

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**

**Département Génie des Procédés**



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie Chimique**

Intitulé du Mémoire

**Développement d'un procédé d'épuration  
des eaux usées de l'huilerie de  
MEDJADJA – NEKHLA –**

**Présenté par :**

M<sup>elle</sup> AMARI Radhia

M<sup>elle</sup> ZIDANE Amal

**Encadré par :**

Dr. HAMITOUCHE Adhya-eddine

**Co-encadré par :**

Pr. BOURAS Omar

Promotion 2024

## الملخص

ترتكز هذه الدراسة على مقارنة بين طريقتين للتخثر والتلبد في معالجة مياه الصرف الصحي الناتجة عن معصرة زيت الزيتون في مجاجة-النخلة، شلف حيث تعتمد الطريقة الأولى على استخدام كلوريد الحديد الثلاثي ( $FeCl_3$ ) كمادة كيميائية للتخثر وفلوكولانت كيميائي (super floc) ، بينما تستند الطريقة الثانية إلى استخدام المواد الطبيعية وهي بذور المور ينجا اوليفيرا وهلام الصبار. ومنه أظهرت تحاليل خصائص مياه الصرف الصحي وجود تراكيز عالية من الملوثات، بما في ذلك العكارة، وكمية الأكسجين الكيميائي المطلوبة (COD) ، والموصلية، والنيتروجين الكلي، والفوسفات، والأمونيا.

أظهرت نتائج هذه الدراسة أن الطريقة الطبيعية للتخثر والتلبد باستخدام بذور المور ينجا أو هلام الصبار تُعدّ بديلاً واعدًا للطريقة الكيميائية لمعالجة مياه الصرف الصحي من معاصر زيت الزيتون. تتميز الطريقة الطبيعية بكونها أكثر اقتصادية وصديقة للبيئة، مع كفاءة إزالة الملوثات قريبة من كفاءة الطريقة الكيميائية.

**الكلمات المفتاحية:** هوامش، مخثر-مليد كيميائي، مخثر-مليد حيوي، التلوث.

## ABSTRACT

This study investigates the efficacy of two coagulation-flocculation techniques for treating wastewater generated by olive oil mills in Mjdadja - El Nekhla -, chlef. The first method employs ferric chloride ( $FeCl_3$ ) as a chemical coagulant and super flocs as a chemical flocculant. In contrast, the second method utilizes natural coagulant-flocculants derived from readily available materials, specifically moringa seeds and cactus gel.

Physicochemical analyses of the wastewater samples revealed significant concentrations of pollutants, including turbidity, chemical oxygen demand (COD), conductivity, total nitrogen, phosphates, and ammonia.

This study suggests that natural coagulation-flocculation using moringa seeds or cactus gel presents a viable alternative to the conventional chemical method for treating olive mill wastewater. The natural approach offers distinct advantages in terms of economic feasibility and environmental sustainability, while maintaining a high level of pollutant removal efficiency.

**Key words:** Margin, Chemical Coagulant-Flocculant, Bio coagulant-flocculant, Pollution.

## RESUME

Notre étude est basée sur la comparaison de deux méthodes (chimique et naturelle) de coagulation - flocculation de la margine de l'huilerie de Medjadja - ELNEKHLA -.

La caractérisation de cet effluent, par analyse de plusieurs paramètres physico chimiques, à montrer une charge polluante importante exprimée par des valeurs élevées de turbidité, DCO, conductivité, azote totale, phosphate et ammonium.

L'emploi du  $FeCl_3$  (coagulant chimique) et super flocs comme flocculant chimique, les grains de Moringa et le gel de cactus comme coagulant - flocculant naturel montre que l'efficacité de la méthode naturelle la plus économique et non polluante est proche de la méthode chimique, L'utilisation des produits naturels s'avère donc une voie prometteuse de valorisation des déchets de biomasse.

**Mots clés :** margine, coagulant-flocculant chimique, bio coagulant- flocculant, pollution.

## REMERCIEMENTS

Avant de commencer la présentation de ce mémoire, nous remercions **ALLAH** le tout puissant, de nous avoir donné la volonté, la patience et la santé qui nous ont été utiles tout au long de notre parcours pour arriver à ce niveau et élaborer ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire du centre de recherche et d'analyse physico-chimique (**CRAPC**) du **Bousmail**.

Ainsi, qu'il me soit permis de remercier vivement Monsieur **HAMITOUCHE ADHYA-EDDINE** pour le soin qu'il a pris de mon encadrement, la confiance qu'il m'a toujours accordée, les conseils qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer et auprès desquels j'ai trouvé toute l'aide et tout le soutien.

Nous tenons également à remercier notre Co-encadreur Monsieur **BOURAS OMAR**, Professeur à l'Université de Blida 1, pour nous avoir fait confiance et nous avoir co-dirigé pour réaliser ce travail.

Nous présentons aussi nos vifs remerciements aux membres du jury de la soutenance, d'avoir accepté de juger ce travail.

## DEDICACES

Avant tout, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **ALLAH** pour m'avoir accordé la force, le courage et la santé nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

**A mes chers parents**, vous êtes mes guides, mes inspirations et mes piliers inamovibles. Votre amour inconditionnel, votre soutien constant et vos sacrifices incommensurables ont façonné la personne que je suis aujourd'hui.

