le système continu a trois phases et le système continu à deux phases. (Figure.1.2).

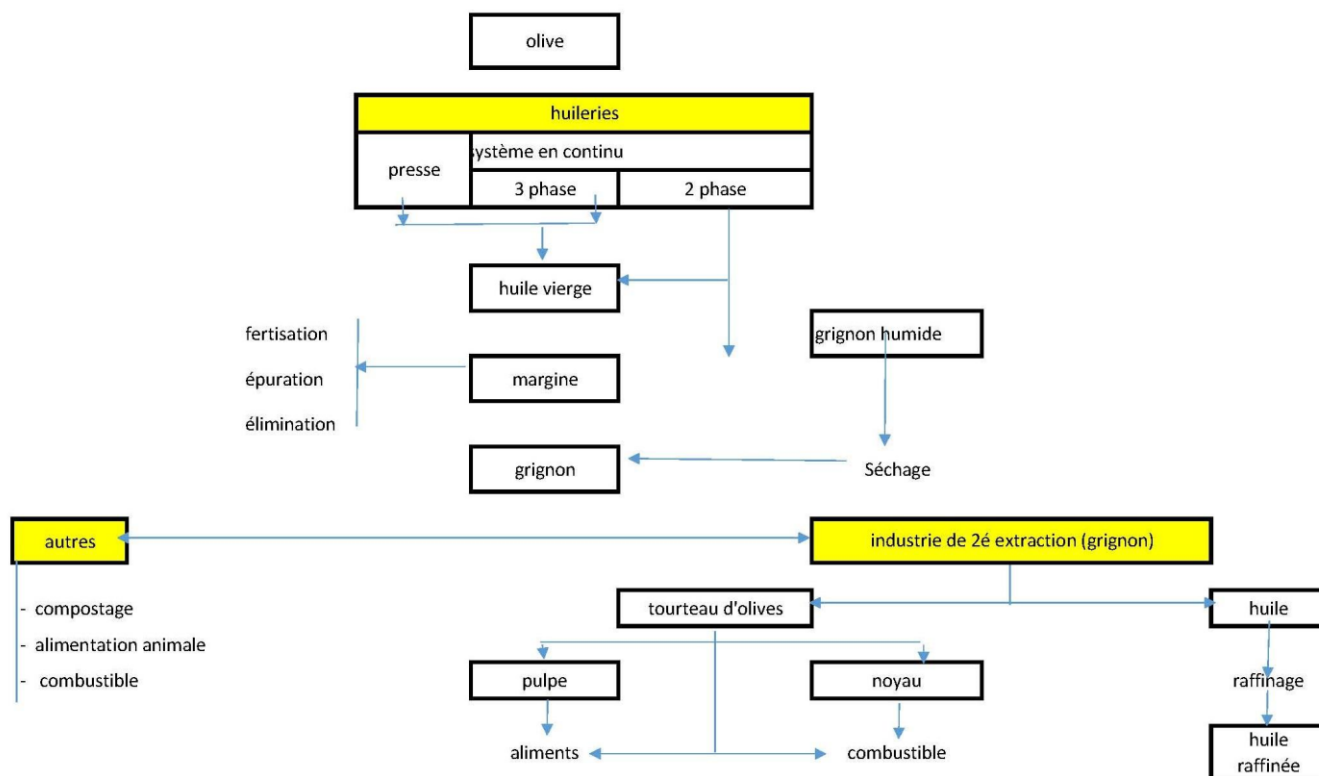


Figure 1.2 - Procèdes d'extraction de l'huile d'olive.

Le procédé traditionnel :

Le procédé traditionnel produit environ 50 % de margine par rapport au poids initial des olives, tandis que les nouveaux procédés, produisent 80 - 110 % de margine dues au lavage continu de la pâte olive avec de l'eau chaude avant séparation de l'huile de la pâte [9]. [53], ont rapporté des volumes de margine de 70-150 L pour l'extraction en continue de 20 L d'huile d'olive (Figure :1.3), Cependant, les procédés traditionnels sont des procédés discontinus, qui exigent des durées de transformation plus longues, et l'huile résultante se conserve pour des durées plus courtes. Ainsi, elles ont été remplacées en grande partie par les nouveaux procédés [11].



Figure : 1.3 - d'extraction traditionnelle de l'huile d'olive

Le procédé 3-phases :

Introduit dans les années 70, ce procédé sépare l'huile par centrifugation. Le fruit lave, est d'abord écrase en une pâte pour rompre les cellules et libérer l'huile. Il est alors malaxé avec de l'eau chaude. Après malaxation, la pâte est pompée dans une centrifugeuse-décanteuse. Trois phases sont alors séparées : huile (20 %), pulpe (30%) et margine (50 %), qui incluent la teneur en eau et le tissu mou résiduel du fruit, l'eau de lavage, et une émulsion très stable de l'huile. Les margines sont considérées comme l'affluent le plus critique émis par les moulins des olives en termes de qualité et de quantité et environ 2.5 L de margine pour un litre d'huile, sont produits dans les précédés triphasés [12].

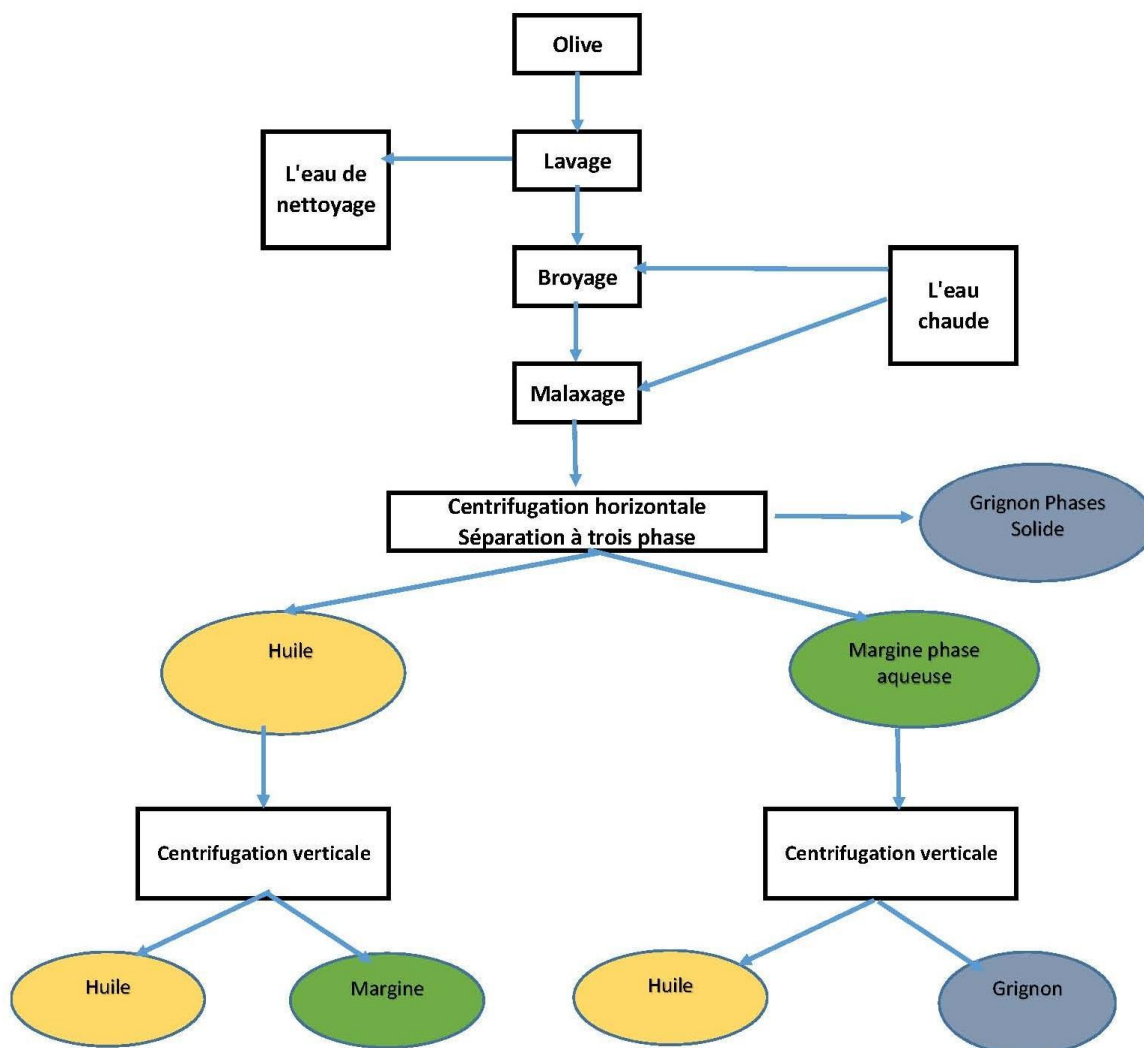


Figure I-4 : Système continu par centrifugation à 3 phases extraction de l’huile d’olive [54].

Le procédé 2-phases :

Dans ce procédé, qui a été introduit dans les années 90, la dernière étape génère de l'huile d'olive plus un déchet semi-solide. Environ 800 kg de ce déchet sont produits pour 1.000 kg d'olives transformées, sa teneur en eau est d'environ 65 %, avec un pH s'échelonnant entre 4.9 et 6.8 [13]. Ce procédé, qui ne produit pas un grand volume de margine, est largement utilisé en Espagne, en Croatie et en Australie. Cependant, des récentes études rapportent que les procédés traditionnels et triphasés sont largement employés dans les pays méditerranéens [14, 15, 6]. Le système à deux phases modifie les conditions d'opération car on n'a plus besoin d'ajouter d'eau chaude pendant celle-ci (**figure : I.5**). Il faut de plus modifier le "décanteur". Au cours de l'opération, deux courants sont générés : l'un renferme l'huile, et l'autre contient la majeure

partie des solides ainsi que la presque totalité de l'eau de constitution, appelée grignon humide. Par analogie avec le système à trois phases, cette eau pourra également être appelée grignon très humide [55].

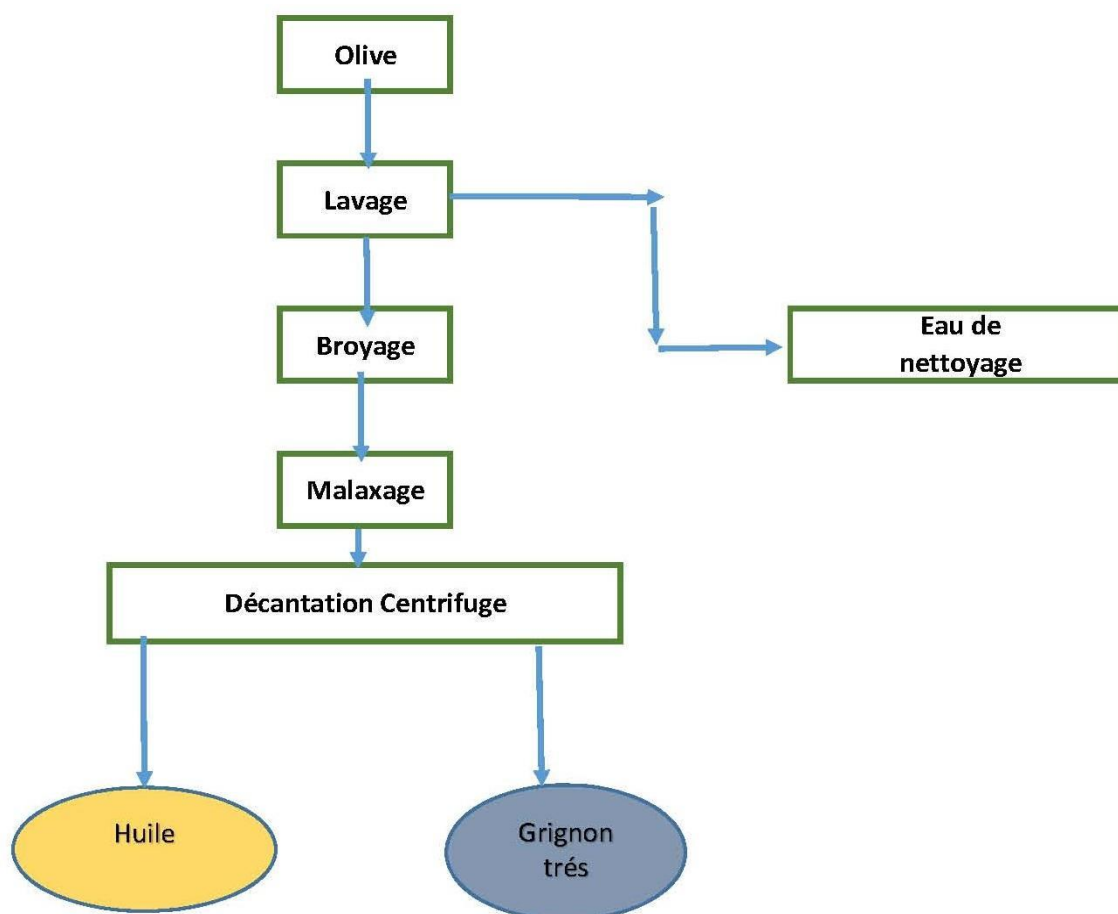


Figure I-5 : Procédé continu par centrifugation à 2 phases d'extraction d'huile d'olive [56]

1.4 Caractéristiques physico chimiques des margines

Les margines sont des émulsions stables composées de l'eau, de pulpe olive et de l'huile résiduel [17] et leur composition n'est jamais constante. La qualité et la quantité des margines sont déterminées par plusieurs facteurs, à savoir, le cultivar, la maturité des olives, les conditions climatiques, la teneur en eau des olives, les méthodes de culture et la technologie utilisées pour l'extraction de l'huile et les conditions et la durée de stockage.

En effet, le stockage provoque des changements substantiels de la composition des margines, provoquée par la fermentation aérobie et anaérobie de plusieurs composés organiques avec l'émission conséquente des composés volatils, l'augmentation de l'acidité, et la précipitation des

matières solides en suspension. Les margines sont des effluents de couleur brunâtre foncée, elle contient des graisses, des sucres, des phosphates, des phénols et des métaux. Elles sont également caractérisées par des valeurs élevées en acidité, en matière organique, en matières solides et des faibles valeurs en composés azotés [9, 18, 2].

Les margines se composent essentiellement de l'eau à hauteur de 83 à 96 % et des substances organiques qui représentent 3,5 à 15 % et leurs compositions en matières minérales varient entre 0,5 et 2 %. La fraction organique se compose des sucres et des composés azotés (1 - 8 %), (0,5 - 2,4 %), des acides organiques (0,5 - 1,5 %), des matières grasses (0,02 - 1%) aussi bien que des phénols et des pectines (1 - 1,5 %). Les minéraux qui prédominent dans les margines sont, le sodium, le potassium, le calcium et le phosphore. L'acidité des margines est due aux acides gras libres de l'huile et aussi, ceux issus du métabolisme microbien, qui ont des effets toxiques sur les micro-organismes [19, 20, 2]. Les compositions et les caractéristiques des margines sont reprises dans le **tableau 1.2**

Tableau 1.2 Caractérisation des margines : valeurs limites et moyenne rapportées dans la littérature

Paramètre/unités	Min	Maxi	Moy	Références
pH	4,6	5,1	5,6	
Matières solides totales/ (g L ⁻¹)	10,5	190,5	93,1	
Matières solides en suspension / (g L ⁻¹)	3,0	59,7	24,3	
Matières volatiles/ (g L ⁻¹)	7,3	117,0	75,4	
COT/ (g L ⁻¹)	5,8	65,0	29,2	
Azote Kjeldhal/(g L ⁻¹)	0,1	2,5	0,8	
DCO/ (g L ⁻¹)	19,2	234,0	92,9	Ref. [20]
DBO/ (g L ⁻¹)	10,6	60,0	28,9	
phénol/ (g L ⁻¹)	0,7	12,1	4,3	
Lipides/ (g L ⁻¹)	0,1	20,0	4,9	
Couleur (A390 nm)	72,0	150,5	109,0	
Sucres/ (g L ⁻¹)	3,4	52,4	26,0	
Protéines/ (g L ⁻¹)	0,5	1,0	1,3	
Matières minérales (cendre)		6.4 - 20		Ref.[2]
Alcalinité / (g L ⁻¹)		2.95 - 3.72		Ref. [21]
Chlorure / (g L ⁻¹)		5,68 - 6,15		
Turbidité /(NTU)		332 - 436		Ref. [22]
Conductivité /(mS cm ⁻¹)		11,5		Ref. [23]

1.5 Effet des margines sur l'environnement

En Algérie, deux méthodes sont utilisées pour éliminer les margines, elles sont rejetées soit dans des cours d'eau, soit épandues sur le sol, et sans aucun traitement préalable. Ces effluents, fortement chargés en matières organiques, affectent la qualité des eaux dans lesquelles elles sont déversées. En plus de la couleur (rouge brun), leur forte charge organique exige une forte consommation d'oxygène. Les margines épandues sur les sols, dégradent la qualité de ces derniers.

1.5.1 Effets sur les propriétés des sols

Les margines de leurs richesses en matière organique et en micronutriments tels que N, P, K, Ca, le Mg et Fe, peuvent en théorie être une bonne source pour les plantes. Cependant, leur addition au sol peut avoir comme conséquence, l'accumulation des sels et des composés phytotoxiques et peuvent potentiellement contaminer les nappes aquifères.

Les margines peuvent également avoir un effet délétère sur la porosité de sol et son pH, et la fraction phénolique antibactérienne empêche l'utilisation des margines comme fertilisant.

1.5.2 Effets sur les propriétés physiques des sols

Des études sur l'effet des margines sur la porosité des sols ont été menées [56] [2]. Ces auteurs ont montré que l'épandage en continu des sols par les margines a eu comme conséquence une augmentation de la teneur en carbone organique des sols et une réduction de la porosité de sol, ceci est due à une réduction des pores grands de grand diamètres (diamètre $> 1\mu\text{m}$) et une augmentation importante des pores plus fins (diamètre $< 0.1\mu\text{m}$). Ces changements dans la porosité sont attribués à l'effet combiné de la matière organique et des sels en suspensions ou dissoutes dans les margines. Ceci aura comme conséquence une réduction dans la vitesse d'infiltration de l'eau et sa rétention par le sol.

1.5.3 Effets sur les propriétés chimiques des sols

Par leur pH acide, l'épandage des margines peut affecter l'acidité des sols. Une légère acidification est considérée comme salutaire pour les sols alcalins parce qu'elle favorise l'assimilation de phosphore et d'autres éléments par les oliviers. En revanche, la neutralisation des margines avec la chaux avant leurs applications sur les sols acides est recommandée, puisqu'elle provoque une acidification de ces sols. D'autre part, des études ont été menées sur l'effet des traitements successifs avec les margines sur les propriétés chimiques des sols. Une étude a montré que 99 % des composés phénoliques ont été adsorbés par l'argile après la première infiltration par la margine. Cependant, le sol a perdu sa capacité d'adsorption après la

deuxième infiltration et la concentration en composés phénoliques a augmentée dans les lixiviats, qui peuvent contaminer par la suite les eaux souterraines [2].

D'autre part, une récente étude menée par [57] [21] sur l'effet des margines non traitées sur les propriétés des sols et sur la croissance des végétaux, a montré que cet effluent augmente la salinité des sols comme il affecte la croissance des plantes.

1.5.4 Effets sur les propriétés biologiques des sols

Dans un sol traité avec les margines, le nombre de micro-organismes par gramme de la terre est multiplié 2.5 fois par rapport à un sol non traité, cette augmentation de la flore microbienne et/ou de la faune microbienne est accompagnée d'une accentuation de l'activité de respiration. Ces auteurs [57] [21] et [8] rapportent que l'application des margines a un effet positif sur les populations des champignons, des bactéries fixatrices de l'azote, et les bactéries cellulolytiques. Cette augmentation de la biomasse bactérienne est attribuée à la fermentation des substances organiques dispersées et à l'aération améliorée du sol [2].

1.5.5 Effets des margines sur les plantes

Les margines exhibent une phytotoxicité sur la germination de diverses graines et la croissance précoce de plusieurs espèces végétales. La phytotoxicité des margines a été attribuée par plusieurs auteurs à son contenu en composés phénoliques et certains acides organiques tels que l'acide acétique et l'acide formique, qui sont des produits issus de métabolisme microbiens pendant le stockage [2].

1.5.6 Effets sur les cours de l'eau et les nappes souterraines

Les margines ont une teneur très élevée en sucre, si elles sont rejetées directement dans les cours d'eau, le résultat serait une augmentation du nombre de micro-organismes qui l'utiliseraient comme substrat et l'effet serait la consommation de l'oxygène dissoute dans l'eau, et ainsi, ils réduiraient la part disponible pour l'autre matière organique.

D'autre part, le phosphore accélère la croissance des algues et augmente les risques de l'eutrophisation. Ces deux processus peuvent causer un déséquilibre de l'écosystème des cours d'eau. De plus, contrairement aux composés azotés et carbonés, qui se transforment après leurs dégradations en CO₂ et en azote atmosphérique, les composés phosphorés ne peuvent pas être dégradés mais seulement précipités. Ceci signifie que leur concentration est revue à la hausse par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire, plantes - invertébrés - poissons - oiseaux préhensibles.

L'effet des margines sur les unités de traitement des eaux usées a été aussi soulevée. En effet, la pollution due à 1 m³ de margine correspond à 100-200 m³ des eaux usées domestiques. Cette surcharge peut être dramatique, en raison de sa forte variabilité. L'autre effet négatif des

margines est celui remarqué sur les canalisations des eaux usées qui est lié à l'acidité et à la teneur élevée en matières solides en suspension [58]. En raison de la concentration élevée des acides organiques (principalement les acides gras volatils), les margines sont très corrosives dans ces canalisations. Ces phénomènes de corrosion sont les raisons principales de l'interdiction formelle de rejet des margines dans les réseaux de collecte des eaux usées urbains [2].

1.5.7 Effets sur l'air

Les margines produisent des émissions de gaz ayant pour résultat une pollution olfactive. Plusieurs acides organiques volatils et d'autres substances organiques sont à l'origine de ces odeurs caractéristiques. L'analyse de la composition d'une margine stockée pendant plusieurs mois dans un étang ouvert a montré que presque la moitié de sa DCO se compose d'acides gras volatils. De plus, les phénomènes de fermentation ont lieu lorsque les margines sont stockées dans des étangs ouverts et/ou épandues sur le sol ou dans les cours d'eaux normales. Par conséquent, le méthane et d'autres gaz (sulfure d'hydrogène) émanent des étangs d'évaporation et polluent l'air.

1.6 Les techniques ou les procédés de Traitement des margines

Plusieurs techniques ont été utilisées de différents types pour le traitement des margines qui sont soit de type physique ou chimique ou biologique ou physico-chimique ou combinée.

1.6.1 Procédés physiques et physico-chimiques :

1.6.1.1 La filtration et l'ultrafiltration

Ce procédé repose sur la filtration à travers une membrane permettant la rétention de macromolécules de masse moléculaire supérieure à 500g/mol. La séparation se fait sous l'effet d'un gradient de pression de 3 à 10 bars. C'est une technique qui est actuellement appliquée à l'échelle industrielle pour le traitement des margines.

1.6.1.2 La coagulation et l'électrocoagulation

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

1.6.1.3 Procédé des membranes

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

1.6.1.4 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.

1.6.1.5 Procédés thermiques

L'évaporation naturelle est tributaire des conditions climatiques. En effet, elle dépend étroitement de la vitesse du vent, du degré d'ensoleillement et de l'humidité de l'air. Ce procédé consiste à stocker les margines dans des bassins de faible profondeur (0,7 à 1,5 m). Elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois selon les conditions climatiques.

1.6.1.6 Procédés d'oxydation avancés

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

Les méthodes de traitement étudiées et/ou appliquées sont mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau 1.3 : Procédés de traitement des margines

Type de traitement	Le procédé
Thermiques	Evaporation naturelle Evaporation forcée
Biologique Aérobie	Lagunage Anaérobie Aérobie-anaérobie Enzymatique : laccase
Physique Bio- filtration	Procède membranaires Neutralisation, précipitation / floculation Procédés d'adsorption
Physicochimique	L'électrocoagulation La coagulation –floculation
Traitement d'oxydation Avancé Ozonation Procédés électrochimiques Procédés Fenton	Oxydation humide
Traitement combiné	Ultrafiltration-oxydation avancée Oxydation avancée –traitement biologique Coagulation-oxydation avancée

1.7 La réglementation Algérienne et les rejets des huileries d'olives

L'agro-industrie exerce un effet négatif sur l'environnement. Le secteur de la production de l'huile d'olive est préoccupant, puisqu'il est responsable du rejet d'un effluent (les margines), un effluent avec des concentrations élevées en matières organiques et en autres éléments polluants (Tab 3),

Tableau : 1.4 Les normes pour la réutilisation des eaux usées épurées et rejet en zones sensibles

SE		CONSTANTINE	EN EUROPE
Matière	Unité	Concentration	
MES	Mg/L	10	20
DBO	Mg/L	10	15
DCO	Mg/L	50	50
AZOTE	Mg/L	10	10
PHOSPHORE	Mg/L	1	1
COLIFORMES	ML	1000/100	1000/100

Tableau : 1.5 Valeur limites des paramètres de rejets d'effluents liquide industriels
(Extrait de Journal officiel, réglementations algérien et européen)

24 Rabie El Aouel 1427 23 avril 2006		JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 26		2
<p>Art. 11. — Les opérations de contrôle, telles que définies ci-dessus, donnent lieu à la rédaction d'un procès-verbal établi à cet effet.</p> <p>Le procès-verbal comporte :</p> <ul style="list-style-type: none"> — les noms, prénoms et qualité des personnes ayant effectué le contrôle, — la désignation du ou des générateurs du rejet d'effluents liquides industriels et de la nature de leur activité, — la date, l'heure, l'emplacement et les circonstances de l'examen des lieux et des mesures faites sur place, — les constatations relatives à l'aspect, la couleur, l'odeur du rejet, l'état apparent de la faune et de la flore à proximité du lieu de rejet et les résultats des mesures et des analyses opérées sur place, 		<p>— l'identification de chaque échantillon prélevé, accompagné de l'indication de l'emplacement, de l'heure et des circonstances de prélèvement,</p> <p>— le nom du ou des laboratoires destinataires de l'échantillon prélevé.</p> <p>Art. 12. — Les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur.</p> <p>Art. 13. — Toutes dispositions contraires au présent décret et notamment les dispositions du décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, susvisé, sont abrogées.</p> <p>Art. 14. — Le présent décret sera publié au Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire.</p> <p>Fait à Alger, le 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006.</p> <p style="text-align: right;">Ahmed OUYAHIA.</p>		
ANNEXE I				
VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS				
N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7
<p>PH : Potentiel d'hydrogène DBO5 : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours DCO : Demande chimique en oxygène MES : Matière en suspension</p>				

ANNEXE II

TOLERANCE A CERTAINES VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS SELON LES CATEGORIES D'INSTALLATIONS

1 - INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE :

a - Abattoirs et transformation de la viande :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Volume /quantité	m3/t carcasse traitée	6	8
PH	-	5,5 - 8,5	6-9
DBO ₅	g/t	250	300
DCO	"	800	1 000
Matière décantable	"	200	250

b - Sucrierie :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	6-9	6-9
DBO ₅	mg/l	200	400
DCO	"	200	250
MES	"	300	350
Huiles et graisses	"	5	10

c - Levurerie :

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
PH	-	5,5 - 8,5	6,5 - 8,5
DBO ₅	mg/l	100	120
DCO	"	7 000	8 000
MES	"	30	50

PH : Potentiel d'hydrogène
 DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
 DCO : Demande chimique en oxygène
 MES : Matière en suspension

L'Algérie est un pays producteur de l'huile olive avec une production qui pourra augmenter dans les années à venir. Cependant, aucun texte législatif spécial pour le traitement, l'élimination et/ou la réutilisation des margines, ne figure dans les textes législatifs de l'Etat Algérien. En revanche et à titre comparatif, l'Italie, lui aussi un grand producteur de l'huile d'olive, dispose d'une législation pour l'élimination des margines dont les divers aspects du traitement et de

l'élimination des margines sont règles par des lois et des décrets législatifs, à titre d'exemple : "La Loi No. 574 de 11/11/1996, concernant l'utilisation agronomique des eaux de végétation et des margines". Cette loi est exclusivement consacrée aux effluents issus des huileries d'olive" [\[2\]](#).

1.8 Conclusion

L'industrie oléicole développe parallèlement avec sa production essentielle qui est l'huile d'olive, et qui est accompagné par la production de deux résidus, les grignons et les margines. Ces dernières représentent jusqu'à ce jour un problème environnemental pour la majorité des pays producteurs d'huile d'olive à cause de ces impacts négatifs sur l'environnement et par conséquent sur tous les êtres vivants.

De ce fait, nous avons bien citer dans ce présent chapitre :

- ❖ La production mondiale de l'huile d'olive.
- ❖ La production de l'huile d'olive en Algérie.
- ❖ Les différentes méthodes et processus d'extraction des huiles d'olive.
- ❖ Les impacts négatifs du rejet des margines sans aucun traitement , qui est capable de nuire l'environnement (sol, cours d'eau eaux superficielles, les nappes souterraines, plantes....).

□ Suite, la complexité de composer ces effluents par des charges organiques non biodégradables et minérales. Les processus biologiques d'élimination des margines restent inefficacités (non fiables) ce qui nécessitant des investissements importants pour résoudre ces problèmes résultants des margines.

Selon les littératures, l'application d'un traitement simple s'avère insuffisante et ou bien très couteuse, ainsi les résultats obtenus ne sont pas de grande efficacité. Dans le même contexte, nombreux techniques physicochimiques connues ont déjà affirmé leurs efficacités dans le domaine du traitement de ce type des effluents liquides. Parmi la quelles, il s'agit la technique de la coagulation-floculation avec différents réactifs chimiques (coagulants) utilisées individuels ou bien combinés avec des adjuvants (floculants) ont prouvés leurs efficiences. Enfin, le chapitre prochain sera consacré pour ce type de processus de traitement la technique de la coagulation-floculation.

Partie I

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

II.1 Introduction

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

En traitement des eaux, nombreuses procédées ont été pratiquées, parmi ces techniques on trouve la coagulation-floculation qui est considéré comme un procédé de traitement physico chimique qui vise à optimiser l'élimination des particules en suspension par les procédés de décantation et de filtration. Ces traitements favorisent l'agrégation des particules colloïdales en larges et denses agrégats. Ils se déroulent en deux étapes principales à savoir la déstabilisation des particules et la cohésion des particules déstabilisées pour former des agrégats volumineux. La déstabilisation et l'agrégation sont des phénomènes physicochimiques. La séparation par décantation et filtration met en jeu des phénomènes essentiellement physiques [22] [23].

Dans le cas du traitement des eaux, application principale des coagulants et flocculant, de gros efforts de recherche et développement sont nécessaires pour répondre à des exigences de qualités très réglementées imposées par le renforcement permanent des contraintes environnementales. Les études menées dans les laboratoires de recherche permettent d'acquérir une connaissance précise des phénomènes physico-chimiques qui gèrent la mise en œuvre des produits et d'adapter leurs caractéristiques aux évolutions de l'application [23]

L'objectif de notre présent chapitre est de donner une généralité sur le procédé de la coagulation-floculation des eaux dans le cas général.

Pour aboutir à notre objectif, nous allons exposer dans ce chapitre une description générale du procédé de la coagulation floculation. Dans lequel, nous allons exposer une définition générale du procédé de la coagulation floculation, et les différents types des particules à éliminer, ainsi les mécanismes du coagulation floculation. Tout on insistera sur la théorie de la double couche, les différents paramètres liés et ayant une influence sur le procédé de la coagulation floculation, les différents coagulants, leurs avantages et inconvénients et les différentes propriétés et paramètres influençant une bonne élimination de la pollution. Un aperçu sur les travaux qui ont pour but l'élimination du margine par coagulation floculation va être également marquée.

II.2 Théorie de la coagulation-floculation

II.2.1. Généralités

La coagulation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant une suspension stable de particules de très petite taille en solution - les colloïdes - à se séparer en deux phases distinctes [23].

Les particules colloïdales après avoir été déstabilisées, elles ont tendance à s'agglomérer

Lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres. La floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules. [3].

La coagulation-floculation facilite l'élimination de MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de flocs dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tous ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales [24].

La Coagulation et la floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats ; et la floculation, en permettant la croissance des agrégats accélère la séparation des phases [23].

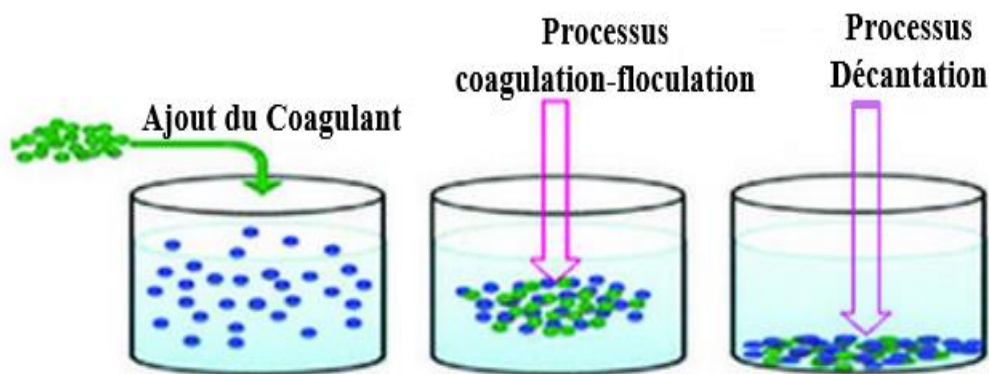


Figure II.1 : Coagulation-floculation processus pour le traitement d'une eau turbide
(Hayelom Dargo et al, 2016 [34]).

II. 2.2 Caractéristiques des particules à éliminer

L'eau contient de nombreux composés qui peuvent se regrouper en trois catégories :

- **Matières en suspension** : Ces éléments peuvent être d'origine minérale (sables, Limons, argiles...) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animales, acides humiques ou fulviques par exemple). A ces composés s'ajoutent les micros - organismes tels que bactéries, plancton, algues et virus. Ces substances sont responsables, en particulier, de la turbidité et de la couleur.
- **Matières colloïdales** : (moins de 1micron) : Ce sont des MES de même origine que les précédentes mais de plus petite taille, dont la décantation est excessivement lente. Elles sont également génératrices de turbidité et de couleur.
- **Matières dissoutes** : (moins de quelques nanomètres) : Ce sont généralement des cations ou des anions. Une partie de la matière organique est également sous forme dissoute. On trouve aussi des gaz (O₂, CO₂, H₂S, ...) [25].

II. 2.3 Les types des particules colloïdales

En effet, les colloïdes sont classés, arbitrairement, en deux groupes principaux :

- **Les colloïdes hydrophiles** : ils proviennent de substances solubles présentant une affinité pour l'eau, et qui adsorbent une couche d'eau liée, protectrice. Dans ce groupe se trouvent les protéines, les carbohydrates et, d'une façon générale, les produits organiques.
- **Les colloïdes hydrophobes** : généralement plus gros et n'ont pas de couche protectrice. Ils proviennent de substances peu ou pas soluble tels que les métaux, leurs oxydes et/ou leurs hydroxydes. Plus généralement, ce sont des produits minéraux.

L'existence des systèmes colloïdaux dépend de l'interaction entre deux particules. Elle met en jeu deux forces contraires :

- ❖ Une force de répulsion électrostatique qui tend à écarter les particules les unes par rapport les autres.

Cette force dépend de la charge des particules qui sont de même signe.

- ❖ Une force d'attraction (type de Van der Waals) liée à la structure et à la forme des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu [25].

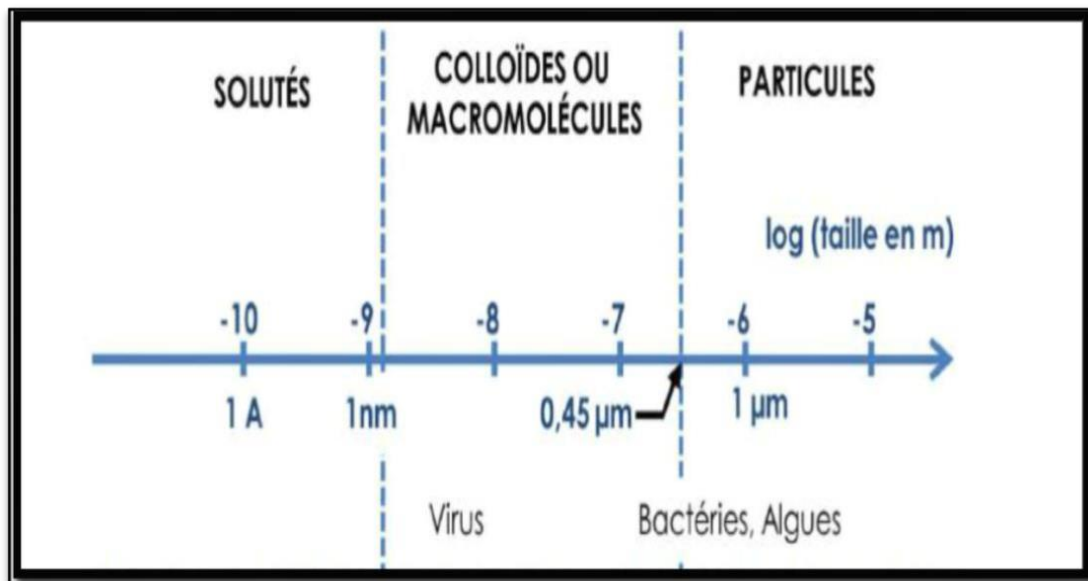


Figure II.2 : Nature et gamme de taille des particules colloïdales dans l'environnement [40]

II. 2.4 Décantation des suspensions colloïdales :

Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Ce temps va d'une seconde pour du gravier coagulé ayant un diamètre de 10 mm et une surface spécifique de $6.10^2 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ à 20 ans pour du colloïde de $10^{-2} \mu\text{m}$ ayant une surface spécifique de $6.10^8 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ [26].

Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation [27].

II.2.5 Stabilité des particules colloïdales (Théorie de la double couche)

Dans le tableau II.1 sont répertoriés certains matériaux ou organismes avec leur dimension et l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour que, sous la seule influence de leur poids, ces particules parcourent un mètre d'eau à 20 °C (Buffle, J. and Newman, M. 1992) [27].

Tableau II.1 : Temps de décantation de différentes particules d'après la loi de STOKES

Diamètre de particule		Type de particule	Temps de décantation pour 1 m d'eau	Surface spécifique $m^2.m^{-3}$	
mm	μm				
10	10^4	Gravier	1 seconde	6.10^2	MES décantations
1	10^3	Sable	10 secondes	6.10^3	
10^{-1}	10^2	Sable fin	2 minutes	6.10^4	
10^{-2}	10	Limon	2 heures	6.10^5	
10^{-2}	10	Kyste de protozoaire	20 heures	6.10^5	Colloïdes
10^{-3}	1	Argile	2 jours	6.10^6	
10^{-3}	1	Bactérie	8 jours	6.10^6	
10^{-4}	10^{-1}	Colloïde	2 ans	6.10^7	
10^{-5}	10^{-2}	Colloïde	20 ans	6.10^8	

Les particules colloïdales dans l'eau possèdent une charge électrique qui est généralement négative. Comme elles ont toutes la même charge, elles se repoussent et n'ont pas tendance à former des agrégats plus gros et donc plus facile à éliminer. Elles demeurent donc stables [41].

Une particule typique est représentée dans (Fig. II.3).

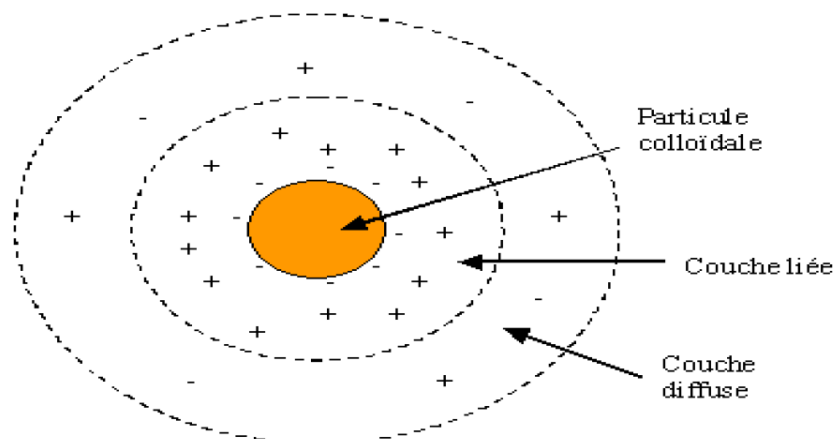


Figure II.3 : Double couche d'une particule colloïdale [43].

1. Force d'attraction-répulsion

Les colloïdes sont soumis à deux types de force de directions opposées :

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

- Si $FA > FR$, l'agrégation se produit.

- Si $FR > FA$, il y a principalement la répulsion entre les particules colloïdales [44].

L'énergie totale d'interaction (E) entre les particules colloïdales est la somme de l'énergie répulsive (E_r) due au potentiel électrique et l'énergie attractive (E_a) (Fig. I.4) [44].

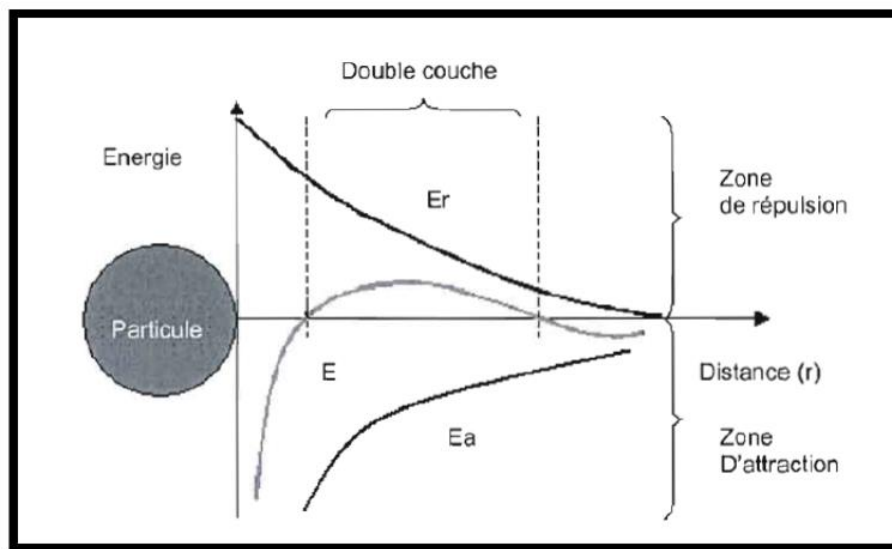


Figure II.4 : Effet de la distance entre deux particules colloïdales sur la force de répulsion Electrostatique : (E_r) la force d'attraction moléculaire (E_a) et la force résultante (E) [45].