**Papa**, tu incarnes l'image du père idéal : intègre, respectueux et méticuleux. Ton exemple m'a inculqué la valeur du travail, de la responsabilité et de l'intégrité.

**Maman**, tu es mon refuge, ma source d'amour et de tendresse inépuisable. Tes prières et tes bénédictions m'ont accompagné et soutenu dans les moments les plus difficiles.

Grâce à vous deux, j'ai pu poursuivre mes rêves et atteindre mes objectifs. Vous êtes ma force, ma lumière et ma source d'inspiration. Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant espérés et le fruit de votre soutien indéfectible, merci d'être toujours là pour moi.

**A mon frère Abd El Raouf**, mon compagnon de route et pilier inébranlable, merci pour ton soutien, tes encouragements et tes conseils précieux. Je suis infiniment reconnaissant de t'avoir à mes côtés.

**A mes sœurs Nawal, Nour El Houda et Fatma El Zohra**, vous êtes bien plus que des sœurs, vous êtes mes meilleures amies, mes confidentes et mes piliers.

Depuis toujours, vous avez été présentes à mes côtés, dans les moments de joie comme dans les épreuves. Vous m'avez soutenue, encouragée et aimée inconditionnellement.

Je suis tellement chanceuse de vous avoir dans ma vie. Vous êtes ma source de bonheur, d'inspiration et de force.

Cette réussite vous appartient autant qu'à moi, fruit de nos liens fraternels et de notre complicité inaltérable.

**A mon cher neveu Islam**, qui a rempli ma vie de tant de bonheur et de joie.

**A ma belle-sœur Siham**, ton arrivée dans ma vie a été un véritable cadeau. Ta gentillesse, ton soutien et ton amitié sincère ont illuminé mon quotidien et apporté une énergie positive inestimable.

Ta présence dans mon cœur est un trésor précieux que je garde précieusement. Merci pour tout ce que tu es et pour tout ce que tu apportes dans ma vie.

**A mon binôme Amal**, tu es une partenaire de travail formidable. Ton expertise, ton enthousiasme et ta persévérance ont été essentiels à la réussite de ce projet.

**AMARI RADHIA**

## **DEDICACES**

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux,

Le très miséricordieux.

Je dédie ce modeste travail :

\*A mes êtres les plus chers qui sont mon père qu'ALLAH lui accorde longue vie et  
à ma défunte mère que j'ai perdu (Rahimaha allah)

\* A mes frères Mohamed et Adlane.

\*A ma sœur et ses enfants.

\*A tous ceux que j'aime et je respecte.

\*A tous mes amis et mes proches.

\* A mon binôme Radhia et sa famille.

**ZIDANE AMAL**

## TABLE DES MATIERES

<b>RESUME</b>	
<b>REMERCIEMENTS</b>	
<b>DEDICACES</b>	
<b>TABLE DES MATIERES</b>	
<b>LISTE DES FIGURES</b>	
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	
<b>LISTE ABREVIATION</b>	
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>1</b>

### CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>1.1 Margine .....</b>	<b>3</b>
1.1.1 Origine .....	3
1.1.2 Caractéristiques Physico – chimiques .....	3
1.1.3 Composition chimique .....	3
1.1.4 Impact sur l’environnement .....	4
1.1.4.1 Pollution de l’eau .....	4
1.1.4.2 Pollution de l’air .....	5
1.1.4.3 Pollution du sol .....	5
1.1.5 Procédés de traitement .....	5
<b>1.2 Coagulation-Floculation .....</b>	<b>7</b>
1.2.1 Particules mises en jeu (Colloïdes) .....	7
1.2.1.1 Définition .....	7
1.2.1.2 Types des colloïdes .....	8
1.2.1.3 Structure des colloïdes .....	8
1.2.2 Coagulation .....	10
1.2.2.1 Principe .....	10
1.2.2.2 Types des coagulants .....	11
1.2.2.2.1 Coagulants métalliques .....	11
1.2.2.2.2 Coagulants naturels .....	12
1.2.3 Floculation .....	13
1.2.3.1 Principe .....	13
1.2.3.2 Type de floculants .....	14
1.2.3.2.1 Floculants minéraux .....	15
1.2.3.2.2 Floculants organiques .....	15
1.2.3.2.3 Floculants organiques naturels .....	15
1.2.4 Facteurs influençant la coagulation-floculation .....	16
1.2.5 Quelques travaux sur traitement des margines par coagulation-floculation .....	17

### CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

<b>2.1 Appareillage .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Echantillonnage .....</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Caractérisation de la margine .....</b>	<b>22</b>

2.3.1	Mesure du pH.....	22
2.3.2	Mesure de la conductivité.....	23
2.3.3	Mesure de la turbidité.....	23
2.3.4	Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).....	24
2.3.5	Mesure de l'azote total :.....	25
2.3.6	Mesure de phosphate.....	25
2.3.7	Mesure de l'Ammonium :.....	25
<b>2.4</b>	<b>Traitement des margines par coagulation-floculation.....</b>	<b>25</b>
2.4.1	Préparation des coagulants.....	25
2.4.2	Préparation des floculants :.....	26
2.4.3	Essais de coagulation - floculation (Jar-Test).....	27