Théorie de la double couche

Les colloïdes présents dans l'eau brute généralement sont très chargés négativement afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs, présents dans l'eau brut ou ajouté, viennent former une couche autour du colloïde [25].

Pour expliquer la grande stabilité des colloïdes, on fera appel à la théorie de la double couche électrique [40]. Diverses théories expliquent ce phénomène :

1- Théorie de Helmholtz : une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche fixée).

2- Théorie de Gouy-Chapman : la couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité est obtenue à une plus grande distance (couche diffuse) ;

3- Théorie de Stern : qui combine les deux théories précédentes et considère la formation d'une double couche : la première formée d'ions du liquide mais adhérente au colloïde, la seconde diffuse dans le liquide environnant. Comme illustré sur la figure I.5, le potentiel subit une première chute significative dans la couche fixée, puis diminue plus lentement à mesure que la distance augmente jusqu'à son annulation [46]. Un colloïde se caractérise par deux potentiels :

➤ ***La potentielle thermodynamique ou potentiel Stern :***

C'est la limite entre la partie de la solution qui se déplace avec la particule et la partie de la solution qui se déplace indépendamment de la particule [38].

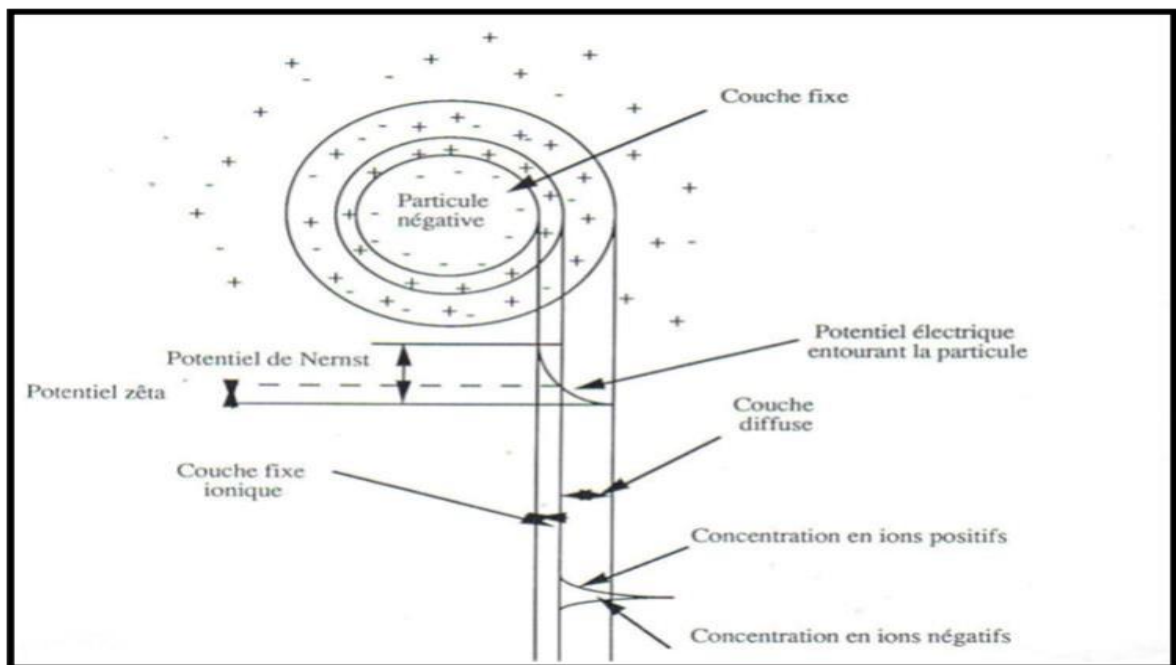


Figure II.5 : Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la double couche

➤ ***Le potentiel électrocinétique Zêta***

La limite entre la couche de STERN et celle de GOUY, définit le plan de cisaillement [46].

Le potentiel électrostatique mesuré au plan de cisaillement est appelé potentiel Zêta.

En pratique, il est négatif, plus la charge de la particule ne s'intensifie (négativement). Ainsi, au fur et à mesure qu'il diminue en valeur absolue, les particules peuvent s'approcher les unes et les autres plus étroitement, ce qui accroît les probabilités de collision [47]. L'annulation du potentiel Zêta est l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de

favoriser leurs agglomérations [41].

II. 2.6 La coagulation– floculation

La coagulation-floculation permet, par un processus physico-chimique, de transformer la suspension colloïdale ainsi que la matière organique dissoute en des particules plus importantes aptes à sédimenter. L'efficacité de cette étape de traitement est liée à la vitesse et au temps d'agitation, au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques [48].

II.2.6.1 La Coagulation

a) Définition

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par l'addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique.

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par l'addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces actions sont attirées et adsorbées sur la couche de Stern. Le potentiel Zêta s'annule ou voisine le zéro avec la neutralisation de toutes les charges avoisinantes. Il faudra donc que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en temps courte ou, en d'autres termes, utiliser un gradient de vitesse très élevé [44].

b) Stratégie

En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion rapide des produits chimiques. La floculation a pour objectif de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on peut facilement éliminer par les procédés de décantation et filtration [38]. Les essais de coagulation sont au préalable réalisés au Jar test afin de déterminer la dose adéquate du coagulant [40].

c) Modes de déstabilisation des particules colloïdales

La charge électrique et la couche d'eau qui entourent les particules hydrophiles tendent à éloigner les particules les uns par rapport les autres et, par conséquence, à les stabiliser dans la solution. Le but principal de la coagulation est de déstabiliser ces particules pour favoriser leur agglomération [22].

Quatre grands mécanismes agissent individuellement ou ensemble sont traditionnellement identifiés pour expliquer l'agglomération des particules au cours du procédé de la coagulation-floculation [41].

On peut obtenir cette déstabilisation par :

- a) compression de la double couche ;
- b) adsorption et neutralisation des charges ;
- c) emprisonnement des particules dans un précipité ;
- d) adsorption et pontage [22].

1. Compression de la double couche

Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion. Pour vaincre cette force on ajoute un électrolyte qui va créer au sein de l'eau une couche ionique plus élevée, qui va contribuer à faire diminuer l'épaisseur de la double couche électrique.

Il existe par ailleurs un potentiel d'attraction, ou force d'attraction, entre les particules. Ces forces, appelées force de Van der Waals, dépend des atomes qui constituent les particules et de la densité de ces dernières. Contrairement aux forces de répulsion, les forces de van der Waals ne sont pas affectées par les caractéristiques de la solution.

Lorsque l'épaisseur diminue, les particules peuvent se rapprocher davantage (elles se repoussent plus autant qu'avant) et les forces d'attraction de Van der Waals vont être supérieures aux forces électrostatiques ce qui favorise l'agrégation des particules [22].

2. Adsorption et neutralisation des charges

On peut toute fois expliquer la réstabilisation des particules colloïdales en posant l'hypothèse que des charges issues d'un surplus de coagulant sont adsorbées à la surface des particules. Les particules colloïdales ainsi rentabilisées possèdent alors une charge inversée, ce qui est contraire au but recherché [22].

3. Emprisonnement des particules dans un précipité

Pour la déstabilisation des particules colloïdales, on peut en outre les emprisonner,

Lorsqu'on ajoute en quantité suffisante des coagulants, habituellement des sels de métaux trivalents, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou FeCl_3 , on obtient un précipité appelé floc. Lorsque le pH de l'eau est situé dans une plage acide ou neutre, le floc, constitué de molécules de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, possède habituellement une charge positive. La présence de certains anions et de particules colloïdales accélère la formation du précipité. Les particules colloïdales jouent le rôle de noyaux lors de la formation du floc ; ce phénomène peut entraîner une relation inverse entre la turbidité

et la quantité de coagulant requise. En d'autres mots, une concentration importante de particules en suspension peut entraîner une diminution de la quantité de coagulant nécessaire [22].

4. Adsorption et pontage

Dans quelques cas, on a obtenu le traitement le plus économique en utilisant un polymère anionique lorsque les particules étaient chargées négativement. Ce phénomène, inexplicable à l'aide de la théorie électrique, peut toutefois être expliqué par le "pontage". Les molécules de polymère, très longue contiennent des groupes chimiques qui peuvent adsorber des particules colloïdales à une de ses extrémités, alors que d'autre sites sont libre pour adsorber d'autre particules. On dit alors que les molécules polymères forment des "ponts" entre les particules colloïdales. Il peut y avoir réstabilisation de la suspension, imputable à une concentration excessive de polymères. Dans ces conditions, les sites libres de plusieurs molécules de polymères s'accrochent à une même particule colloïdale. Cet ensemble particule-molécule de polymères ne peut plus par la suite absorber d'autres particules colloïdales [22].

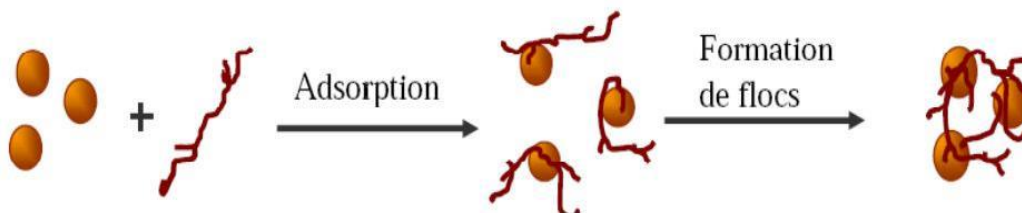


Figure II.6 : Adsorption et pontage à l'aide d'un polymère.

II.2.6.2 La floculation

Après avoir été déstabilisées, les particules colloïdales ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres, c'est la floculation. Le taux d'agglomération des particules dépend de la probabilité des contacts et de l'efficacité de ces derniers. La floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité de contact des particules, lesquelles sont provoquées par la différence de vitesse entre ces particules. Deux phénomènes de transport régissent la floculation [22] :

- **Floculation péri-cinétique** : due à l'agitation désordonnée des particules. En cas de floculation péri-cinétique, F_p , les contacts entre les particules sont causés par le mouvement aléatoire de celles-ci, dit mouvement brownien.

□ **Floculation ortho-cinétique** : On appelle floculation ortho-cinétique, la floculation provoquée par l'agitation de l'eau. L'agitation facilite l'agrégation en augmentant la probabilité des collisions entre les particules [22].

II.2.6.2 .1 : Flocculants utilisés

Un flocculant est un produit chimique qui va rassembler et agglomérer les microparticules flottant dans l'eau et que le filtre ne peut retenir. Ces agglomérats une fois solidifiés pourront être captés par la filtration ou tomberont au fond de l'eau pour être nettoyée par le robot, et la piscine retrouvera sa clarté.

Les flocculants peuvent être de trois natures différentes.

a) Flocculants organiques :

Les flocculants organiques sont des polymères solubles dans l'eau avec des poids moléculaires moyens allant d'environ 10^3 à plus de 5.10^6 et comprennent des flocculants naturels et synthétiques

b) Flocculants minéraux :

Substance qui a la propriété de flocculer ou d'agréger sous forme de flocons, des particules de colloïdes en suspension dans un solvant. On distingue des flocculants minéraux (silice activée, etc.), organiques et d'origine naturelle (alginates), synthétique (polyélectrolytes, etc.)

Flocculants minéraux est un produits chimiques qui adsorbent ou neutralisent l'eau brute qui ne contient pas suffisamment de solides en suspension. Les floccs connus sont à base de silice activée, de certaines argiles colloïdales comme la bentonite et le charbon actif en poudre , de certains hydroxydes à structures polymériques comme l'alumine et l'hydroxyde de fer, et de sable fin [40].

c) Flocculants de synthèses ou *synthétiques*

Ce sont des produits de monomères de très haut poids moléculaire. Ces polymères ont des rendements d'élimination des polluants plus élevés que les polymères naturels. (polyélectrolytes anioniques, cationiques ou non ioniques). Ils sont définis par le poids moléculaire et la densité de charge caractéristiques des polymères à longue chaîne [36].

Ces flocculants sont classés selon leur caractère ionique :

a) Anions : à base de polymères d'acrylamide et d'acide acrylique

b) Neutres : à base de polyacrylamide

c) Cations : acrylamide et diméthylaminoéthyle à base de méthacrylate ou d'acrylate de diméthylaminoéthyle [37].

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

II.2.6.3 Les étapes de l'agrégation

Diverses phases successives ou simultanées interviennent dans l'agrégation des particules qui sont l'hydrolyse (formation des radicaux hydroxydes métalliques), la coagulation et la floculation [25].

II.2.6.3-1 Coagulants utilisés

L'efficacité de la clarification dépend d'abord du coagulant utilisé. Les plus efficaces sont des sels de métaux, à base d'aluminium ou de fer, les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un flocc sont : le sulfate d'alumine, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$, l'aluminate de sodium, $NaAlO_2$, le chlorure d'aluminium, $AlCl_3$, le chlorure ferrique, $FeCl_3$, le sulfate ferrique, $Fe(SO_4)_3$, le sulfate ferreux, $FeSO_4$, le sulfate de cuivre, $CuSO_4$, et les poly-électrolytes [22]. Ils sont cités dans le tableau suivant [41] :

On a longtemps pensé que ces sels libéraient des ions Al^{+3} et Fe^{+3} qui neutralisaient la force de répulsion entre les particules colloïdales et favorisaient la coagulation. On sait maintenant que les mécanismes qui entrent en jeu sont plus complexes et que les produits d'hydrolyse des sels d'aluminium et de fer sont des coagulants plus efficaces que les ions eux-mêmes [22].

Lorsqu'on additionne à l'eau les sels d'aluminium ou de fer, ces derniers réagissent avec l'alcalinité de l'eau et produisent des hydroxydes, $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$, insolubles et formant un précipité [22].

Tableau II.2: Dérivés des sels d'aluminium et de fer [41].

Sels d'aluminium	Formule chimique	Sels de fer	Formule chimique
Sulfate d'aluminium	$Al_2(SO_4)_3$	Sulfate ferrique	$Fe_2(SO_4)_3$
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	Chlorure ferrique	Fe_2Cl_3
Aluminate de sodium	$NaAlO_2$	Sulfate ferreux	$FeSO_4$

II.2.6.3-2 Choix du coagulant:

Les critères de choix d'un coagulant sont nombreux. Son efficacité à réduire la couleur, la turbidité et les matières organiques d'une eau est essentielle. Et on ne peut négliger les effets secondaires comme les fuites en Fe^{3+} et Al^{3+} . Il faut savoir que le sulfate ferrique contient du manganèse sous forme de Mn^{2+} à raison de 0,057 g pour 100 g de coagulant. Le traitement d'eau chargée en matières organiques exige du sulfate ferrique. Les coagulants à base de sels d'aluminium permettent d'obtenir une eau traitée très faible en turbidité. La vérification de la dose de coagulant à mettre en œuvre passe par le JAR-TEST.

Les sels d'aluminium sont très largement utilisés dans le domaine de l'eau potable.

Les sels de fer sont plutôt destinés aux eaux résiduaires et en particulier pour l'élimination physico-chimique du phosphore. Le chlorure ferrique a sa place dans les filières de traitement des boues hydroxydes ou organiques [28].

En effet un certain nombre de paramètres doivent être pris en compte [59]:

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

II.2.6.3-3 Facteurs et Paramètres influençant le processus de la coagulation- floculation

Afin d'optimiser la coagulation, il faut tenir compte de plusieurs variables en interrelations, comme le pH, les sels dissous, la température de l'eau, le coagulant utilisé, les conditions de mélange, la turbidité, la couleur, grosseurs et concentration des particules colloïdales, et l'hydratation. Ces interrelations complexes interdisent actuellement toute approche théorique permettant de prédire quelles sont les concentrations optimales de coagulants [22].

1. Influence du pH

Le pH est la variable la plus importante à prendre en considération au moment de la coagulation. Pour chaque eau, il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement, plage qui est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. Lorsque la coagulation se produit hors de cette plage optimale, il faut soit augmenter la quantité de coagulant, soit se contenter d'une eau de moins bonne qualité. [22].

Pour les sels de fer et d'aluminium, les plages de pH optimales s'étendent respectivement de 4 à 6 et de 5 à 7. Pour certaines eaux, il faut parfois corriger le pH à l'aide de divers produits (acides, chaux ou soude). [22].

Pour abaisser le pH, il est plus avantageux, dans certains cas, d'augmenter la quantité de coagulant. Lorsque le pH est optimal, les produits solubles d'aluminium ou de fer sont pratiquement inexistantes [22].

2. Influence des sels dissous

Les sels contenus dans une eau exercent les influences suivantes sur la coagulation et la floculation [22] :

- a) modification de la plage de pH optimale ;
- b) modification du temps requis pour la floculation ;
- c) modification de la quantité de coagulant requis ;
- d) modification de la quantité résiduelle de coagulant dans l'effluent.

3. Influence de la température de l'eau

On dispose de peu d'informations en ce qui concerne l'influence de la température de l'eau sur la coagulation. Toutefois, l'expérience révèle que durant l'hiver, lorsque la température de l'eau avoisine 0°C, le floc se décante plus difficilement et a tendance à pénétrer plus profondément dans les filtres.

Une diminution de la température de l'eau entraîne une augmentation de sa viscosité ; c'est ce qui explique les difficultés de décantation du floc. De plus, pour une même vitesse de filtration, les forces de cisaillement qui s'exercent sur le floc sont plus importantes, ce qui en favorise le bris et l'entraînement dans le filtre. On peut surmonter de diverses manières les difficultés dues à une diminution de la température de l'eau [22]:

- a) On effectue la coagulation dans la plage de pH optimale pour cette eau à cette température.

b) On augmente la quantité de coagulant, ce qui a pour effet d'accroître la probabilité de collisions entre les particules et d'élargir la plage de pH optimale.

c) On augmente la turbidité de l'eau (par addition de glaise), afin d'alourdir le floc, ou on ajoute un aide-coagulant (silice activée ou poly électrolyte) pour alourdir et renforcer le floc.

4. Influence du coagulant

Le choix du coagulant peut influencer les caractéristiques de la coagulation. Ainsi, même si le sulfate d'aluminium est le coagulant le plus fréquemment utilisé, il peut être avantageux de le remplacer par du sulfate ferrique. Cette dernière procure en effet à plusieurs eaux une plage de pH optimale plus large que celle due au premier. De plus, pour un même pH élevé, le sulfate ferrique est moins soluble que sulfate d'aluminium [22].

On ne peut choisir un coagulant et en déterminer la concentration optimale, pour une eau donnée, qu'après avoir effectué des essais en laboratoire. La théorie qui explique les différents mécanismes de déstabilisation des particules colloïdales n'est pas suffisamment développée pour qu'on puisse résoudre un problème aussi complexe. Cette théorie est cependant très utile aux moments de la planification des essais de laboratoire et de l'interprétation des résultats obtenus [22].

5. Influence du mélange et vitesse d'agitation

Au cours de la coagulation et de la floculation, on procède au mélange des produits chimiques en deux étapes :

A la première étape, le mélange est énergique et de courte durée (180 s au maximum) :

C'est le mélange rapide. Le mélange est rapide (150 – 250 tr/min) et de courte durée (1 à 3 min), ce mélange a pour but principal de disperser les produits dans la totalité du volume d'eau à traiter. On effectue le mélange rapide en injectant les produits chimiques dans une zone de forte turbulence ou en utilisant des équipements de mélange mécanique. Un mélange rapide inadéquat entraîne en général un accroissement de la quantité de produits chimiques nécessaires.

A la deuxième étape, **le mélange est lent** 10 à 30 min à des vitesses moins énergétiques que la première (40 – 60 tr/min), ce type de mélange a pour but de favoriser les contacts entre les particules de floc. Cependant, le mélange doit être suffisamment énergique pour engendrer des différences de vitesse de l'eau dans le bassin, mais pas trop. En effet, c'est susceptible de le briser, même si la durée du mélange dans un bassin de floculation peut être de seulement dix minutes. (elle varie en général de 30 à 60 min) [22].

6. Influence de la turbidité

La turbidité des eaux de surface en grande partie due à la présence de particules de glaise dont le diamètre varié de 0,2 à 0,5 μ m. Il s'agit donc là de grosses particules colloïdales qui peuvent se déposer naturellement. La coagulation de ces particules est assez facile à réaliser lorsqu'on maintient le pH dans sa plage optimale. On peut faire par ailleurs les constatations générales suivantes [22] :

a) Il faut ajouter une concentration minimale de coagulant pour obtenir une certaine quantité de floc.

b) Lorsque la turbidité augmente, il faut augmenter la concentration de coagulant.

L'augmentation de la quantité de coagulant ne varie toutefois pas de façon linéaire en fonction de l'augmentation de la turbidité.

c) Lorsque la turbidité est très élevée, la quantité de coagulant nécessaire est relativement faible, car la probabilité de collision entre les particules est très élevée. Par contre, lorsque la turbidité est faible, la coagulation est difficile.

d) La matière organique adsorbée sur les particules de glaise n'exerce aucune influence sur la quantité de coagulant nécessaire.

e) Lorsque la turbidité est due à des particules de diamètres variées, il est plus facile d'effectuer la coagulation que lorsqu'elle est imputable à des particules de diamètre sensiblement égal.

f) La coagulation d'une faible concentration de particules de glaise dépend principalement du coagulant et de la composition chimique de l'eau.

g) Il est toujours plus difficile de coaguler les eaux contaminées par des eaux d'égout domestiques et industrielles, car elles exigent des concentrations de coagulant plus importantes que les eaux non contaminées.

7. Coagulation et la couleur

En général, la couleur d'une eau est due à la décomposition de matières organiques contenues dans l'humus des sols. Elle dépend donc d'une grande variété de composés organique, dont les substances humiques. [22].

Des études ont révélé que 90% des particules responsables de la couleur avaient un diamètre supérieur à 3.5 nm ; ces particules sont donc des particules colloïdales beaucoup plus petites que les particules de glaise responsable de la turbidité (rappelons que le diamètre des particules de glaise est de l'ordre 1 μ m). La plupart des particules responsables de la couleur possèdent des

charges négatives à leur surface, dont l'intensité dépend du degré d'ionisation et du pH de l'eau [22].

On peut dire que les particules responsables de la couleur sont de natures organiques, hydrophiles, petites et chargées négativement. Les mécanismes qui permettent l'élimination de la couleur ne sont pas les mêmes que ceux utilisés pour celle de la turbidité. La quantité de coagulant requise est fonction de la couleur initiale : pour un pH optimal, la couleur résiduelle décroît proportionnellement avec l'augmentation de la quantité de coagulant utilisée. Le pH optimale pour l'élimination de la couleur varie entre 4 et 6, alors que le pH optimal pour celle de la turbidité varie entre 6,5 et 7,5. Le pH optimal pour l'élimination de la couleur étant faible, on doit, dans certains cas, le relever avant la filtration, afin de faire précipiter les composés de fer et d'aluminium, qui sont solubles à des pH faibles [22].

8. Dimensions et concentration des particules colloïdales

Il existe un seuil propice, pour la coagulation, du point de vue dimensionnel. Pour les particules dont les dimensions sont inférieures au micron, les forces de surface deviennent prépondérantes vis-à-vis des forces de masse. Dans ces conditions, on constate un état de dispersion stable due aux effets conjugués du mouvement brownien. De même, il s'avère que la concentration des particules ; c'est-à-dire le nombre de charges électriques à mettre en jeu pour rompre le potentiel zêta, a une grande influence sur la coagulation.

Cette coagulation est très difficile quand la concentration colloïdale est basse, sachant que le taux de contact interparticulaire se trouve probablement baissé [29].

9. Etat d'hydratation :

L'hydratation est un phénomène complexe dont les effets se répercutent sur le taux d'agrégation des colloïdes. Dans une solution aqueuse, les particules microscopiques s'hydratent et s'enveloppent de liquide inter micellaire. Cette monocouche d'eau absorbée chimiquement sur les surfaces des particules (ex: les oxydes métalliques, les argiles et le quartz) produit l'effet d'une gaine isolante protectrice, s'opposant à l'agrégation des particules, par réduction de la tension superficielle à l'interface particule liquide, par conséquent, la stabilité des colloïdes se trouve renforcée. Aussi, les interactions colloïdes-eau peuvent retarder l'agrégation des systèmes colloïdaux. Ce phénomène peut être contrarié par l'augmentation de la quantité de coagulant et le prolongement de l'opération [29].

II.2.6.3-4 Avantages et inconvénients (coagulation/floculation)

A) Les avantages :

Le traitement des eaux implique des opérations de très grande échelle. Aucun autre procédé de technique séparative ne met en jeu d'aussi grands volumes. Il est donc nécessaire, compte tenu de la qualité et de la constance du résultat attendu, de disposer d'un procédé performant. Les techniques membranaires se développent dans ce domaine, mais la coagulation floculation reste actuellement le procédé physico-chimique le moins cher par rapport à la quantité de particules éliminées. La sédimentation est en effet le procédé de séparation le plus économique en termes de consommation d'énergie. Les technologies les plus récentes exigent une vitesse de sédimentation minimum d'un mètre par heure. Ce qui correspond selon la loi de Stokes, qui énonce qu'une particule sphérique isolée qui tombe en régime laminaire dans un fluide atteint une vitesse V_0 proportionnelle au carré de son diamètre- à la vitesse de sédimentation d'une particule de silice de 1.7 micron dans une eau à 20°C. Il ne serait donc pas possible par exemple de séparer correctement avec les équipements disponibles dans les stations d'épuration des bactéries isolées (vitesse de sédimentation de cinquante centimètres par heure) et encore moins un virus qui mettrait deux années pour parcourir un mètre. La coagulation-floculation permet d'agréger ces particules colloïdales en floccs d'une taille comprise entre 100 microns et quelques millimètres, suffisamment denses pour sédimenter facilement [22].

B) Les inconvénients :

L'un des désavantages de cette méthode est la nécessité d'ajouter des produits chimiques qu'il faut transporter et entreposer, ce qui augmente les coûts d'opération. De plus, le produit chimique ajouté induit également l'ajout d'anions indésirables (ex : sulfates) et la production de boues métalliques n'est pas non plus désirable. D'autre part si le coagulant est sous-dosé, la clarification est défectueuse ; s'il est surdose, la clarification est tout aussi défectueuse et ceci de façon quasiment irréversible. On perd ainsi à la fois de l'eau et du réactif qui coûte cher [30].

II.2.6.3-5 Domaines d'application:

Les applications industrielles de la coagulation et de la floculation sont nombreuses. On cite la séparation de la caséine du lait qui est l'une des premières étapes de la fabrication de nombreuses spécialités fromagères. Toujours dans l'industrie agroalimentaire, on trouve également des étapes de coagulation ou floculation dans la clarification de boissons. Dans un autre secteur industriel, la fabrication du papier, des coagulants et floculant sont utilisés pour retenir les pigments minéraux opacifiants au sein des fibres de cellulose lors de la formation des feuilles. Mais la principale application des coagulants et floculant est le traitement des eaux [23].

L'utilisation de coagulation floculation dans le domaine de traitement des eaux potable est primordiale, et donne des résultats admissibles.

Alors que l'utilisation de ce procédé de traitement pour le traitement des margines est efficace vis-à-vis protection de l'environnement.

II.3 Conclusion

Dans ce présent chapitre, nous avons prouvé le procédé de coagulation-floculation parmi les techniques alternatives aux traitements des eaux usées industrielles et agroalimentaires.

Le procédé de coagulation-floculation est indispensable dans l'étape de purification des eaux ; En effet cette technique elle est couramment utilisée pour séparer les matières en suspensions ainsi que les matières colloïdales dans l'eau. Cette méthode dépend de nombreux facteurs afin d'obtenir une eau prête à être envoyé au décanteur pour une clarification finale avant le rejet dans l'environnement.

Partie II :
Partie expérimentale

Partie II

Chapitre I : Matériels et méthodes

I.1. Introduction :

Le travail expérimental de ce mémoire a été réalisé au niveau de laboratoire de département d'hydraulique, Facultés de technologie Université Mohamed Boudiaf de M'SILA,

Il est important de signaler que l'objectif de ce chapitre est d'étudier les paramètres influençant le fonctionnement de la technique Coagulation Floculation (C-F). À savoir, le temps et la vitesse d'agitation, le temps de décantation, la dose optimale de coagulant (SA) et d'un floculant chimique (anionique), le pH initial et l'effet de l'ajout d'un floculant (Chemifloc) sur l'élimination de certains paramètres caractéristiques des margines.

Plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques ont été utilisées pour le but de voir les effets d'un coagulant (Le sulfate d'aluminium) seul ou bien combiner avec un adjuvant (Chemifloc) sur un effluent liquide (margines) comme un polluant agroalimentaire. Dans ce chapitre nous présenterons les appareils et les méthodes utilisés pour effectuer les essais expérimentaux pour atteindre nos objectifs. Plusieurs paramètres ont été mesurés ou calculés par des matériaux et des méthodes appropriés. Dans le même contexte nous décrivons également la préparation et la caractérisation des coagulants, ainsi que le protocole expérimental de la méthode de coagulation-floculation par les essais de jar-test.

I.2. Matériel et méthodes

I.2.1 Échantillonnage :

Les margines utilisées dans notre étude proviennent d'une unité de production d'huile d'olive équipée d'un système par centrifugation à trois phases d'extraction d'huile d'olive, cette unité se situe dans la région de Biskra (Sud-est d'Algérie). Les échantillons ont été prélevés pendant la campagne oléicole en janvier 2023, à partir du bassin de stockage des margines avant qu'elles soient rejetées dans le réseau d'égout d'assainissement de l'unité (sans aucun traitement). Les margines prélevées sont transportées en toute sécurité dans des flacons de 5 litres, puis ont été conservés à l'abri de la lumière à 4°C pour une utilisation ultérieure (pour l'analyse physicochimiques et le traitement). Il est important de signaler qu'aucun additif chimique n'est employé pendant la production de l'huile d'olive.

I.2.1.1. Description du procédé d'extraction des margines

Il est important de rappeler d'une part que, les margines sont les déchets effluents liquides obtenus à partir de l'extraction d'huile d'olive. D'autre part, les systèmes d'extraction de l'huile d'olive sont au nombre de trois, système discontinu (de presse) ou système traditionnel, système continu à trois phases et système continu à deux phases (centrifugation). Les échantillons que nous avons utilisés dans notre étude ont été retirés à partir d'une unité

d'extraction équipée d'un système d'extraction continu par centrifugation à trois phases. Les grignons, les margines et les huiles constituent les trois phases de ce système. Ce dernier est composé de deux centrifugations, la première pour séparer les grignons et les huiles plus les margines et la deuxième pour séparer les huiles et les margines (Photos I.7 et Photos I.8).

I.2.1.2 Les étapes les plus importants d'extraction d'huile d'olive :

Généralement le procédé d'extraction d'huile d'olive est passé par plusieurs étapes nous citons notamment :

➤ *Opérations préliminaires (pesées, nettoyage, effeuillage et lavage)*

À l'arrivée des olives à l'huilerie, les olives sont pesés puis nettoyés dans un système effeuilleuse-laveuse permettant de retirer les impuretés (terre, cailloux, feuilles...). Et ensuite passé à l'effeuillage qui s'effectue grâce à une machine munie de ventilation et le lavage est réalisé par trempage des olives dans un bac à circulation d'eau forcée (Photos I.1 et Photos I.2).



Photos I.1 : Opérations préliminaires (a-Stockage b-Pesé c- Evacuation d- Effeillage e- Lavage)



Photos I.2: L'effeuillage avec une machine munie de ventilation

➤ **Broyage**

Le broyage se fait grâce à un broyeur mécanique, afin d'obtenir une pâte d'olive. Peau, pulpe et noyaux sont ainsi écrasés et broyés. Dans cette étape les olives sont réduites en une pâte plus ou moins homogène qui devra être malaxée (Photos I.3).



Photos I.3 Le broyage : a) A gauche broyage traditionnelle
b) A droite gauche broyage moderne

➤ **Malaxage**

L'unité est équipée par deux bassins de malaxage à pâles ou à hélices. Ce malaxeur permet d'une part, l'homogénéisation de la pâte et d'autre part, la coalescence des gouttes d'huile : les microgouttelettes d'huile qui viennent d'être libérées de leurs vacuoles cellulaires vont se regrouper afin de former des gouttes de plus grande taille qui seront plus faciles à extraire de la pâte (Photos I.4- Photos I.5)



Photos I.4 : Le malaxage (bassin de malaxage)



Photos I.5 : L'homogénéisation de la pâte après le malaxage

➤ Séparation des phases

Dans cette unité, après le malaxage, la pâte homogénéisée passe directement à la séparation d'une part des phases solide-liquide qui s'effectue par centrifugation dans un décanteur (Photos I.6).



Photos I.6:Le décanteur

D'autre part de la phase liquide –liquide, (mélange d'eau et d'huile) passe par une deuxième séparation soit par centrifugation (extraction de l'huile à chaud) ou bien par une simple décantation gravitationnelle (extraction de l'huile à froid)(Photos I.8). Après cette étape de

séparation, le résidu liquide appelé margines sont évacuées directement dans le réseau d'égout (Photo I.11).



Photos I.7: Séparation des phases solides (grignons)-liquides (mélange d'eau et d'huile)



Photos I.8: Séparation des phases liquides (Huile)-liquides (margine)



Photo I.9 :L'extraction finale de l'huile d'olive

La Photo I.10 représente le point de prélèvement des échantillons au sein de l'unité d'extraction de l'huile d'olive (*Maassara El Biskrya*).



Photos I.10 : Prélèvement des échantillons de margines

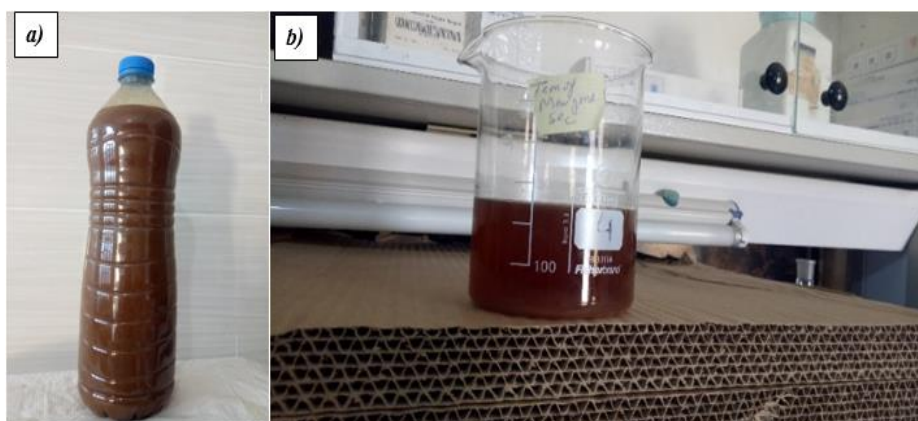


Photos I.11 : Rejet des margines vers le réseau d'égout

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

Avant de procéder à la caractérisation des margines (brutes et après traitement) et aux expériences expérimentales de la coagulation-floculation, il est important de signaler que nous avons effectué une dilution aux margines au 1/100. La dilution des margines a été faite afin de faciliter leurs dosages et traitements. Parce que les margines collectées étaient trop troubles et intenses (Photo **I.12-a**).

Il est important de signaler qu'au démarrage de nos essais, nous avons testé la dilution au 1/10, mais nous avons rencontré des difficultés dans leurs traitements et dans la méthode de dosage.



Photos I.12 : a) Échantillon de margine brute

b) Échantillon de margine diluée 1/100

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

L'identification des caractéristiques physico-chimiques de la phase liquide des margines est basée sur l'étude de certains paramètres tels que : le pH, la turbidité, la conductivité, la demande biologique en Oxygène pendant 5 jours d'incubation (DBO_5), et l'absorbance.

Généralement les méthodes de dosage de l'ensemble des différentes grandeurs/paramètres sont déterminées soit par les méthodes standards d'analyse principalement décrites par **Rodier (1996)**, ou dans les catalogues des instruments utilisés. Les résultats d'analyses physico-chimiques réalisés pour ces effluents liquides sont présentés dans le tableau **I.1**.

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

Paramètre	Margine diluée 100 fois
pH	4,67 et 5
Température °C	18 et 20
Conductivité (ms/cm)	2,85 mS
Turbidité (NTU)	334
DCO (g O ₂ /l)	3,12
DBO_5 (g O ₂ /l)	0,977 et 1,09
Couleur	Marron
DCO/ DBO_5	Supérieur à 3

I.3.2. Détermination des paramètres physico–chimiques

A. Turbidité :

La turbidité permet d'évaluer la quantité des particules en suspension, notamment les substances colloïdales (argiles, limons, particules de silice, matières organiques, etc.) (Rodier, 1996 ; Rejeseck, 2003).

La mesure de la turbidité permet de déterminer la qualité de l'eau. Sa clarté et sa transparence sont des images de haute qualité. Le turbidimètre permet de mesurer la quantité de lumière diffusée à angle droit par un faisceau lumineux traversant l'échantillon. Les résultats sont directement exprimés en UTN. Nous avons utilisé un appareil de type Hanna instruments "HI88703". Les marges sont caractérisées par une couleur marron foncé (Photo I.12- a), cette coloration a été déduite visuellement.

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

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



Photos I.13: Turbidimètre Hanna "HI88703"

B. Température et pH :

Les valeurs de la température sont lues directement sur l'écran du pH-mètre.

Le pH est en relation étroite avec la concentration des ions hydrogène (H^+), la mesure du pH doit être effectuée suivant des modalités spécifiques. Le pH d'une solution est le cologarithme décimal de l'activité de la solution en ions hydrogène nous avons utilisé un pH-numérique de type "Hanna, pH210" pour mesurer le pH. Avant chaque essai, nous avons calibré l'appareil à l'aide des solutions tampons 4, 7 et 10

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

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

**Photo I.14 :** Microprocesseur pH Mètre "Hanna pH 210"**C. Spectrophotomètre :**

L'absorbance des différents prélèvements se mesure sur le surnageant clair. Ces mesures se font en spectrométrie UV visible de marque Shimizu-2401 après la prise de ligne de base avec de l'eau déminéralisée (**Photo I.15**) L'absorbance permet d'estimer la coloration des effluents de façon indirecte.

**Photo I.15 :** Spectrophotomètre UV-Visible

D. Agitateur magnétique

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



Photo I.16: Agitateur magnétique

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

La demande biochimique en oxygène (DBO) est une expression pour indiquer la quantité d'oxygène qui est utilisée pour la destruction de matières organiques décomposables par des processus biochimiques. La mesure de la DBO₅ est faite selon la méthode manométrique (par mesure de pression dans un système fermé) basée sur le principe du respiromètre de WARBURG au cours duquel la respiration de la biomasse est directement mesurée par un appareil. Un volume d'échantillon est placé dans des flacons à bouchon rodé.

La mesure de la demande biologique en oxygène (DBO₅) est un paramètre essentiel pour le traitement des effluents liquides comme les margines. Pour la DBO₅, les échantillons dilués ont été incubés dans un incubateur (Oxitorp BOX) DBO-mètre qui donne la quantité d'oxygène consommée par les bactéries durant 5 jours à 20°C et à l'obscurité.

- **Principe de la méthode manométrique**

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

sera piégé par une solution de l'hydroxyde de potassium (KOH) qui se trouve dans le joint caoutchouc du flacon. Ainsi il se développe une dépression dans la bouteille.

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

❖ Mode opératoire

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

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

Gamme de la DBO ₅ (mgO ₂ /L)	Volume de l'échantillon(mL)	DosageATH
0 - 40	428	10 gouttes
0 - 80	360	10 gouttes
0 – 200	244	5 gouttes
0 – 400	157	5 gouttes
0 – 800	94	3 gouttes
0 – 2000	56	3 gouttes
0 – 4000	21,7	1 goutte



Photo I.17: DBO-mètre OxiDirect

I.3.2.2 Mesure des matières en suspensions (MES)

Pour la mesure des matières en suspension (MES), on filtre 20 ml (0.02 l) des échantillons avec un filtre à 0.45 μm , on place le filtre dans une coupelle qu'on laisse sécher pendant 24 heures dans une étuve à 105 °C.

La concentration des matières en suspension (MES) s'exprime par :

$$\text{MES (g/L)} = (M_2 - M_1) / V$$

Avec :

M_1 la masse de l'ensemble de la coupelle et du filtre propre (en g)

M_2 correspond à la masse de la coupelle du filtre et des matières en suspension après séchage. Les filtres et les coupelles sont placés à l'étuve 24 h avant leur utilisation de sorte que le poids M_1 corresponde bien au poids sec.

V : le volume de l'échantillon à analyser $V=20\text{ml}$

I.3.2.3 Les équipements utilisés :

Les équipements les plus utilisés dans ce travail sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau I.5 Tableau des équipements utilisés

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

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

I.4.1. Coagulants et adjuvants testés

I.4.1.1 Coagulants testés

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

- ❖ Le sulfate d'aluminium hexadécahydraté de formule chimique : $\text{Al}_2\text{O}_{12}\text{S}_3, 16\text{H}_2\text{O}$, masse molaire égale à 630.40 g/mole, pureté 95 % et pH 3.0–4.

Les informations nécessaires sur ce type de coagulants sont :

Le sulfate d'aluminium : est un produit de Sigma-Aldrich (Flukaanalytcs), produit d'Allemagne.

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

Il est appelé aussi aide de la coagulation. Dans notre étude nous avons testés d'adjuvants : Chemifloc.

Le nom CHEMIFLOC® AH 20P Polyélectrolyte comprend une gamme complète de floculant synthétique de différents poids moléculaires et fonctionnalité ionique, et qui sont appropriés pour la séparation solide/liquide dans un ample spectre de procédés chimiques et traitements des eaux urbaines et industrielles. Hauts niveaux d'efficacité sont obtenus pour la décantation de solides en suspension, utilisant généralement un coagulant des habituels pour le traitement des eaux avant du floculant.

➤ Réactifs utilisés pour l'ajustement du pH :

- ✓ Hydroxyde de sodium NaOH
- ✓ Acide Hydrochlorique HCl

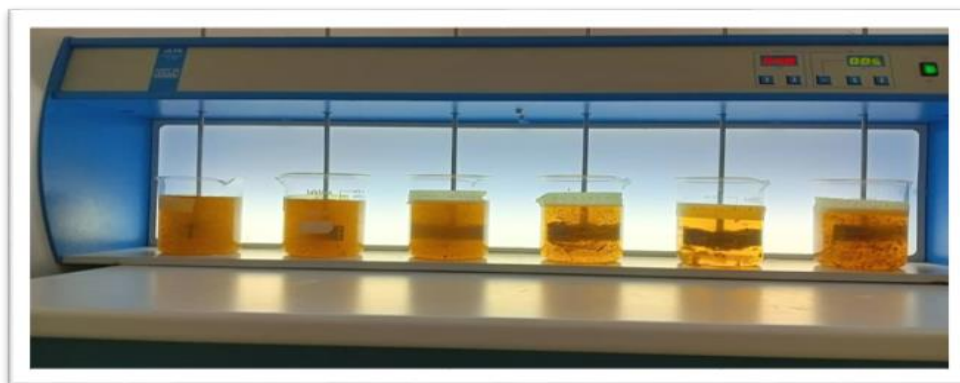
I.4.2 Description des tests de la coagulation-floculation :

I.4.2.1 Procédure expérimentale :

Afin de poursuivre le phénomène de la coagulation-floculation et l'optimisation des paramètres qui l'influent, nous avons effectué des séries d'essais sur Jar test en laboratoire (Photo I.18)

Le Jar Test est un appareil couramment utilisé pour les essais de coagulation-floculation. Il est composé de 6 postes à vitesse de rotation individuelle variant de 0 à 250 tr/min, un régulateur de vitesse (vitesse réglable) et une minuterie (Photo I.18). Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béchers remplis chacun de 500 ml de la phase liquide des margines diluer aux 1/100. Les vases de floculation utilisés sont

des béchers de forme haute de 95 mm de diamètre utile et d'une capacité de 1 L. Les agitateurs sont des pales rectangulaires de 2 x 5,5 cm et placées à 4 cm du fond du bécher.