### **CHAPITRE 3 : RESULTAS ET DISCUSSIONS**

<b>3.1</b>	<b>Caractérisation physico-chimique des margines.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Essais Coagulation –Floculation par FeCl<sub>3</sub> et Super Flocc.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3</b>	<b>Essais Coagulation –Floculation par grain de la moringa oleifera et le gel de cactus.....</b>	<b>36</b>
<b>3.4</b>	<b>Comparaison des résultats entre les types de coagulant – floculant.....</b>	<b>42</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>46</b>

## LISTE DE FIGURES

<b>Figure 1.1</b> : Schéma représentant l'opération coagulation-floculation .....	7
<b>Figure 1.2</b> : Représentation schématique de la double couche d'une particule colloïdale .....	9
<b>Figure 1.3</b> : Effet de la distance entre deux particules colloïdales sur la force de répulsion électrostatique ( $E_r$ ), la force d'attraction moléculaire ( $E_a$ ) et la force résultante ( $E$ ) .....	10
<b>Figure 1.4</b> : Phénomène de coagulation .....	11
<b>Figure 1.5</b> : Différents coagulants naturels .....	13
<b>Figure 1.6</b> : Phénomène de floculation .....	14
<b>Figure 2.1</b> : pH-mètre STARTER 2C .....	22
<b>Figure 2.2</b> : multi-paramètres C3050 .....	23
<b>Figure 2.3</b> : Turbidimètre TB 300 IR .....	24
<b>Figure 2.4</b> : kit DCO LCK114, thermostat LT200, spectrophotomètre DR6000 .....	24
<b>Figure 2.5</b> : kits LCK 338 (azote total), LCK 350 (phosphate), LCK 304 (ammonium) .....	25
<b>Figure 2.6</b> : Etapes de préparation de la poudre de graines de M.O .....	26
<b>Figure 2.7</b> : Etapes de préparation du gel de cactus .....	26
<b>Figure 2.8</b> : Essais de Jar test .....	27
<b>Figure 2.9</b> : Tailles des floes type (A-G) .....	28
<b>Figure 3.1</b> : Histogrammes montrant l'évolution des rendements de la turbidité en fonction des concentrations du flocculant pour les différents valeurs du $FeCl_3$ .....	31
<b>Figure 3.2</b> : Histogrammes montrant l'évolution des rendements de la turbidité en fonction des quantités du gel de cactus pour les différentes concentrations des grains de M.O. ....	37
<b>Figure 3.3</b> : Histogrammes montrant l'évolution des rendements de la turbidité, DCO et du conductivité en fonction de type de coagulant-flocculant. ....	43
<b>Figure 3.4</b> : Histogrammes montrant l'évolution des rendements de l'azote totale, phosphate, l'ammonium et des eaux traités en fonction de type de coagulant-flocculant. ....	44

## LISTE TABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b> : Composition chimique des margines. ....	4
<b>Tableau 1.2</b> : Typologie des procédés de traitement des margines. ....	6
<b>Tableau 1.3</b> : Dérivés des coagulants d'aluminium et de fer. ....	11
<b>Tableau 2.1</b> : Liste des équipements et produits utilisés. ....	21
<b>Tableau 3.1</b> : Caractérisation physico-chimique de la margine. ....	29
<b>Tableau 3.2</b> : Gamme de concentration de coagulant et flocculant. ....	30
<b>Tableau 3.3</b> : Aspect visuel de la margine après le traitement de coagulation flocculation. ....	32
<b>Tableau 3.4</b> : Résultats des rendements des boues et des eaux traitées et la variation de tailles des floccs en fonction de concentration du FeCl <sub>3</sub> et Super floccs. ....	33
<b>Tableau 3.5</b> : Effet du pH sur la concentration du coagulant et du flocculant. ....	34
<b>Tableau 3.6</b> : Caractérisation physico-chimique avant et après le traitement. ....	35
<b>Tableau 3.7</b> : Gamme de concentration de bio coagulant et bio flocculant. ....	36
<b>Tableau 3.8</b> : Aspect visuel de la margine après le traitement de coagulation flocculation. ....	38
<b>Tableau 3.9</b> : Rendements des boues et des eaux traitées et la variation des tailles des floccs en fonction de concentration des grains de M.O et le pourcentage volumique du gel de cactus. ....	39
<b>Tableau 3.10</b> : Effet du pH sur la concentration du coagulant et flocculant. ....	40
<b>Tableau 3.11</b> : Caractérisation physico-chimique avant et après le traitement. ....	41

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

**DADMAC** : Chlorure de diallyldimethylammonium

**DBO** : Demande biologique en oxygène

**DCO** : Demande chimique en oxygène

**Grain de M.O** : Grain de Moringa oleifera

**NTU** : Nephelometric Turbidity Unit

**pH** : Potentiel d'hydrogène

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

La production d'huile d'olive, une tradition ancienne profondément enracinée dans l'industrie agricole méditerranéenne, reste un pilier économique crucial. Représentant près de 95% de la production mondiale et 85% de la consommation mondiale, cette industrie génère d'énormes volumes d'effluents liquides connus sous le nom de "margines".

Ces effluents, résultant du processus d'extraction qui nécessite des quantités considérables d'eau, atteignent souvent plus de 1500 kg par tonne d'olives traitées dans les installations modernes, contribuant ainsi à un volume annuel d'environ 30 millions de mètres cubes dans la région méditerranéenne [1,5].

Les rejets liquides, présentant des problèmes environnementaux graves, sont principalement caractérisés par des concentrations élevées en matières en suspension et en substances organiques telles que les polyphénols, les sucres, les acides organiques et les tannins, dont certains sont extrêmement résistants à la biodégradation [6].

Généralement déversés sans traitement dans les égouts ou directement dans le sol, ces rejets entraînent le colmatage des sols, la contamination des eaux de surface et souterraines, ainsi que des émanations d'odeurs désagréables. Par conséquent, un traitement préalable est impératif avant leur élimination [7].

Pour répondre à ces préoccupations, les chercheurs ont développé diverses techniques de décontamination, couvrant un large spectre allant des méthodes physiques, physico-chimiques, électrochimiques (telles que l'oxydation avancée), thermiques jusqu'aux approches biologiques.

L'objectif principal de ces développements est d'atténuer l'impact environnemental des effluents. Cependant, il est important de noter que certaines de ces techniques ne parviennent pas à éliminer tous les polluants présents dans les margines, tandis que d'autres peuvent être coûteuses à mettre en œuvre ou générer des résidus secondaires nécessitant un traitement supplémentaire. [8,9].

Cette étude se concentre sur l'évaluation du procédé de coagulation-floculation en tant que méthode de dépollution des margines. Elle vise à comparer l'efficacité de différentes concentrations de réactifs synthétiques et naturels, tels que le chlorure ferrique, Super floc XD-7600, les graines de *Moringa oleifera* et le gel de cactus, ainsi que l'impact du temps de décantation, dans le but d'optimiser le traitement en fonction de divers paramètres

physicochimiques. L'objectif est d'identifier les meilleures pratiques pour réduire la pollution des effluents tout en minimisant les impacts environnementaux.

Dans ce contexte, cette recherche est structurée autour de trois chapitres, comprenant une revue bibliographique sur les margines et le procédé de coagulation-floculation, une présentation des techniques expérimentales utilisées, et une analyse des résultats obtenus avec leurs interprétations et discussions. Enfin, une conclusion générale résumera les principales conclusions de cette étude.

# *Chapitre 1*

## *Revue Bibliographique*

## 1.1 Margine

### 1.1.1 Origine

L'extraction d'huile d'olive génère trois composants principaux : une fraction huileuse (20%), un résidu solide (30%), et une fraction aqueuse (50%). Cette dernière, appelée « alpechines » ou « margines », provient de l'eau végétale du fruit et des eaux de lavage utilisées durant la transformation des olives.

Les margines renferment également des tissus mous provenant de la pulpe de l'olive et une émulsion d'huile très stable [10].

### 1.1.2 Caractéristiques Physico – chimiques

Les margines, liquides résiduels visqueux ayant une coloration brune rougeâtre, nauséabonde, d'aspect trouble et une odeur désagréable d'huile d'olive. L'abondance matières organiques dans ces effluents constitue un facteur de pollution majeur, imposant des défis significatifs à l'industrie oléicole [11,12].

Ces déchets liquides se caractérisent également par un pH entre (4,5 à 5,2), et une salinité élevée exprimée en conductivité électrique (8 à 22 dS.m<sup>-1</sup>) [13].

Ils présentent une forte capacité polluante avec une demande chimique en oxygène (DCO) allant de 45 à 220 g/L et une demande biologique en oxygène (DBO) de 35 à 100 g/L [14]. Ces valeurs sont de 200 à 400 fois supérieures à celles des eaux municipales, soulignant ainsi leur impact environnemental considérable [15].

### 1.1.3 Composition chimique

La composition chimique des margines est complexe et hétérogène, variant en fonction de divers facteurs tels que le type d'olive (variété et maturité), les conditions climatiques pendant la culture, la durée de stockage, et surtout la technologie d'extraction de l'huile [16].

Cette composition se caractérise principalement par la présence d'eau (83 - 92 %), les substances organiques (4 - 16 %) et les substances minérales (1 - 2 %), et leurs principales compositions sont données dans le tableau 1.1 ci-dessous [17,18] :

**Tableau 1.1 : Composition chimique des margines [18].**

Composants		Teneurs (%)
Eau		83.4
Matières organiques (14.8%)	Graisses	0.02-1
	Protéines	1.2-2.4
	Sucres	2-8
	Autres matières organiques	0.5-1.5
	Polyols	1-1.5
	Pectines et gommés	0.5-1.5
	Tanins, Glucosides et Polyphénols	0.5-1
Matières minérales (1.8%)	Carbonates	21
	Phosphates	14
	Sels de potassium	47
	Sels de sodium	7
	Autres	11

#### 1.1.4 Impact sur l'environnement

L'évacuation des margines d'olive non traitées dans l'environnement constitue un défi écologique majeur pour les pays producteurs d'huile d'olive [19]. Ces effluents sont souvent répandus dans la nature de manière incontrôlée sur les sols agricoles ou parfois stockées dans des bassins pour évaporation naturelle, exposant ainsi les systèmes eau-sol-plante à une pollution inéluctable [20].