(Photo I.18): Appareil du Jar test

I.4. 3 Préparation du coagulant :

Nous avons utilisé les réactifs Sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Chlorure ferrique (FeCl_3) Comme coagulant et Chemifloc comme floculant pour les essais de coagulation-floculation. Une solution mère est périodiquement préparée par dissolution de 20 g de ce réactif dans 1 litre d'eau distillée. Cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

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

Avec :

C_m : concentration de la solution mère (mg/L),

V_m : volume à prélever de la solution mère (ml)

C_f : concentration de la solution fille (mg/L),

V_f : volume de la fiole où on va mettre le volume prélevé (V_m) ou le volume de la solution à traiter (ml).

Exemple :

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

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

I.4.4. Protocole expérimental

✚ Détermination du temps et de la vitesse d'agitation :

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar- Test » Cette méthode consiste à introduire un coagulant (La dose du sulfate d'aluminium est

fixée à 200 mg/L) dans une série de 6 béchers d'un 600 mL contenant 500 ml de margines diluées 100 fois. Les essais de coagulation-floculation ont été réalisés en 3 phases

- Phase d'agitation rapide :150, 200 et 250 tr/min Les temps d'agitation sont 2 et 3 min permettant ainsi d'assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes et pour introduit le temps et la vitesse d'agitation de coagulant
- Phase agitation lent:30, 40 et 60 tr/min Les temps d'agitation sont 17 20 et 30 min dans le but évité de briser les floccs formés et introduit le temps et la vitesse d'agitation de flocculant.
 - Phase de décantation pendant 60 minutes :Pour évaluer l'efficacité des coagulations-floculations sur le traitement des margines

Détermination de la dose optimale des coagulants $Al_2(SO_4)_3$.

Dans une série de béccher (Jar test) :

1. Introduire 500mL des margines diluées 100 fois
2. Ajouter des doses croissantes de coagulants (100 à 600 mg/l) de $Al_2(SO_4)_3$.
3. Mettre sous agitation rapide (150 tr/min.) pendant 3 minutes.
4. Réduire l'agitation à 40 tr/min, et laisser le mélange sous agitation lente pendant 20 min.
5. Arrêter l'agitation et laisser décanter.
6. Après 10 – 60 min de décantation, prélever chaque 10 min une quantité suffisante du surnageant (l'eau claire) dans chaque béccher, mesurer les paramètres de rendement choisis (pH, Turbidité.)

Optimisation du pH en fixant la dose optimale du coagulant

Après avoir fixé les doses optimales de coagulant, le même protocole expérimental utilisé précédemment été suivi, mais cette fois le pH a été varié de (2 à 12) en utilisant une solution de HCl (0.1 N) ou une solution de NaOH (2 N) afin de trouver la plage de pH optimale pour une meilleure réduction des polluants.

Combinaisons entre les coagulants et flocculant :

Nous avons effectué les combinaisons suivantes:

Variation du chemifloc (100 à 600mg/L) avec une dose optimale de sulfate d'aluminium

Variation du chemifloc (100 à 600mg/L) avec une dose optimale chlorure ferrique

Après avoir fixé les doses optimales de coagulant, le même protocole expérimental utilisé précédemment a été suivi.

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

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

X : Turbidité, DBO₅, Absorbance ; C_i est la concentration initiale de X dans les margines et C_f : concentration finale de X dans les margines traitées.

I.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les appareils utilisés et les principales méthodes expérimentales et les étapes suivies au cours notre expériences pour atteindre nos objectifs, par l'étude des performances des deux coagulants utilisés par le procédé de la coagulation-floculation pour objet de la réduction de la charge polluante des margines. En début une description du point de prélèvement de notre margine a été présenté, en suite nous avons présentées les différentes méthodes d'analyses physico chimiques adoptées pour la phase liquide. Une description de l'essai de Jar-Test a été également présenté. En outre une description des coagulants testés (sulfate d'aluminium) a été également présenté.

Partie II

Chapitre II : Résultats et discussions

II .1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des performances /l'efficacités d'un procédé physico-chimique. C'est le système nommé de coagulation et floculation (C-F) pour le traitement d'un effluent liquide agroalimentaire résultant d'une extraction de l'huile d'olive, les eaux de végétation (margines). En utilisant deux coagulants (Sulfate d'aluminium)et Chlorure ferrique) seul et combiner avec un adjuvant (CHEMIFLOC) pour réduire la charge polluante des margines.

Les expériences ont été effectuées pour étudier l'effet de certains paramètres de fonctionnement du procédé, à savoir : l'effet de la vitesse et le temps d'agitation, le temps de décantation, la dose (la concentration) et le type du coagulant, l'effet du pH initial, la concentration du floculant.

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

La vitesse d'agitation et le temps sont des grandeurs essentielles dans le processus de coagulation - floculation. En effet la coagulation requête/ nécessite une vitesse d'agitation rapide afin de déstabiliser les particules en suspension par l'addition d'un réactif chimique (le coagulant), le coagulant et les particules se rencontrent et se neutralisent pour assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes[22]

La floculation nécessite une vitesse relativement lente dans le but de favoriser la mise en contact et la rencontre des particules contigües et éviter de briser les floes formés [22]. On cherche au final d'obtenir une eau plus lumineuse et à obtenir des floes volumineux pour faciliter leur décantation ultérieurement.

II. 2.1 Etape de la coagulation

II. 2. 1 Détermination du temps et la vitesse d'agitation durant la coagulation

Introduire une dose de coagulant sulfate d'aluminium (200 mg/l) dans une série de béchers contenant 500 ml des margines diluer (1/100) à des vitesses de 150, 200 et 250 tr/min (considérer comme des vitesses rapide) respectivement pendant les temps d'agitation de 2 et 3 min d'agitation. sont 2 et 3 min. Pour chaque vitesse considérée on varie la durée d'agitation. Après chaque période d'agitation, on a réduit la vitesse à 60 tr/min pendant 20 min. Après ce temps, l'appareil s'éteint, on soulève les outils d'agitation (pales rectangulaires) et on laisse décanter pendant une durée de 60 min.

A chaque 10 min on prendre un prélèvement de 50 ml de surnageant (l'eau claire) est prélevé avec une pipette à partir de chaque béccher avec prudence sans perturbation du liquide pour l'analyse, et en mesurer la turbidité, et on calcule le rendement d'élimination de ce paramètre. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (II 1)

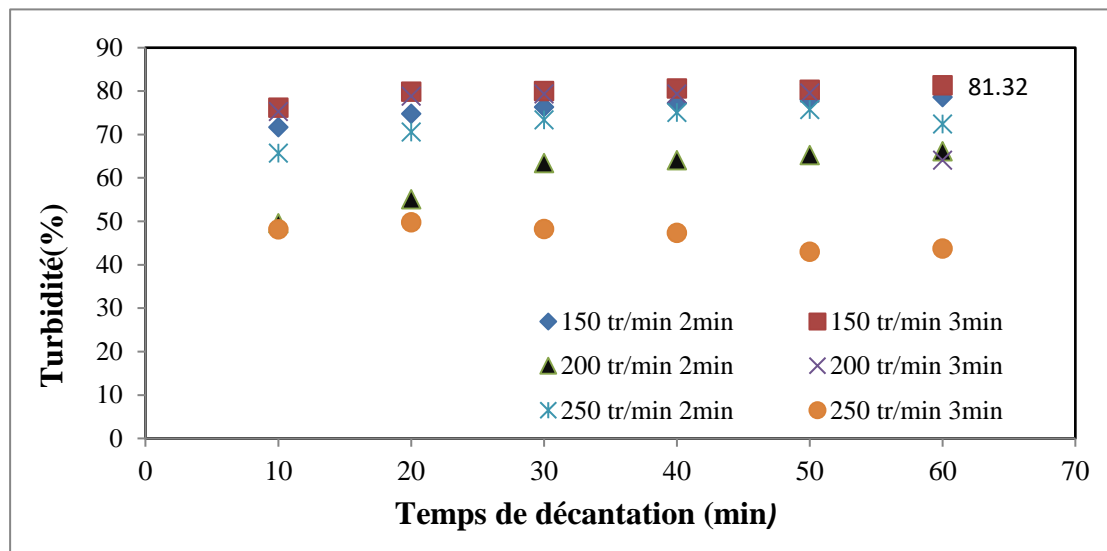


Figure II.1 : Variation du taux de turbidité en fonction du temps et de la vitesse d'agitation (Coagulation), coagulant SA : C_i ($Al_2(SO_4)_3$) = 200 mg/L, (pH initial = 5.11)

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

II.2.2. Etape de la floculation

II.2.2 Détermination du temps et de la vitesse d'agitation durant la floculation

Pour déterminer la vitesse d'agitation lente (floculation), en fixant la vitesse de la coagulation déterminée précédemment à 150 tr/min durant 3 min d'agitation, avec la même concentration du coagulant ($Al_2(SO_4)_3$) = 200 mg/L. Et après on fixe l'agitateur mécanique à la vitesse voulue (30, 40 et 60 tr/min) pour chaque vitesse, on varie le temps d'agitation lente (17, 20 et 30 min) respectivement. Juste après la pause de l'appareil et la levée des hélices d'agitation (Pales rectangulaires) on laisser se décante pendant une heure (60 min), et avec une pipette à partir de chaque béccher avec prudence et sans perturbation du liquide.

Chaque 10 min, un échantillon de 50 ml de surnageant (l'eau claire) est prélevé, et on mesure la turbidité, et on calcule le rendement d'élimination. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (II.2)

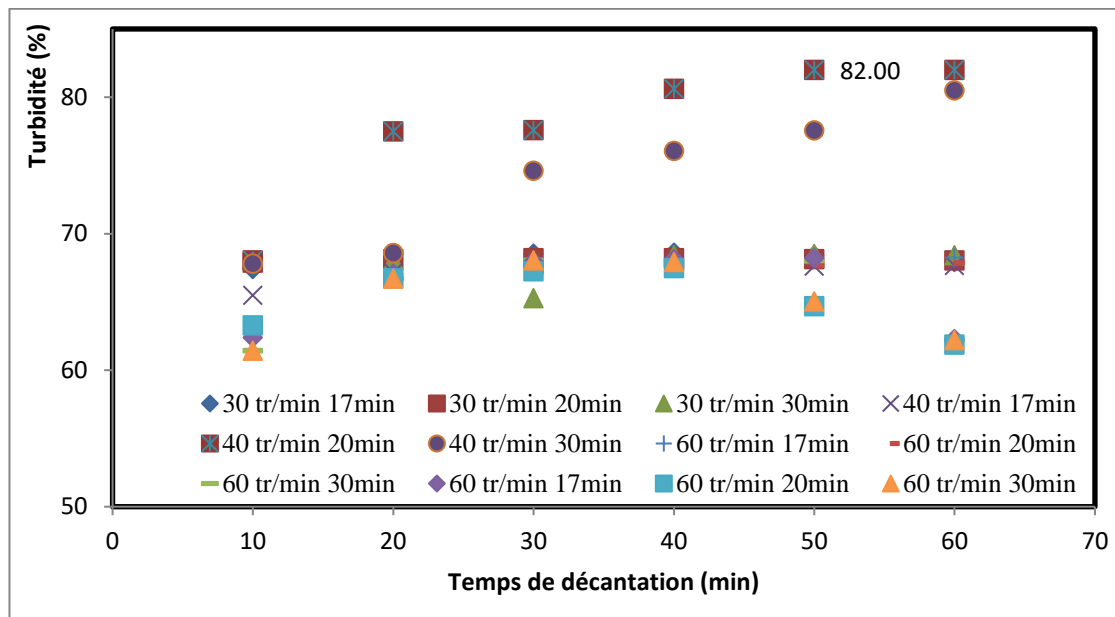


Figure II.2 : Effet du temps et de la vitesse d'agitation sur la turbidité (Floculation), coagulant SA : $C_i(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 200 \text{ mg/l}$, (pH initial = 5.11).

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

II. 3. Effet de la dose du coagulant :

II .3.1. Cas du coagulant sulfate d'aluminium- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

II.3.1.1. Optimisation du temps de décantation et le dosage du sulfate d'aluminium :

-Cas d'absence du floculant

Tous les paramètres ont été maintenus constants ($V_{\text{Coag.}} = 150 \text{ tr/min}$, Temps d'agitationrapide = 3 min, $V_{\text{Floc.}} = 40 \text{ tr/min}$, Temps d'agitation lente = 20 min), excepté la concentration du coagulant, et nous avons varié la concentration du coagulant sous forme de sulfate d'aluminium (SA) de 100 à 600 mg/L. L'effet de la dose du sulfate d'aluminium est illustré dans la figure (II .3)

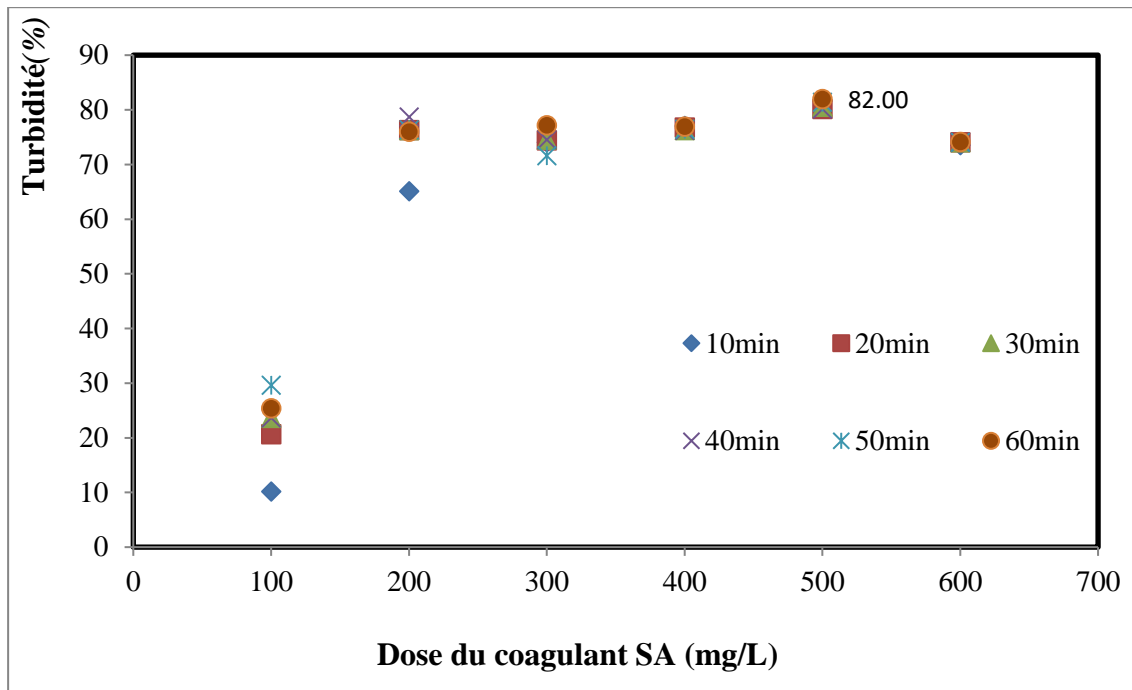


Figure II. 3 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps et la dose du ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), (pH initial= 5.11)

À partir de nos résultats (**Figure : II.3**), On peut voir que le taux d'élimination de la turbidité augmente avec l'augmentation du dosage et du temps de décantation, De même, l'addition progressive du SA nous a permis d'enregistrer une augmentation de l'efficacité d'élimination de la turbidité jusqu'à un optimum. Puis, une diminution des rendements est remarquée, et que la dose de **500 mg/L de SA** permet une meilleure élimination de la turbidité. (**82.00%**) après une heure de décantation. Et que l'on considère comme la dose optimale du coagulant du SA. Dans le même contexte. Le pH initial était de **05,11**. Nous avons remarqué que l'ajout progressif du sulfate d'aluminium aux marges a été accompagnée par une faible diminution du pH final (pH varie entre 3,76 à 4,32).

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

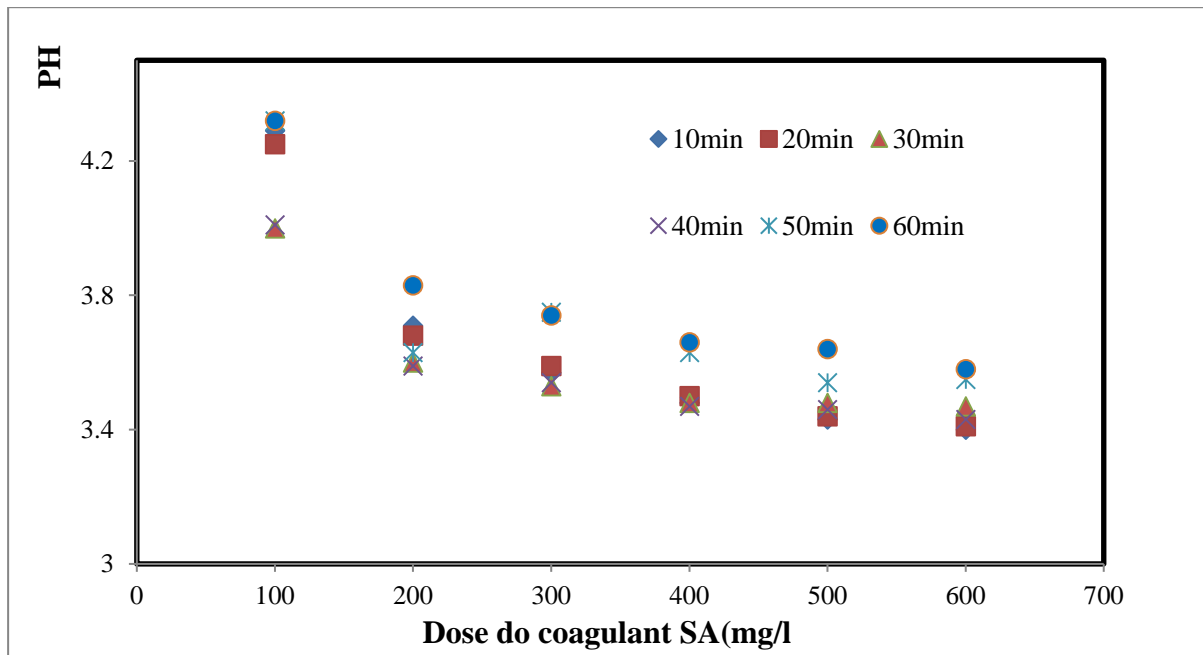


Figure II.4 : Suivi du pH en fonction du temps et en fonction de la dose de $(Al_2(SO_4)_3)$ $pH_i = 5.11$ $TUR_i = 334NTU$

D'après les figures (II. 3) et (II. 4), pour les premières concentrations (100 – 500 mg/L) l'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante dans le domaine du pH obtenu (pH du 4,32 à 3,41) Ceci pleuvait s'explique par le phénomène de neutralisation de charge par les espèces cationiques de l'aluminium (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_3(OH)_4^{5+}$ qui prédominants dans ce domaine du pH figure (II. 5)

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

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

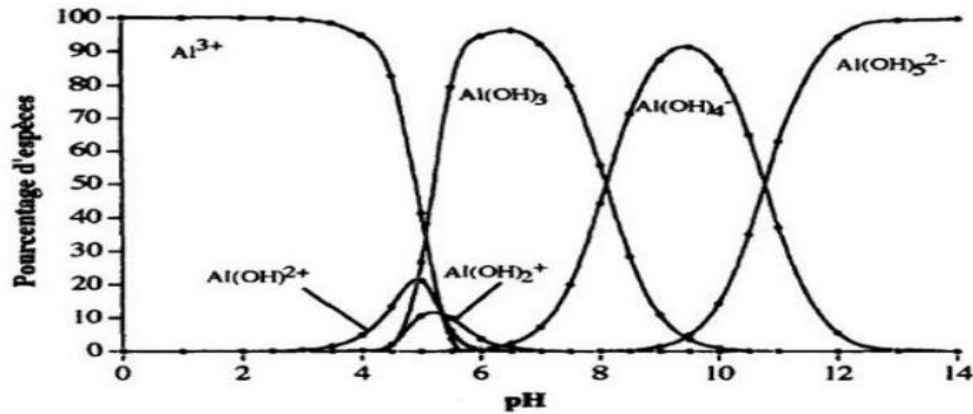


Figure II. 5 : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH. Concentration totale en $Al^{3+} = 1,85 \times 10^{-6}$ mol /l (0,5 mg/l) (BLACK et WILLEMS, 1961).

D'après les résultats expérimentaux représentés sur la figure II. 3, nous pouvons confirmer que la concentration optimale pour l'élimination de la turbidité se situe autour de 500mg/l et qu'un maximum d'abattement de la turbidité de 82% a été observé avec cette dose.