##### 1.1.4.1 Pollution de l'eau

Les margines sont rejetées le plus souvent dans des récepteurs naturels, des cours d'eau sans aucun traitement préalable. Ces effluents sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras, etc.) qu'ils contiennent. Elles nuisent fortement à la qualité des eaux de surfaces [21].

L'un des effets les plus visibles de la pollution est la coloration des eaux naturelles causée par les tannins. La très forte demande chimique et biologique d'oxygène empêche les eaux de s'auto-épurer, ce qui permet à la pollution de s'étendre sur de longues distances. Les lipides des

effluents d'huileries d'olive peuvent également nuire aux eaux. Ils forment un film impénétrable sur la surface des rivières et ses bords, empêchant la lumière et l'oxygène de pénétrer [22].

#### **1.1.4.2 Pollution de l'air**

La forte salinité, la charge organique élevée et l'acidité prononcée des eaux de végétation entraînent une saturation du milieu récepteur et créent des conditions anaérobiques. Ces conditions favorisent la production d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) lors des processus de fermentation [23]. Ce gaz toxique, relâché dans l'atmosphère, se caractérise par une odeur nauséabonde et présente des risques significatifs pour la santé humaine et l'environnement.

#### **1.1.4.3 Pollution du sol**

L'épandage des margines sur le sol peut entraîner une acidification du milieu, nuisible à l'activité microbienne ou la croissance des plantes. Cette pratique néfaste induit également à une dégradation nette de la qualité physico-chimique du sol.

La forte teneur en composés phénoliques des margines constitue le principal obstacle à leur utilisation directe pour l'irrigation. Ces composés peuvent en effet inhiber la germination des graines et s'avérer phytotoxiques, affectant ainsi la santé et la croissance des végétaux [24].

Par ailleurs, la nature visqueuse des eaux usées d'huilerie favorise la formation d'un dépôt huileux persistant sur la couche supérieure du sol, entraînant son imperméabilisation dans un premier temps, puis son asphyxie progressive [25].

#### **1.1.5 Procédés de traitement**

Une variété de techniques de purification a été développées pour éliminer ou réduire l'action nocif des margines sont mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau 1.2 : Typologie des procédés de traitement des margines [26].

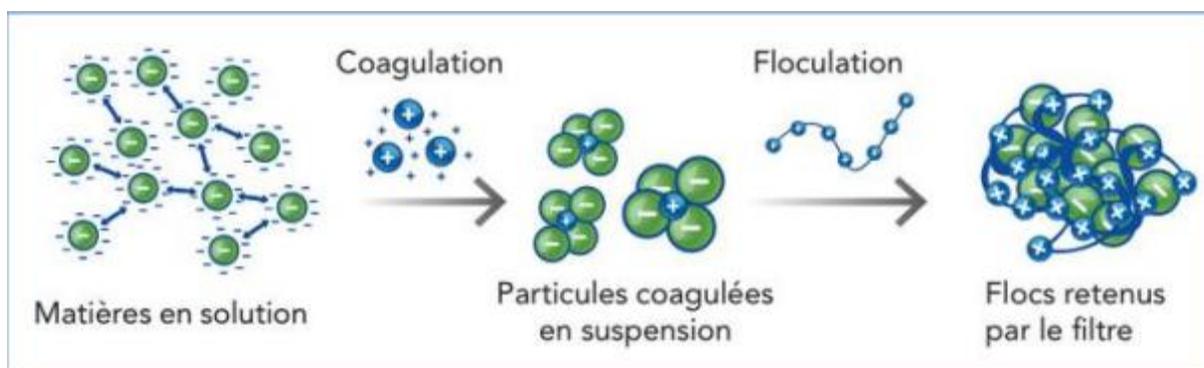
Catégorie de Procédés	Type de Traitement	Description
Procédés biologiques	Traitement aérobique	Méthode utilisée dans le traitement des eaux usées en deux étapes : biodégradation des matières organiques nécessitant de l'oxygène et des nutriments, puis séparation solide-liquide. Les effluents des huileries doivent être dilués avant traitement.
	Traitement anaérobique	Méthode économique et peu énergivore, bénéfique pour les eaux riches en carbone organique. Efficace pour la production de biogaz, mais avec des limitations dans le traitement des eaux usées des margines.
Procédés thermiques	Evaporation naturelle	Stockage des margines dans des bassins d'évaporation. Les effluents séchés sont utilisés comme engrais organique ou additifs au compostage. Les effluents subissent des changements de composition dus à la fermentation par les micro-organismes naturels.
	Evaporation forcée	Installation de panneaux évaporateurs pour augmenter l'évaporation de la phase aqueuse des margines. Rendement entre 100 et 300 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . Inconvénients : odeurs désagréables et coût énergétique élevé.
Procédés physiques	Traitement membranaire	Cascade d'étapes utilisant la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et/ou l'osmose inverse pour éliminer les matières en suspension et concentrer les polluants.
	Traitement d'adsorption	Concentration du polluant organique dans un support solide, généralement du charbon actif. Objectif principal : biodégrader les composés organiques bactéricides, inhibiteurs ou colorants.
Procédés physico-chimiques	Electro-coagulation	Technique dérivée de la coagulation-floculation. Génération d'ions pour déstabilisation électrostatique. Élimination de la turbidité, des matières colloïdales, de la couleur et des métaux lourds. Avantages : compacité des installations, réduction du volume des boues.
	Coagulation-floculation	Approche performante pour éliminer les matières organiques en suspension. Utilisation de produits tensioactifs ou coagulants spécifiques. Méthode globale et économique pour le traitement des margines.