La figure (II.6) montre clairement cet abattement

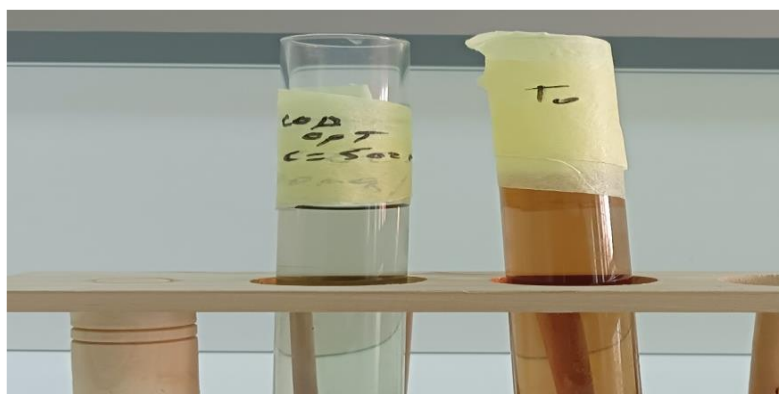


Figure II. 6 : Photos de la margine diluée 100 fois avant et après traitement

II. .3.1.2 Effet du pH initial sur l'élimination de la turbidité

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

- Cas de présence du floculant (sulfate d'alumine)

D'autant que la variation du pH influe sur la coagulation - floculation, il est important d'étudier l'influence de ce paramètre sur nos échantillons. Pour cela une série d'expérience a été effectuée en fixant le dosage optimal du coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 200 mg/l, le pH initial a été varié de 2 à 12 en utilisant une solution de HCl (0.1 N) ou une solution de NaOH (2 N) (Figure II.7). L'évolution de la variation de la turbidité de margine diluées en fonction du pH et du temps de décantation est représentée par la figure (II. 7) et la figure (II. 8).

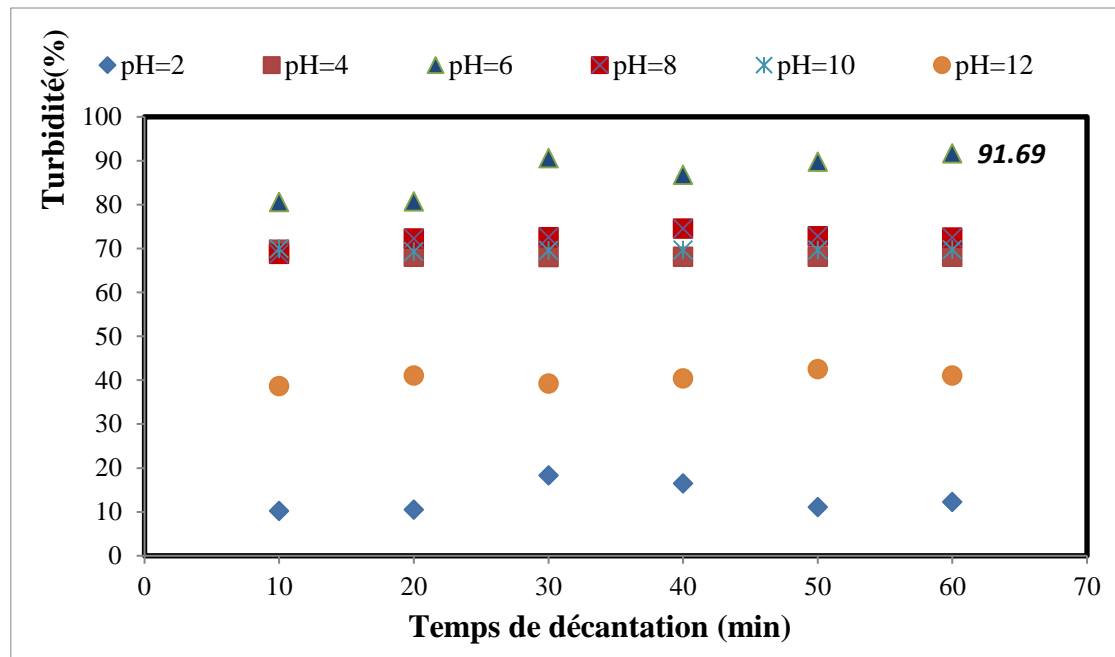


Figure II .7 : Evolution du taux d'abattement de turbidité en fonction du temps et du pH ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) = 500mg /L. T_{uri} =334 NTU

La Figure (II.7) montre que taux d'abattement de turbidité dépasse 90 % pour des valeurs de pH entre (6, 8 et 10) et ne dépasse pas 75% pour les autres pH (inférieur à 4). Le maximum d'élimination de la turbidité a été observé à un pH de 6 avec taux d'abattement de turbidité 91,69%, et une faible élimination de la turbidité 10,18% à pH=2

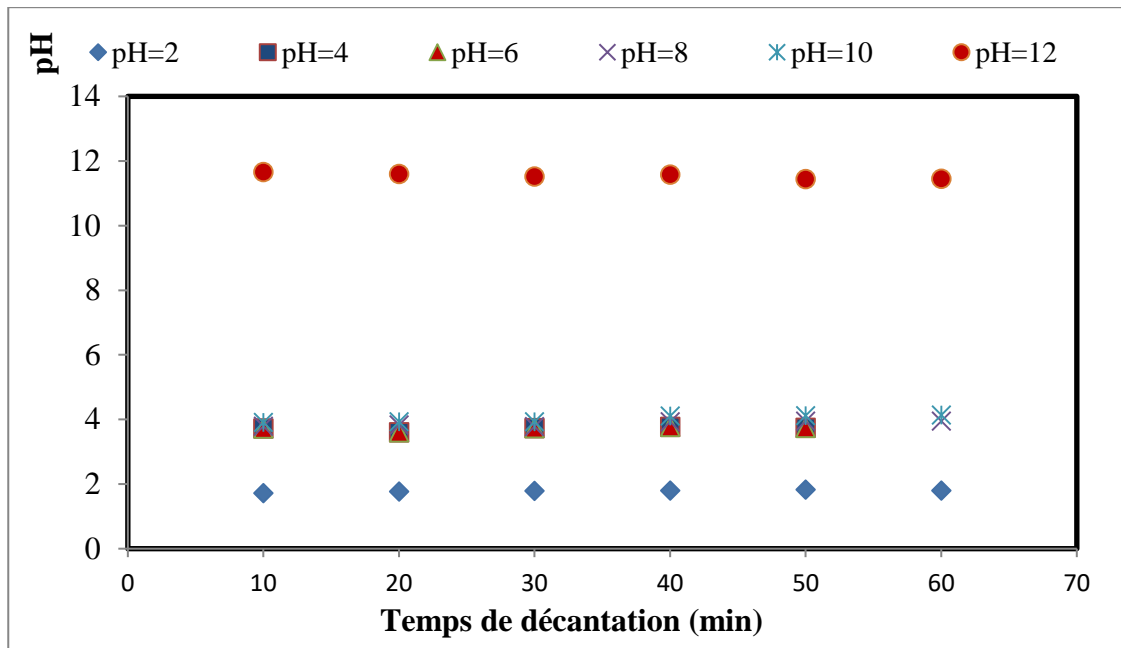


Figure II.8 : Evolution du pH au cours de la C-F en présence de $(Al_2(SO_4)_3)$

Le pH a changé pendant la période de traitement par C-F et en fonction du temps son évolution dépend du pH initial. Un certain pouvoir tampon est observé en raison d'une balance entre la production et la consommation d' OH^- et le besoin de neutraliser la charge avant la transformation finale des composés solubles du coagulant en hydroxyde d'aluminium ($Al_2(OH)_3$), qui empêche le changement élevé du pH de la neutralité [22], comme il est illustré dans la figure (II. 8)

II .3.1.3 Effet de la dose du coagulant ($Al_2(SO_4)_3$) sur l'absorbance

L'absorbance est un paramètre principal de contrôle de la présence des matières organiques ou inorganiques dissoutes dans l'échantillon à analyser. Elle est mesurée à l'aide d'une spectrométrie UV visible de marque Shimizu-2401.

Les résultats obtenus sur la série d'échantillons dont le dosage du coagulant introduite varie de 100 à 600 mg/l sont présentés sur la figure (II.9)

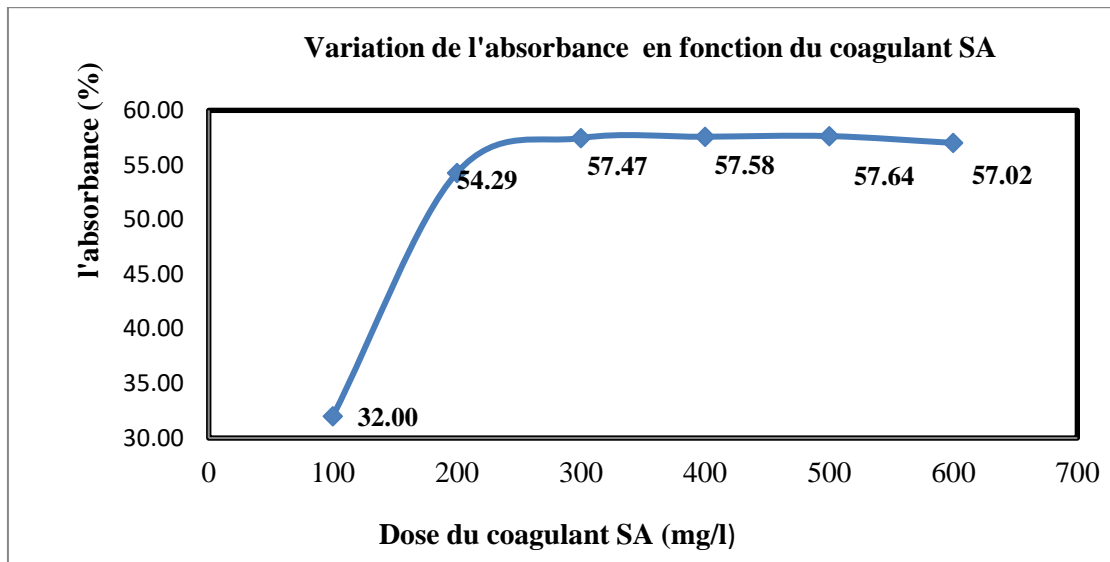


Figure II.9 : Evolution de l'absorbance en fonction de dosage du $(Al_2(SO_4)_3)$
 $pH_i=5.11$, l'absorbance initial = 3,369

La figure II, 9 montre que pour les premières concentrations du coagulant $(Al_2(SO_4)_3)$ (100 mg /l à 300 mg/l) l'évolution de l'absorbance augmente avec l'augmentation de la concentration (la dose) de coagulant (l'absorbance initiale est égale à 3,369) aboutie au taux maximal de 57.64 %. Puis, le taux d'absorbance sera constant avec le reste des concentrations du coagulant SA.

II.3.Effet de la dose du floculant

Cas de présence de sulfate d'alumine

II.3.2 Cas combinaison le coagulant $Al_2(SO_4)_3$ et adjuvant (CHEMIFLOC)

II.3.2.1 Optimisation du temps de décantation et le dosage l'adjuvant (CHEMIFLOC)

L'influence de la combinaison entre un coagulant $Al_2(SO_4)_3$ et plusieurs floculant (adjuvant) dans des plusieurs cas assure/ confirme son efficacité et permettre d'obtenus des bonnes résultats d'élimination notamment les polluants de type organiques contenant dans les eaux usées domestiques agricoles même industrielles.

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

Afin de voir l'effet de l'ajout du floculant (CHEMIFLOC), dans ce contexte nous avons testé les concentrations suivantes : 100, 200, 300, 400, 500 et 600 mg/L. L'influence de la combinaison entre le coagulant $Al_2(SO_4)_3$ et adjuvant (CHEMIFLOC) a été étudiée sur la même suspension des margines et sous les mêmes conditions d'agitation. Tous les paramètres ont été maintenus constants ($V_{Coag.} = 150$ tr/min, Temps d'agitation rapide = 3 min, $V_{Floc.} = 40$ tr/min, Temps d'agitation lente = 20 min), avec une dose constante du coagulant (500 mg/l) l'ajout du floculant a été juste après la variation de vitesse d'agitation lente. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (II.10)

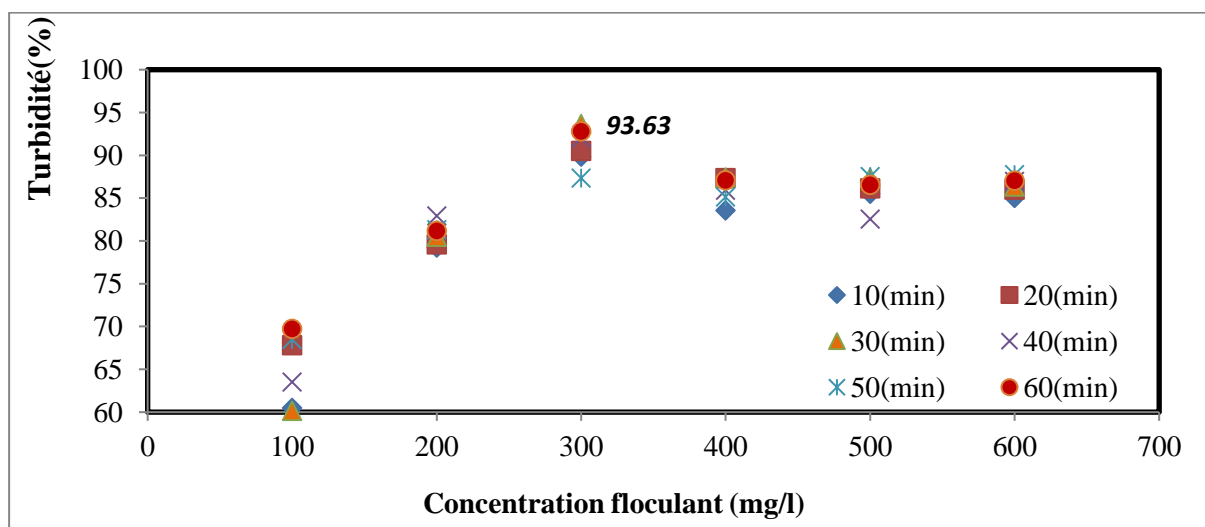


Figure II.10: Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage du floculant (mg/l) (C (SA) $Al_2(SO_4)_3 = 500$ mg/L, pH initial = 5,11).

La figure (II.10) montre que le taux d'élimination de la turbidité augmente avec l'augmentation de la dose de l'adjuvant (CHEMIFLOC) et avec le temps de décantation. La même figure (II.10) montre que le maximum d'abattement de la turbidité (93,64 %) a été observé pour une concentration de 300 mg/L après 30 min de décantation. Il est important de rappeler que le taux d'abattement obtenu en absence du floculant est de 82%, soit une augmentation d'environ 11,64 %.

C'est très important de dire que nous avons remarqué que l'ajout de l'adjuvant (CHEMIFLOC) Ils nous donnent des floes rigides et qui ont été décanté facilement dès qu'on arrête l'agitation [22]

On constate que la combinaison sulfate d'aluminium avec adjuvant (CHEMIFLOC) permet de améliorer le taux d'élimination de la turbidité

Le suivi du pH durant la procédure de coagulation-floculation nous révèle que l'ajout progressif de l'adjuvant (CHEMIFLOC) aux margines diluées 100 fois a provoqué une baisse de pH considérable (de 4,63 à 3,41)

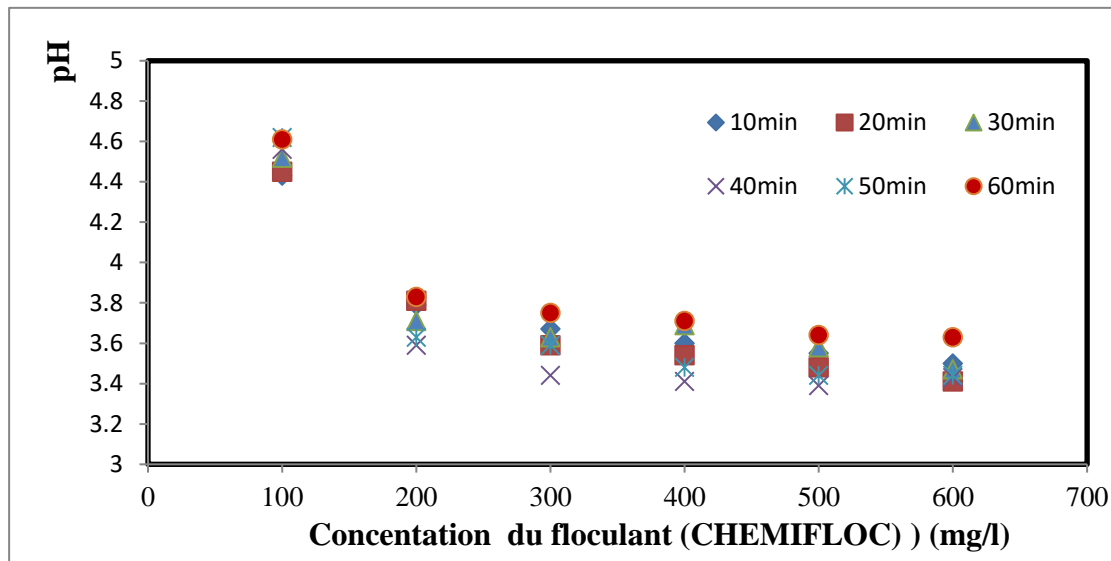


Figure IV.11 : Suivi de la variation du pH en fonction de la concentration de flocculant (C (SA) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 500 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 5,11$)

II.3.2.2 Effet la combinaison entre le coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et adjuvant (CHEMIFLOC) sur l'absorbance

Dans le but d'évaluer l'influence de la concentration initiale du flocculant (CHEMIFLOC) combiner avec le coagulant sulfate d'aluminium (SA) sur l'absorbance de la solution étudié le margine par le traitement par la coagulation floculation, nous avons étudié les concentrations suivantes : 100, 200, 300, 400, 500, et 600mg/L. Tous les paramètres ont été maintenus constants ($v_{\text{coag.}} = 150 \text{ tr/min}$, Temps d'agitation rapide = 3 min, $v_{\text{floc.}} = 40 \text{ tr/min}$, Temps d'agitation lente = 20 min), en fixant la dose du coagulant du SA à 600 mg/l. les résultats obtenus sont représentés sur la figure (II.12).

Les résultats obtenus sur la série d'échantillons dont combinaison entre le coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et adjuvant (CHEMIFLOC) Par l'ajout des doses croissantes d'adjuvant (CHEMIFLOC) (100 à 600mg/l avec un intervalle de 100 mg /l) avec fixation du dosage optimal de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$ 500 mg/l) sont présentés sur la figure (II.12)

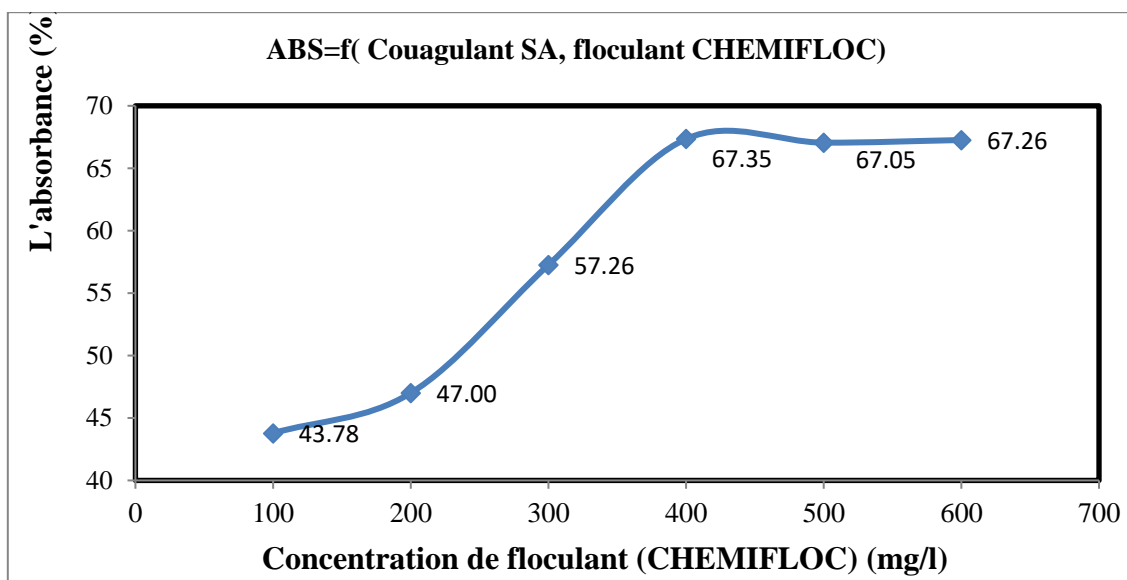


Figure II 12: Evolution de l'absorbance en fonction d'une dose fixant du coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 500 \text{ mg/l}$) et en fonction du dosage variant de flocculant CHEMIFLOC, $\text{pH}_i = 5.11$, l'absorbance initial = 3,369

La figure (II 12) montre que pour les premières concentrations du flocculant (CHEMIFLOC) (100 mg/l à 400 mg/l) l'évolution de l'absorbance augmente avec l'augmentation de la concentration de flocculant (l'absorbance initial est égale à 3,369), l'absorbance maximale aboutie est égale à 67.35 %. Puis, le taux d'absorbance prend presque une valeur constante avec le reste des concentrations du flocculant (CHEMIFLOC).

Il est important de rappeler que le maximum de l'absorbance obtenus par l'utilisation uniquement du coagulant SA en absence du flocculant était moyennement 57 %. On peut conclure qu'en utilisant du flocculant (CHEMIFLOC) avec le coagulant SA permettre d'améliorer l'absorbance de **10%**.

II .3. 3 Cas du coagulant chlorure ferrique (FeCl_3)

II.3.3.1 Optimisation du temps de décantation et le dosage du chlorure ferrique

En absence du flocculant

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

Tous les paramètres ont été maintenus constants (vitesse d'agitation rapide $V_{Coag.} = 150$ tr/min, Temps d'agitation rapide = 3 min, vitesse d'agitation lente $V_{Floc.} = 40$ tr/min, Temps d'agitation lente = 20 min), nous avons étudié les concentrations suivantes : 100, 200, 300, 400, 500, et 600 mg/L, et ajustement du pH. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (II 13)

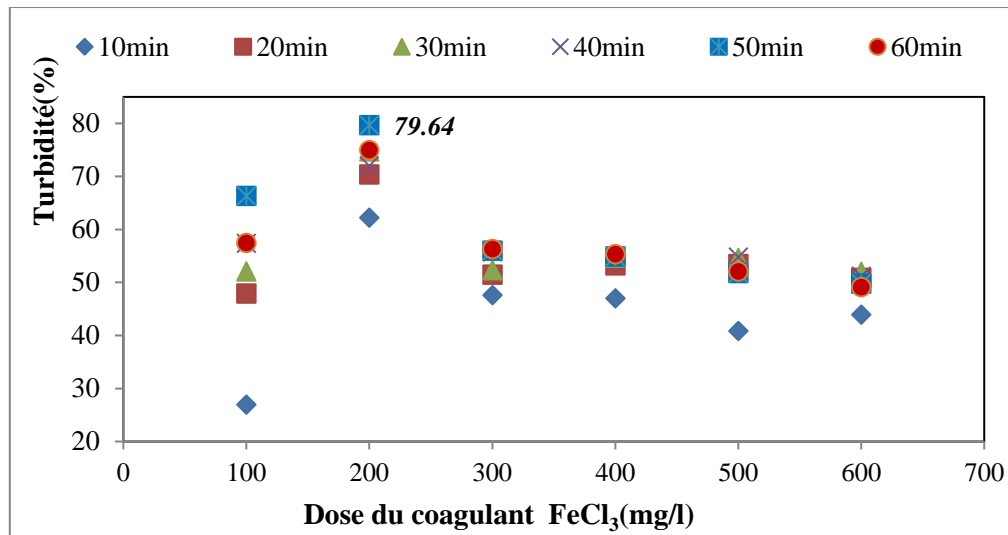


Figure II 13 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps et le dosage du coagulant ($FeCl_3$), $pH_i = 5.11$

D'après la figure (II 13), l'allure des courbes de la turbidité en fonction du temps et la dose du coagulant est analogue à celle obtenue pour le premier coagulant (SA). L'addition progressive du $FeCl_3$ a augmenté la capacité d'élimination de la turbidité jusqu'à un optimum. Puis, une diminution des rendements a été enregistré. Le maximum d'abattement (79.64 %) correspondant à la plus faible valeur de la turbidité est enregistré à une dose de 100 mg/L de $FeCl_3$.

De même. L'augmentation des rendements d'élimination de la charge polluante des margines a été accompagnée par une faible diminution du pH final (**Figure II 14**). Le $pH_{initial}$ était de 5.11, au traitement optimal, il est devenu entre ($2,44 \pm 0,1$ et $4,55 \pm 0,1$)

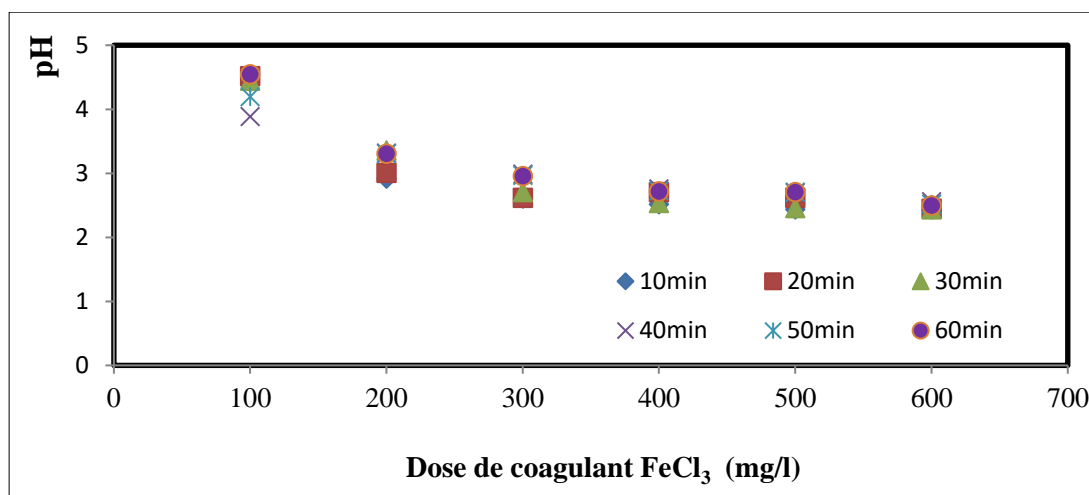


Figure II 14 : Suivi du pH en fonction du temps et en fonction de la dose (FeCl₃)
pH initial = 5.11

Les résultats obtenus (Figure II 14) confirment les données bibliographiques [60]. concernant l'ajout du coagulant qui entraîne la formation d'hydroxyde du métal avec libération d'une certaine acidité (hydrolyse) ce qui explique la diminution de la valeur du pH.



La valeur du pH continue à diminuer en augmentant la concentration du coagulant et elle a atteint 2.4 pour 600 mg/L. Les particules du coagulant apportent aussi des charges positives ce qui contribue aussi à la diminution de la valeur du pH.

II .3.3.2 Effet du pH initial sur l'élimination de la turbidité

En présence de FeCl₃

Pour objet d'étudier l'effet de pH initial sur le procédé CFen utilisant d'un autre coagulant le chlorure ferrique FeCl₃, le pH initial a été varié de 2 à 12 en utilisant une solution de HCl (0.1 N) ou une solution de NaOH (2 N).La figure (II 15) récapitule les résultats obtenus et présente l'évolution de la turbidité en fonction du PH

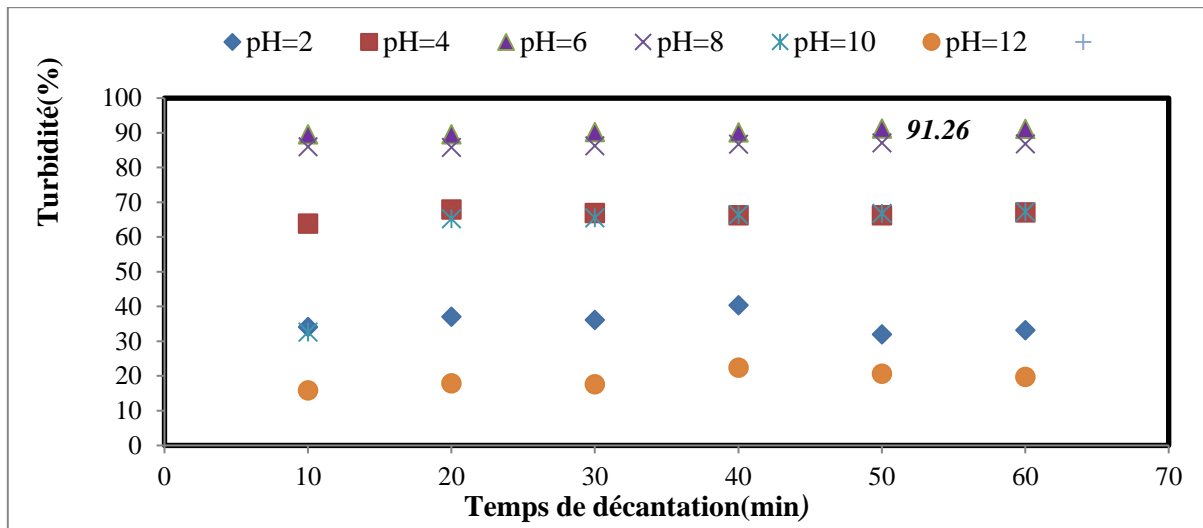


Figure II 15 : Evolution du taux d'abattement de turbidité en fonction du temps et pH initial (FeCl_3) = 200mg /L.

La figure (II 15) montre que le taux d'abattement de la turbidité dépasse 88 % pour les valeurs de pH situées entre 6 et 8, et dans le même contexte pour les autres valeurs de pH (pour de pH=2, 4 et 10, 12) le taux d'abattement de turbidité ne dépasse 69%.

Le maximum d'élimination de la turbidité a été observé à un pH de 6 avec un taux d'abattement de turbidité (91,27%)

II .3.3.3 Effet de la dose du coagulant (FeCl_3) sur l'absorbance

Les résultats obtenus sur la série d'échantillons dont le dosage du coagulant (FeCl_3) introduite varie de 100 à 600 mg/l sont présentés sur la figure (II 16)

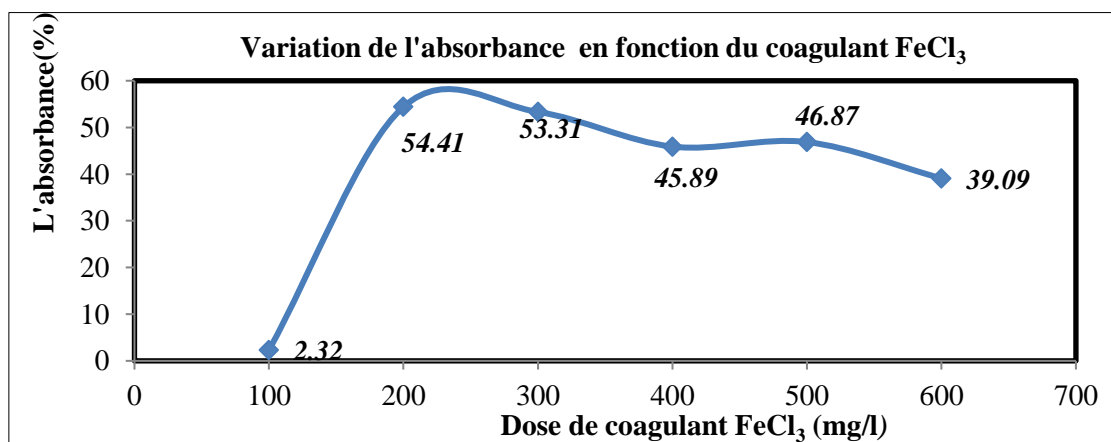


Figure II 16 : Evolution de l'absorbance en fonction du dosage du (FeCl_3)
 $\text{pH}_i=5.11$ $\text{TUR}_i=334$ NTU l'absorbance initial = 3,369

La figure(II.16)montre que le taux d'élimination de l'absorbance augmente avec l'augmentation du dosage de coagulant (FeCl_3) pour les premières concentrations (100 mg /l à 200 mg/l), un taux maximal de 54,41% a été enregistré pour le dosage du 200mg/l. Pour les dosages supérieurs à 300 mg/L, on voit l'effet inverse, c'est-à-dire, le taux t'abattement se diminue.

II. 3.4 : Cas combinaison entre le coagulant (FeCl_3)et adjuvant (CHEMIFLOC)

II.3.4.1 : Optimisation du temps de décantation et le dosage du flocculant

(CHEMIFLOC)

L'influence de la combinaison entre le coagulant (FeCl_3)et du flocculant(CHEMIFLOC) a été étudiée sur la même suspension des margines et sous les mêmes conditions d'agitation par l'ajout des doses croissantes d'adjuvant (CHEMIFLOC) (de 100 à 600 mg/l) avec fixation du dosage optimal (FeCl_3) 200 mg/L. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (II 17)

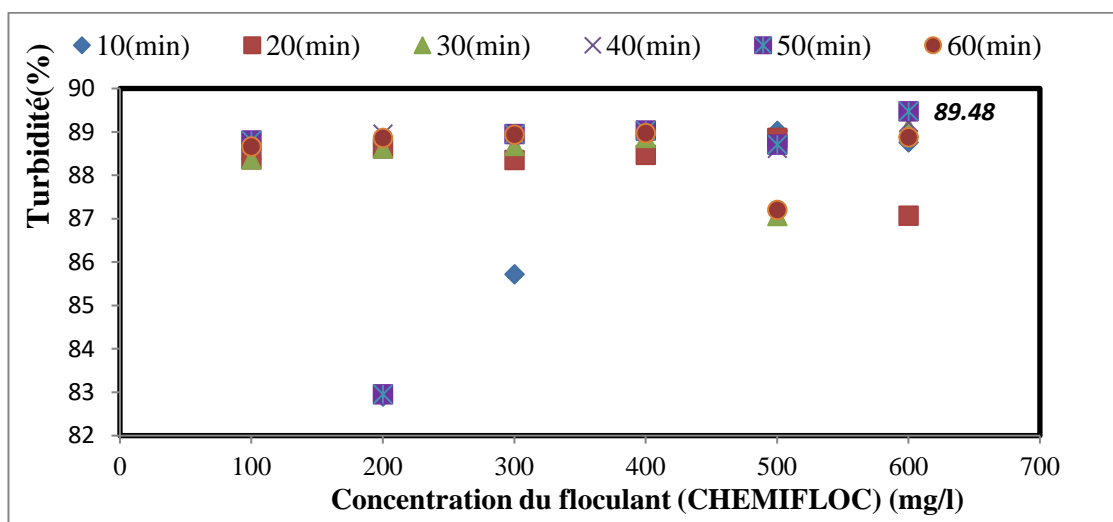


Figure II.17 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du dosage CHEMIFLOC (FeCl_3) = 200mg /l, pH initial = 5.11.

La figure (II.17) montre que le taux d'élimination de la turbidité augmente avec l'augmentation de la dose de l'adjuvant (CHEMIFLOC) et de temps de décantation pour les concentrations (100mg /L à 600mg/L). Un taux maximal de 89.48% est enregistré pour une dose de 600 mg/l d'adjuvant (CHEMIFLOC) après 50 min de décantation. Il est important de rappeler que le taux d'abattement obtenus en absence du flocculant est de l'ordre de 79.64%, soit une augmentation d'environ 10 %. On constate que la combinaison du coagulant le chlorure ferrique avec l'adjuvant (CHEMIFLOC) permettre d'améliorer le taux d'élimination de la turbidité

De même. C'est très important de dire que nous avons remarqué que l'ajout de l'adjuvant (CHEMIFLOC) Ils nous donnent des floccs rigides et qui ont été décanté facilement dès qu'on arrête l'agitation [22]

Dans le même contexte le suivi du pH durant la procédure de coagulation-floculation nous révèle que l'ajout progressif de l'adjuvant (CHEMIFLOC) aux margines diluées 100 fois s'accompagne d'une faible réduction (baissement) de pH (de 3,44 à 3,1).

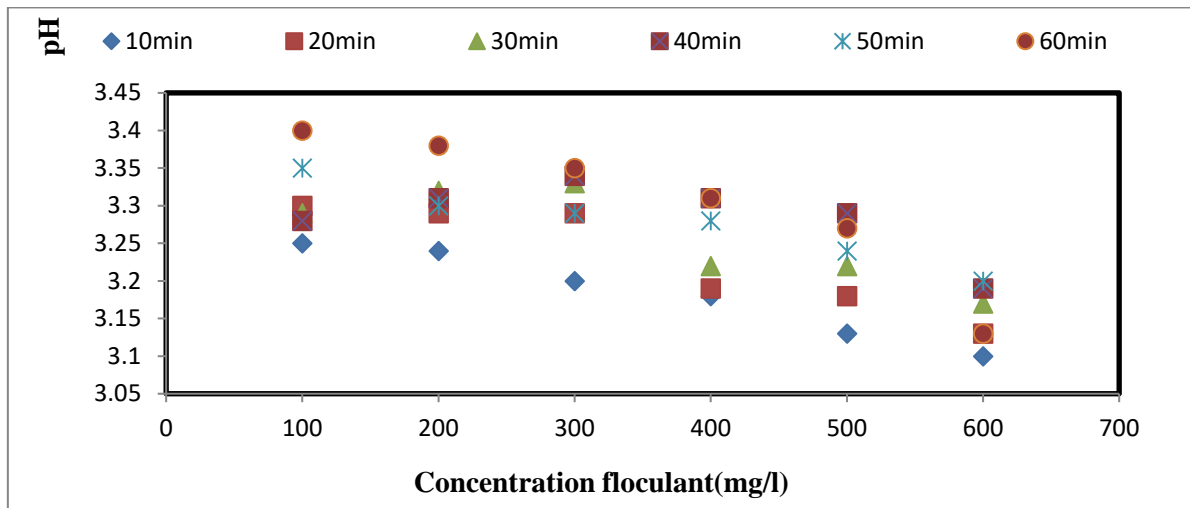


Figure II18: Suivi pH en fonction du dosage CHEMIFLOC.

(FeCl₃) = 200 mg/l, pH initial = 5.11.

II.3.4.2 : Effet la combinaison entre le coagulant (FeCl₃) et adjuvant (CHEMIFLOC) sur l'absorbance

Les résultats obtenus sur la série d'échantillons dont combinaison entre le coagulant (FeCl₃) et adjuvant (CHEMIFLOC) Par l'ajout des doses croissantes d'adjuvant (CHEMIFLOC) (100 à 600mg/l avec un intervalle de 100 mg /l) avec fixation du dosage optimal de (FeCl₃) 200mg/l sont présentés sur la figure (II 19)

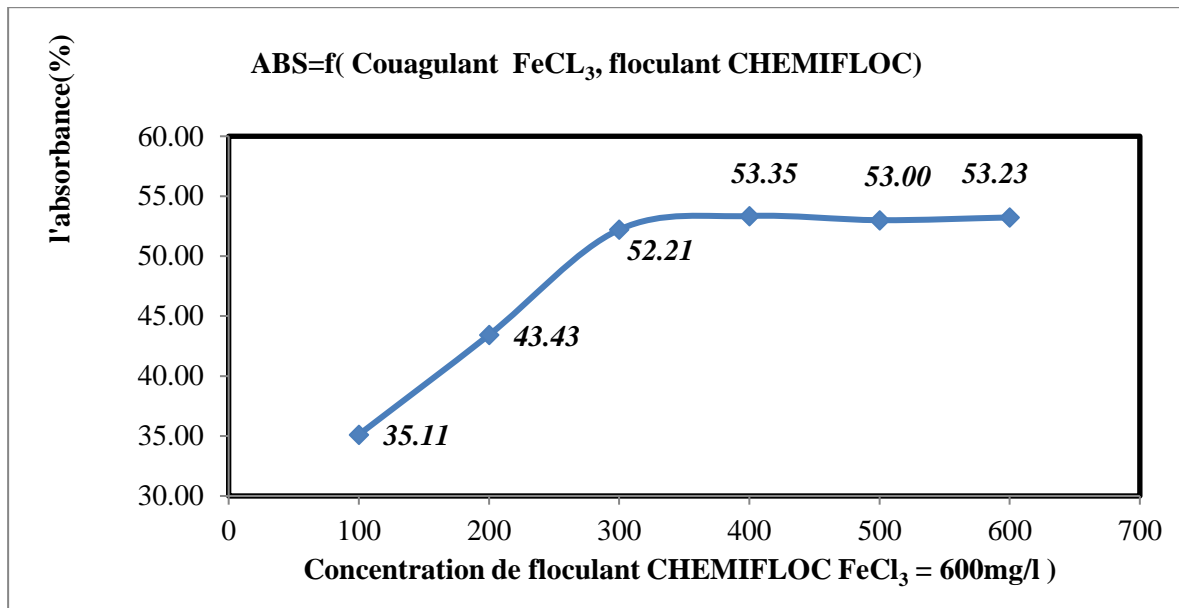


Figure II.19 : Evolution du taux d'abattement de l'absorbance en fonction du dosage CHEMIFLOC avec une dose constante de $(\text{FeCl}_3) = 600 \text{ mg/l}$, pH initial = 5,11, TUR initial = 334 NTU

La figure **II 19** montre que pour les premières concentrations du flocculant (CHEMIFLOC) (100 mg /l à 400 mg/l) l'évolution de l'absorbance augmente avec l'augmentation de la concentration de flocculant (l'absorbance initial est égale à 3,369), l'absorbance maximale aboutie est égale à 53,35 %. Puis, le taux d'absorbance prend presque une valeur constante avec le reste des concentrations du flocculant (CHEMIFLOC).

II.4 Conclusion :

L'étude de performance de ces deux types de coagulant (Sulfate d'aluminium et Chlorure ferrique) en utilisant le procédé de coagulation-floculation, pour le traitement d'un effluent liquide agro-alimentaire résultant de l'extraction de l'huile d'olive.

L'objectif primordial de ce chapitre est d'expérimenter les performances du procédé physicochimique utilisé classiquement en traitement des résidus liquides, c'est la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium (Sulfate d'aluminium et Chlorure ferrique) dans l'élimination de la charge polluante du margine. Il s'agit également de de la turbidité, l'absorbance. Certains paramètres réactionnels ont été pris en considération tels que : l'effet de la dose du coagulant, l'effet de la variation du pH et la combinaison du coagulant par un adjuvant poly électrolyte anionique (CHEMIFLOC).