## 1.2 Coagulation-Floculation

La coagulation floculation est un processus essentiel dans le traitement de l'eau, des eaux usées, des effluents liquide, et des déchets industriels. Elle consiste à créer des floccs en suspension qui peuvent être purifiés efficacement du liquide par une décantation ou une filtration [27].

Lors de cette étape physico-chimique, des coagulants sont ajoutés aux effluents troubles chargés en particules en suspension. Celles-ci peuvent être de nature organique et/ou inorganique, englobant également des micro-organismes comme bactéries, algues ou virus. L'élimination de ces substances est nécessaire car elles dégradent la qualité de l'eau, en réduisant sa transparence (turbidité, matières en suspension) et pouvant véhiculer des composés toxiques et pathogènes [28].

Le processus de coagulation consiste à ajouter des coagulants chimiques en agitation intense. Ceci permet de déstabiliser les particules et macromolécules naturellement présentes dans ces effluents. Pourtant, la coagulation seule est insuffisante, elle doit être suivie d'une floculation sous agitation lente, ce qui favorise les collisions entre les particules déstabilisées afin de former des floccs de taille supérieure [29].



**Figure 1.1** : Schéma représentant l'opération coagulation-floculation [29].

### 1.2.1 Particules mises en jeu (Colloïdes)

#### 1.2.1.1 Définition

Les colloïdes sont des particules de très petite taille, avec un diamètre compris entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Ils possèdent deux caractéristiques plus importantes qui sont celles du rapport surface/volume ces particules qui leur confèrent des propriétés d'adsorption des ions présents dans l'eau et celle de leur charge électrique de surface.

Ces charges, souvent négatives, engendrent des forces de répulsion inter colloïdales. Celles-ci permettent d'expliquer la grande stabilité de ces particules mises en solution aqueuse. Leur densité, qui peut atteindre 2,5, n'affecte pas leur vitesse de décantation (sédimentation) [30].

### 1.2.1.2 Types des colloïdes

Il existe deux grandes classes de colloïdes, nommées **lyophobes** et **lyophiles**. Dans le domaine du traitement des eaux et des eaux usées, ces termes sont rendus plus spécifiques avec les noms **hydrophobes** et **hydrophiles**.

Le préfixe "hydro-" fait référence à la phase aqueuse dans laquelle les colloïdes existent, tandis que "-phobe" et "-phile" indiquent le degré d'affinité des colloïdes pour la phase liquide [31].

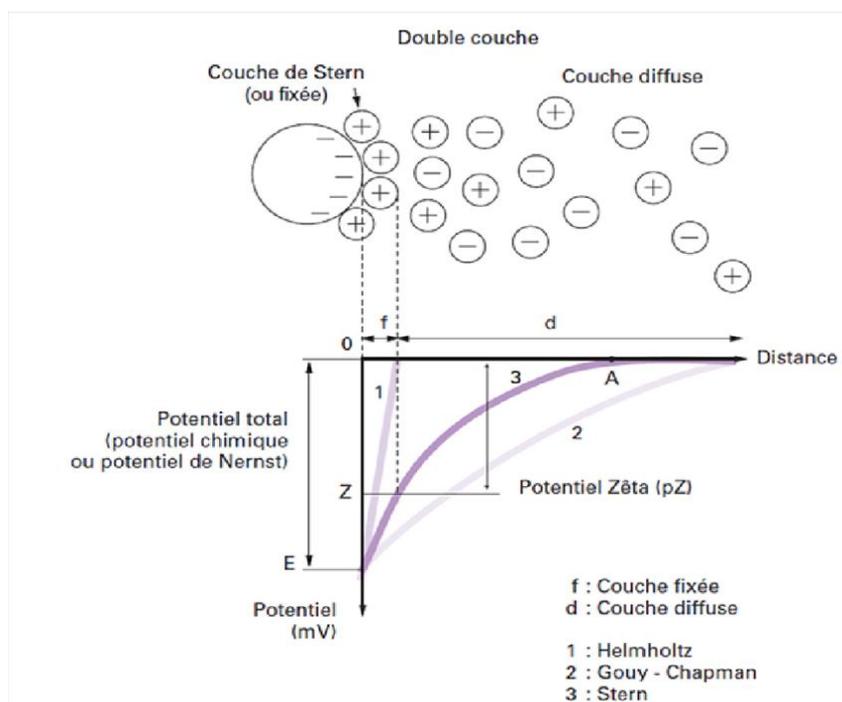
- **Colloïdes hydrophiles** : Ce sont des particules qui présentent une forte attraction envers les molécules d'eau, telles que les protéines, les polysaccharides, la lignine, la matière humique, les savons, etc. elles sont plus difficiles à déstabiliser que les hydrophobes, nécessitant une désolvation pour favoriser leur agglomération [32].
- **Colloïdes hydrophobes** : sont des particules qui ont une faible affinité pour l'eau telles que les fines particules de silice, de nombreux précipités colloïdaux, et en moindre degré particules ; Ils sont étudiés dans le cadre de la théorie de la double couche [32].