Après dilution des margines au 1/100, nos résultats ont bien marqué que le traitement a réduit la charge polluante. La turbidité est de plus de 75% pour les deux coagulants testés avec une dose optimale du coagulant par le sulfate d'aluminium est égale à 500 mg/l, tandis que la dose optimale du FeCl_3 est égale 200 mg/l, le pH du traitement optimal est dans la gamme entre (5 et 6). L'utilisation de flocculant poly électrolyte anionique (CHEMIFLOC) comme adjuvant de coagulation a conduit à une amélioration remarquable dans les rendements d'élimination qui dépasse les 85% pour la turbidité et 60% de l'absorbance.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Les eaux de végétation résultant de l'extraction de l'huile d'olive nommées les margines se présentent comme un effluent liquide résiduel caractérisée par une couleur brune, d'odeur désagréable, de nature acide et de forte charge polluante. La composition chimique des margines est assez variable composés par de la matière grasse, matière azotée et minérale et la proportion la plus prédominante et sous formes des composés organiques polyphénoliques. La qualité et la quantité des margines est influencée par de nombreux facteurs, en particulier de l'opération d'extraction d'huile d'olive, par la variété d'olive, la saison de cueillette, le taux de maturation des fruits et les conditions atmosphériques [56].

Ces eaux par leurs caractéristiques physicochimiques posent de sérieux problèmes environnementaux qui se manifestent par le colmatage des sols. Ils sont trop chargés en matières organiques, notamment des composés poly-phénoliques tels que les substances humiques sous forme (acides humiques, acides fulvique, tannins, etc.), des sels métalliques et des éléments minéraux qui sont responsables aux effets phytotoxiques et antimicrobiens. Par malheur ces effluents sont généralement répandus directement dans les regards d'assainissement, stockées dans les cuvettes, ou épandus directement sur les sols agricoles sans aucun contrôle ou traitement préalable, ce qui provoque l'exposition des systèmes eau-sol-plant à une pollution inévitable.

Pour éliminer ou réduire la pollution causée par les margines, plusieurs techniques physique, physico-chimique, d'oxydation avancée, biologique, ont été développées et pratiquées. Cependant, certaines de ces techniques s'avère la limite de son efficacité et ne peuvent pas d'éliminer la totalité de la pollution, d'autres procédés sont fréquemment trop chères et parfois nécessite un autre traitement complémentaire.

Notre étude fait partie du cadre global du traitement physico-chimique des margines, et vise à réduire la pollution de ces effluents liquides en améliorant les connaissances sur les performances du procédé de coagulation-floculation. En testant deux coagulants, le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique, dans l'élimination de certains paramètres caractéristiques des margine brutes, à savoir la matière organique globale sous forme de la demande Biologique en oxygène (DBO), et de la turbidité. L'effet de traitements supplémentaires, a été également étudié par l'utilisation d'un adjuvant (floculant) de coagulation (CHEMIFLOC). Il est important de citer que, les effluents liquides testées (margines) sont apportés à partir d'une huilerie semi moderne à Biskra et aucun addition chimique n'est utilisée au cours la production de l'huile d'olive.

Pour aboutir à notre objectif, notre travail est divisé en deux grandes parties. Une partie a été consacrée à une l'étude bibliographique. Tandis que l'autre partie est sacrée à l'étude expérimentale.

La première partie a permis de faire une recherche bibliographique approfondie et se constitué de deux chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique par une description générale sur les margines leurs caractéristiques et leurs impacts sur l'environnement, et les différents procédés utilisés pour le traitement des margines.

Le deuxième chapitre est consacré à présenter des généralités sur le procédé de la coagulation-floculation par une synthèse rappelant la théorie de la coagulation-floculation, les définitions et les mécanismes relatifs à la coagulation-floculation, les différents facteurs ayant une influence sur le procédé.

La seconde partie de notre travail est une partie expérimentale, qui a été divisé en deux chapitres.

Le premier chapitre présente le matériels et méthodes utilisées. Nous avons présenté une présentation de l'ensemble de l'appareillage, les matériels utilisés, la méthodologie expérimentale adoptée et une description détaillée des réactifs utilisés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'analyse des résultats et discussions. Cette partie de notre travail est une partie expérimentale qui a été consacrée à la présentation et à l'analyse et l'interprétation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés par l'utilisation du procédé de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et au chlorure ferrique sur l'élimination des margines.

Il est intéressant de noter que, la phase liquide testés a été diluée (dilution au 1/100).

A la lumière des résultats obtenus per des essais du coagulation floculation de la phase liquide des margines par le sulfate d'aluminium nous avons conclus les conclusions suivantes ont été tirées.

Avec la variation de la dose du sulfate d'aluminium, des bons rendements d'élimination de la turbidité (82 %) a été obtenu avec une dose de 0,5 g/L du sulfate d'aluminium. Cette élimination est accompagnée par une faible diminution du pH (pH varie entre 4,32 à 3,76). Nous avons expliqué ce phénomène de neutralisation des charges par les espèces cationiques de l'aluminium (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ et $Al_3(OH)_4^{5+}$) qui sont prédominants dans cette gamme de pH. Alors que la diminution des rendements pourrait est due à l'inversion de

la charge des colloïdes, qui devient positive lorsqu'il y a un surdosage du coagulant, les particules seraient ainsi déstabilisées.

Afin de l'ajout de flocculant (CHEMIFLOC) combiner avec le sulfate d'aluminium. Les résultats ont montré que l'augmentation de la dose d'adjuvant (CHEMIFLOC) et du temps de décantation augmentent le taux d'élimination de la turbidité, et que le maximum d'abattement de la turbidité a été observé à une concentration de 300 mg/L après 30 minutes de décantation, soit une augmentation d'environ 11,64 %. Il est important de rappeler que le taux d'abattement obtenus en absence du flocculant est de 82 %. En outre. C'est très important de citer que nous avons trouvé que l'ajout de l'adjuvant (CHEMIFLOC) Ils nous donnent des floccs rigides et qui ont été décanter facilement. On constate que la combinaison sulfate d'aluminium avec adjuvant (CHEMIFLOC) permettre d'améliorer le taux d'élimination de la turbidité. Le suivi du pH durant la procédure de coagulation-floculation nous révèle que l'ajout progressif de l'adjuvant (CHEMIFLOC) en présence du sulfate d'aluminium aux margines diluées 100 fois a provoqué une baisse de pH considérable (de 4,63 à 3,41).

Le pH optimal du traitement est marqué par un milieu acide inférieur à 5 ou il a montré que l'élimination de la turbidité par coagulation-floculation avec sulfate d'aluminium est optimisée.

Parallèlement au sulfate d'aluminium, l'étude des performances de la technique du coagulation floculation par l'utilisation du chlorure ferrique nous a permis de conclure que : Avec une dose optimale de 0.2 g/L du chlorure ferrique, nous avons obtenus une élimination inférieure à 80% pour la turbidité est de l'ordre de 79.64 %. Cette élimination est accompagnée par une baisse du pH final de 4,55 à 2,44. Cette baisse de pH pourrait expliqué par le fait que l'ajout des sels de fer aux margines entraîne une libération d'ions H^+ .

Afin de voir l'effet de l'ajout du flocculant (CHEMIFLOC) combiner avec le chlorure ferrique ($FeCl_3$). L'influence de la combinaison entre le coagulant ($FeCl_3$) et du flocculant (CHEMIFLOC) a été étudiée sur la même suspension des margines et sous les mêmes conditions d'agitation par l'ajout des doses croissantes d'adjuvant (CHEMIFLOC) (de 100 à 600 mg/l) avec fixation du dosage optimal ($FeCl_3$) 200 mg/L. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'élimination de la turbidité augmente avec l'augmentation de la dose de l'adjuvant (CHEMIFLOC) et de temps de décantation pour les concentrations (100mg /L à 600mg/L), un taux maximal de 89.48% est enregistré pour une dose de 600 mg/l d'adjuvant (CHEMIFLOC) après 50 min de décantation soit une augmentation d'environ 10 %. Il est important de rappeler que le taux d'abattement obtenus en absence du flocculant est de l'ordre

de 79.64%. On constate que la combinaison du coagulant le chlorure ferrique avec l'adjuvant (CHEMIFLOC) permet de améliorer le taux d'élimination de la turbidité.

Dans le même contexte le suivi du pH durant la procédure de coagulation-floculation nous révèle que l'ajout progressif de l'adjuvant (CHEMIFLOC) en présence de chlorure ferrique (FeCl_3) aux margines diluées 100 fois s'accompagne d'une faible réduction (baisse) de pH (de 3,44 à 3,1).

Une comparaison a été réalisée entre l'élimination de la matière organique, sous forme des acides humiques (AH), de la DCO et de la turbidité par le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique a permis d'enregistrer, que le sulfate d'aluminium est prédominant dans l'élimination des AH, de la DCO et de la turbidité. Cette élimination a dépassé les 50%.

Au cours des tous ces résultats, il est possible de conclure que : Le processus de la coagulation-floculation a révélé des mécanismes variés, souvent complexes et fortement dépendants du type de coagulant, du pH du milieu à traiter et de type de l'effluents examiné, et en plus particulièrement de la qualité physico-chimique du milieu réactionnel.

Comme perspectives des travaux de recherches, on suggère :

- ❖ Tester d'autres coagulants commerciaux ou bien des coagulants à base d'agricole.
- ❖ Réaliser des applications sur un plus grand nombre d'échantillons d'eaux usées de l'huile d'olive.
- ❖ Réaliser des essais de combinaison entre la coagulation floculation, l'adsorption et oxydations, afin de tester l'amélioration de l'efficacité du traitement de la coagulation-floculation dans l'élimination de la pollution des margines.

Référence bibliographiques:

- [1] **Filibeli A. Muezzinoglu A. Sengul F. Ozer A. Azbar N., Bayram A.** A review of waste management options in olive oil production. Crit Rev Environ Sci Technol, 34 :209 - 247, 2004.
- [2] **Constantinos P. Halvadakis M. Niaounakis.** Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey. Elsevier Ltd., 2006.
- [3] **E. Assaad.** Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Master thèses, Université du Québec, Montréal, 2006.
- [4] **Breton C. ; Terral ; J-F. ; Pinatel ; C. M_edail ; F. Bonhomme ; F. and Bervill_e ; A.** Theorigins of the domestication of the olive tree. CR Biol, 332 :1059 { 1064, 2009.
- [5] **Serpico ; M. and White ; R.** Ancient Egyptian materials and technology, chapter Oil, fat and wax, page 399. Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2000.
- [6] **Anastasiou C.C. O'Flaherty V. McNamara, C.J. and R. Mitchell.** Review: Bioremediation of olive mill waste water. Int Biodeter Biodegr, 61:127 { 134, 2008.
- [7] **Noreddine Izouaouen.** Olive : vers une production de 6.7 millions de quintaux. Technical report, L'ECONEWS : L'info _économique et finance en continue. <http://www.leconews.com/>, 13 mars 2016.
- [8] **Meintanis C. Giannoutsou, E.P. and A.D. Karagaouni.** Identification of yeast strains isolated from a two-phase decanter system olive oil waste and investigation of their ability for its fermentation. Bioresource Technol, 93 :301 - 306, 2004.
- [9] **A. Galardi C. Pinelli P. Giaccherini C. and Vincieri F.F. Mulinacci, N. Romani.** Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples. J Agric Food Chem, 49 :3509 - 3514, 2001.
- [10] **G. Skerratt and E. Ammar.** The application of reedbed treatment technology to the treatment of effluents from olive oil mills. Project report p.29, Centre for Environmental Technology, Staffordshire University, 1999.
- [11] **G. Yaacoubi A. Hamdi H. Winterton P. Revel JC. Hafidi M. El Hajjouji, H. Ait Baddi.** Optimization of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater. Bioresource Technol, 99 :5505 { 5510, 2008.

- [12] **Martin A. Maestro R. Alba J. Borja, R. and J. Fiestas.** Enhancement of the anaerobic digestion of oil mill wastewaters by removal of phenolic inhibitors. *Process Biochem*, 27 :231 { 237, 1992.
- [13] **B. Monteoliva-Sanchez M. Ramos-Cormenzana A. Morillo J.A., Antizar-Ladislao and N.J. Russell.** Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Appl Microbiol Biotechnol*, 82 :25 - 39, 2009.
- [14] **Papadopoulou-K. Zervakis G.-Singh B.K. Ehaliotis-C. Rousidou, C. and D.G. Karpouzas.** Repeated application of diluted olive mill wastewater induces changes in the structure of the soil microbial community. *Eur J Soil Biol*, 46 :34 - 40, 2010.
- [15] **Savarese M. Antonello-P. Sacchi R. De Marco, E.** Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewater. *Food Chem*, 104 :858{ 867, 2007.
- [16] **N.G. Nair and J.L. Markham.** Recycling solid waste from the olive oil extraction process. *Australian Industries Research and Development Corporation RIRDC*, 08(165), 2008.
- [17] **Baldi D.-Angrisani R. Suzzi G. Mastrocola D. Guerzoni M.E. Lanciotti R., Gianotti A.** Use of *Yarrowia lipolytica* strains for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technol*, 96(3) :317 - 322, 2005.
- [18] **Sena-Martins G. Mateus M. Cardoso Duarte J. Eusebio A., Almeida-Vara E.** Microbial treatment of olive oil wastewater. *Proceedings of the International Workshop on Water in the Mediterranean Basin : Resources and Sustainable Development*, pages 210 { 217, 2002.
- [19] **T. L. Notshe.** Investigation of the bioconversion of constituents of olive effluents for the production of valuable chemical compounds. Master thesis, Rhodes University, 2002.
- [20] **Cristiana da Mota Martins Goncalves.** Biotechnological valorization of olive mill wastewaters. Doctorate thesis, Minho, 2011.
- [21] **Hanan I. Malkawi Munir J. M. Rusan, Ammar A. Albalasmeh.** Treated olive mill Waste water effects on soil properties and plant growth. *Water Air Soil Pollut*, pages 227 - 135, 2016.
- [22] **Raymond Desjardins,** traitement des eaux, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, 317 pages, 1997.

- [23] **Yves Mottot**, Coagulants et floculats, Texte de la 2792 conférences de l'Université de tous les savoirs, 5 octobre 2000.
- [24] **Adamczyk Z**, Particle adsorption and deposition, role of electrostatic interactions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003.
- [25] **Dégriment**, mémento technique de l'eau ,huitième édition, 1978.
- [26] **Dégriment SUEZ**, mémento technique de l'eau, Dixième édition. 2005.
- [27] **Besra L., Sengupta K., Roy, S. K., and Ay, P.** Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspension in the presence and absence of surfactants, *International Journal of Mineral Processing*. 66 (2002) 183-202.
- [28] **Claude Cardot**, Les traitement de l'eau, Procèdes physico–chimiques et biologique - cours et problèmes résolus – Edition Marketing. S.A, 1999.
- [29] **LAKHDARI Bouazza**, Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz, Mémoire de Magister , Département de chimie, Université ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM, 2011.
- [30] **Moise Desire Dihang**, Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux, Doctorat de l'université Paul Sabatier, Génie des procédés et de l'environnement, 2007.
- [31] **Sbai et Loukili, 2015** traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique.
- [32] Jan 17, 2020, **Iboukhoulef Hamida** published *Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée*.
- [33] *Perceptions of the urban walking environments* RNR Ariffin, **RK Zahari** - *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 2013 – Elsevier ... The results of a study by Clark et al. (2013) also demonstrate that population density and to a lesser extent, pedestrian infrastructure can affect the rate of walking.
- [34] *Intervention in agricultural systems that provide positive environmental externalities: an evaluation of alternative instruments* I Atance, I Bardají, C Tio - Zaragoza (Spain), 2002 - [researchgate.net](https://www.researchgate.net/publication/228211111)... Copyright 2002 by Ignacio Atance, Isabel Bardají, and Carlos Tio.
- [35] *Investigation of coagulation activity of cactus powder in water treatment* HD Beyene, TD Hailegebrial... - *Journal of Applied ...*, 2016 - [downloads.hindawi.com](https://www.hindawi.com)
This paper is focused on the comparative study of cactus powder, Alum, and their combination of physiochemical analyses of water sample such as TDS, pH, conductivity, salinity.

- [36] **HARRAT, N.** (2013), Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface. Thèse de Doctorat en sciences, Spécialité : Hydraulique, Département : Génie Civil et Hydraulique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Mohamed Khider – Biskra
- [37] **Boursali I.**, 2011, Etude expérimentale de la coagulation-floculation par le sulfate ferrique et le chlorure ferrique des matières en suspension.
- [38] Environmental effects caused by olive mill wastewaters: toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components
A Fiorentino, A Gentili, M Isidori, P Monaco... - Journal of Agricultural ..., 2003 - ACS Publications
Olive oil mill wastewaters (OMWs) show significant polluting properties due to their content of organic substances, and because of their high toxicity toward several biological systems.
- [39] Labellisation des huiles d'olive algériennes: contraintes et opportunités du processus.
L Hadjou, O Lamani, F Cheriet - New Medit, 2013 - hal.science
- [40] (**Boursali**, 2011 - Utilisation des bio-coagulants en traitement des eaux usées textiles SI Ghanem Hadjer - 2020 - dspace.univ-bba.dz
- [41] **Raymond Desjardins**. Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1990 - Sewage ...
Le traitement des eaux · Raymond Desjardins Limited preview – 1997.
- [42] Arrêté du 07 mai 2015 modifiant et complétant l'arrêté du 14 juillet 2002 fixant la liste des espèces végétales soumises à une autorisation technique préalable d'importation et les prescriptions phytosanitaires spécifiques – PORTAIL DES SERVICES EN LIGNE.
- [43] **G. Sbai**, "TRAITEMENT DES MARGINES PAR UN PROCEDE COUPLANT LA COAGULATION FLOCCULATION ET LA VOIE ELECTROCHIMIQUE," March 30, 2015, <https://eujournal.org/index.php/esj/article/view/5286>.
- [44] **International Olive Council**. "Home - International Olive Council," <https://www.internationaloliveoil.org/>.
- [45] Ouest Tribune. "Ouest Tribune," n.d. <https://ouest-tribune.dz/>.
- [46] **TSA Media**. "Huile d'olive en Algérie : qualité du produit et potentiel du secteur." TSA, November 23, 2021. <https://www.tsa-algerie.dz/huile-dolive-en-algerie-qualite-du-produit-et-potentiel-du-secteur/>.

- [47] **B. Zenjari et al.**, “Eliminating Toxic Compounds by Composting Olive Mill Wastewater–Straw Mixtures,” *Journal of Hazardous Materials* 138, no. 3 (December 1, 2006): 433–37, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.071>.
- [48] **Senesi, N., Teodoro Miano, and Gennaro Brunetti.** “Humic-like Substances in Organic Amendments and Effects on Native Soil Humic Substances.” In Elsevier eBooks, 531–93, 1996. <https://doi.org/10.1016/b978-044481516-3/50015-3>.
- [49] **Conseil Oléicole International**” méthode d’évaluation organoleptique de l’huile d’olive vierge extra en appellation d’origine” COI/T.20/Doc. n° 22 Novembre 2005.
- [50] “**Commission européenne**, site web officiel.”
- [51] **Conseil Oléicole International** “ description générale de l’oléiculture en FRANCE” 2012.
- [52] **H. Chimi et al.**, “Peroxyl and Hydroxyl Radical Scavenging Activity of Some Natural Phenolic Antioxidants,” *Journal of the American Oil Chemists’ Society* 68, no. 5 (May 1, 1991): 307–12, <https://doi.org/10.1007/bf02657682>.
- [53] **E Ammar, M Nasri, and K Medhioub**, “Isolation of Enterobacteria Able to Degrade Simple Aromatic Compounds from the Wastewater from Olive Oil Extraction,” *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 21, no. 3 (April 1, 2005): 253–59, <https://doi.org/10.1007/s11274-004-3625-y>.
- [54] **Hemsas, Sabrina, Hakim Lounici, Zohra Belkebi, and Khaled Benrachedi.** "Removal of dispersed dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones." *Journal of Agricultural Science and Technology. A* 4, no. 5A (2014).
- [55] **IOM Publications Platform.** “World Migration Report 2003: Managing Migration,” n.d. <https://publications.iom.int/books/world-migration-report-2003-managing-migration>.
- [56] **El Hajjouji, H., N. Fakharedine, G. Ait Baddi, P. Winterton, J. R. Bailly, J. C. Revel, and M. Hafidi.** "Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation: An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet–visible and Fourier transform infrared spectroscopy." *Bioresource technology* 98, no. 18 (2007): 3513-3520.
- [56] **Zenjari, B., and A. Nejmeddine.** “Impact of Spreading Olive Mill Wastewater on Soil Characteristics: Laboratory Experiments.” *Agronomie* 21, no. 8 (December 1, 2001): 749–55. <https://doi.org/10.1051/agro:2001163>.

- [57] **Munir, Mobeen, Waqas Nazeer, Shazia Rafique, and Shin Min Kang.** “M-Polynomial and Degree-Based Topological Indices of Polyhex Nanotubes.” *Symmetry* 8, no. 12 (December 6, 2016): 149. <https://doi.org/10.3390/sym8120149>.
- [58] **Rozzi, A., and Francesca Malpei.** “Treatment and Disposal of Olive Mill Effluents.” *International Biodeterioration & Biodegradation* 38, no. 3–4 (January 1, 1996): 135–44. [https://doi.org/10.1016/s0964-8305\(96\)00042-x](https://doi.org/10.1016/s0964-8305(96)00042-x).
- [59] “Water Treatment and Purification - **LenNTech**,” n.d. <https://www.lenntech.com/>.
- [60] **Lamrini, B., et al.** "A neural software sensor for online prediction of coagulant dosage in a drinking water treatment plant." *Transactions of the Institute of Measurement and Control* 27.3 (2005): 195-213.
-