### 1.2.1.3 Structure des colloïdes

Les particules colloïdales dans l'eau, chargées négativement, se repoussent pour maintenir leur stabilité. Cependant, les ions positifs dans l'eau neutralisent cette charge en formant une couche autour du colloïde [33]. Par conséquent, trois théories principales expliquent ce phénomène et sa relation avec le potentiel zêta.

La théorie de Helmholtz propose une couche d'ions positifs recouvrant la surface du colloïde (couche fixée), tandis que la théorie de Gouy-Chapman décrit une distribution non uniforme des ions positifs (couche diffuse).

En outre, la théorie de Stern combine ces approches en décrivant une double couche, avec une première couche d'ions adhérant au colloïde et une seconde couche plus diffuse dans le liquide environnant. Illustration suivante expliquer les différentes théories de couches et le potentiel électrique des particules colloïdales [34].



**Figure 1.2 :** Représentation schématique de la double couche d'une particule colloïdale [34].

Ainsi, un colloïde est soumis à 2 potentiels (**Figure 1.2**) :

- **E** : Potentiel total, encore appelé potentiel de Nernst, présent à la surface même du colloïde mais non mesurable par des méthodes simples ;
- **Z** : Potentiel à la surface de la couche fixée, aussi appelé potentiel électrocinétique ou potentiel Zêta [34].

Par ailleurs, le potentiel zêta, ou potentiel électrocinétique, est un paramètre essentiel réglant les interactions des particules colloïdales. Mesuré par électrophorèse, il équilibre la force électrique et la viscosité du milieu sous un champ électrique.

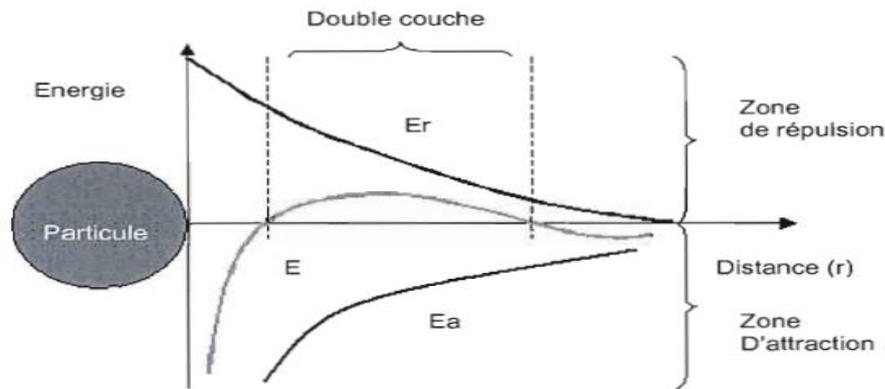
Sa relation avec la mobilité électrophorétique est déterminée par  $Z = (K \cdot \mu \cdot m_e) / \epsilon$  où  $K$  dépend du diamètre de la particule et de l'épaisseur de la double couche,  $\mu$  est la viscosité dynamique, et  $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu. Enfin, l'objectif de la coagulation est d'annuler le potentiel zêta pour déstabiliser les particules et favoriser leur agglomération [35,37].

Les colloïdes, impossibles à décanter naturellement, dépendent des phénomènes de surface pour leur stabilité. Cette stabilité est régie par deux forces principales : la force d'attraction de Van der Waals, qui dépend de la structure, de la forme des colloïdes et du milieu, et la force de répulsion électrostatique, liée aux charges superficielles des colloïdes [36].

L'équilibre entre ces forces, représenté par l'énergie totale  $E = E_a + E_r$ , détermine la stabilité de la suspension colloïdale. Pour déstabiliser cette suspension et favoriser

l'agglomération des colloïdes, il est essentiel de diminuer les forces répulsives électrostatiques, ce qui constitue l'objectif principal de la coagulation [35].

La figure montre les forces d'attraction et de répulsion en fonction de la distance ( $r$ ) entre deux particules [38].



**Figure 1.3 :** Effet de la distance entre deux particules colloïdales sur la force de répulsion électrostatique ( $E_r$ ), la force d'attraction moléculaire ( $E_a$ ) et la force résultante ( $E$ ) [38].

## 1.2.2 Coagulation

### 1.2.2.1 Principe

La coagulation représente l'ensemble des phénomènes physico-chimiques visant à déstabiliser une solution de particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives, et favoriser leur agglomération.

Cette neutralisation est réalisée à l'aide de réactifs chimiques (minéraux ou organiques) appelés coagulants, nécessitant une agitation vigoureuse [39].

La figure ci-dessous illustre clairement ce phénomène :

- (a) Les colloïdes possèdent généralement une charge négative en surface empêchant l'agrégation et la sédimentation.
- (b) L'introduction des agents coagulants de charges opposées permet aux particules de se souder pour former des floes submicroniques stables en suspension.
- (c) Une agitation rapide est requise pour assurer une dispersion correcte des agents coagulants, favoriser la collision des particules et la formation de floes submicroniques [40].

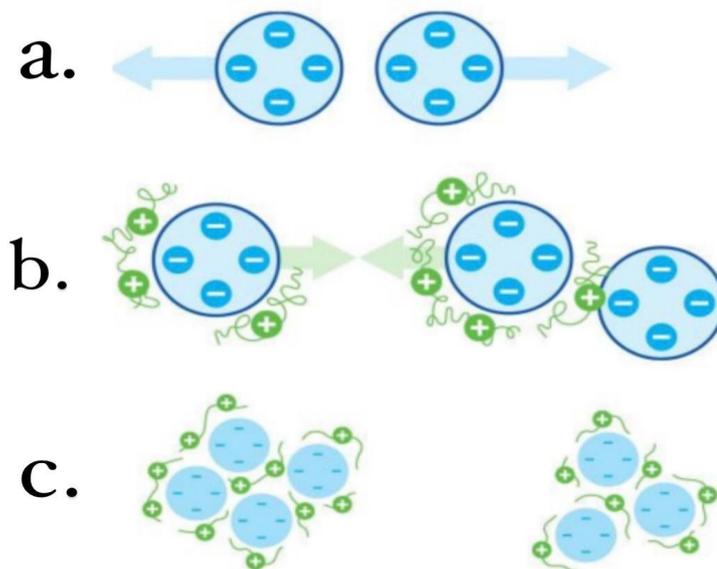


Figure 1.4 : Phénomène de coagulation [40].

### 1.2.2.2 Types des coagulants

Les coagulants sont des substances ayant la capacité de neutraliser les charges des colloïdes présents dans l'eau. Le choix du coagulant doit prendre en considération plusieurs facteurs, tels que l'innocuité du produit, son efficacité et son coût [41].

#### 1.2.2.2.1 Coagulants métalliques

Les coagulants les plus efficaces sont des sels de métaux, à bases d'aluminium ou de fer.

Tableau 1.3 : Dérivés des coagulants d'aluminium et de fer [31].

Coagulants d'aluminium	Coagulants du fer
Aluminate de sodium $\text{NaAlO}_2$	Chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3$	Sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Chlorhydrate d'aluminium $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$	Sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Chlorure de poly aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ PCBA}$	Sulfate de chlorure ferrique
Sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Sulfate poly ferrique

D'autres produits chimiques couramment utilisés en tant que coagulants incluent la chaux hydratée et le carbonate de magnésium [31].

## ❖ Coagulant utilisé

### Chlorure ferrique

Le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) est souvent considéré comme un coagulant plus efficace pour la clarification de l'eau en raison de sa forte charge positive qui neutralise les charges négatives des particules en suspension [42].

Ce coagulant est disponible dans le commerce sous forme liquide, cristalline ou anhydre, bien que la forme liquide soit de loin la plus courante. Les formes liquides et cristallines sont extrêmement corrosives et doivent être manipulées de la même manière que l'acide chlorhydrique [31].

#### 1.2.2.2 Coagulants naturels

Une alternative à l'utilisation de produits chimiques dans les pays en développement qui gagne en intérêt est l'utilisation de coagulants naturels [43].

Les coagulants naturels utilisés dans le traitement des eaux proviennent de sources végétales, animales ou microbiennes. Leurs principaux atouts dans le processus de purification des eaux usées résident dans leur caractère renouvelable, non toxique, biodégradable et économique, en plus de leur capacité à éliminer efficacement la turbidité. Les coagulants dérivés de plantes sont plus facilement disponibles que ceux provenant d'animaux ou de micro-organismes [44].

La majorité des coagulants d'origine végétale sont issus de déchets de fruits, tandis que d'autres proviennent de diverses catégories telles que les cactus, les céréales, les champignons, les noix, les arbustes et les épices [45].

Certains des coagulants à base de plantes les plus largement utilisés comprennent le *Moringa oleifera*, *Azadiracta indica* A. Juss, Graines de Nirmali, *Dolichos lablab*, Graines de pois chiches [44].



Feuilles de Azadiracta indica A. Juss



Feuilles de Moringa oleifera



Arbre de de Moringa oleifera



Graines de Moringa oleifera



graines de Nirmali



Déchets de fruits

**Figure 1.5 : Différents coagulants naturels [44]**

#### ❖ Coagulant utilisé

##### Graine Moringa oleifera

Dans le domaine de traitement des eaux usées, les graines de Moringa oleifera, plante tropicale appartenant à la famille des Moringaceae, contient un coagulant aux propriétés fort intéressantes. Il existe une quarantaine de variétés de cette plante dont certaines montrent de meilleures performances dans ce domaine [46].

Les graines des arbres tropicaux contiennent des protéines hydrosolubles chargées positivement qui agissent comme un coagulant naturel efficace pour le traitement des eaux usées. Plusieurs études montrent que cet extrait de plante offre de bons rendements pour réduire la turbidité, la DCO, les bactéries pathogènes et la présence de microorganismes [47].

### 1.2.3 Flocculation

#### 1.2.3.1 Principe

La flocculation est un processus crucial dans le traitement des suspensions, impliquant le grossissement et l'uniformisation des flocons formés initialement lors de l'ajout de coagulants.

Son but est d'optimiser les interactions entre les particules, favorisant ainsi la formation de floes plus volumineux et plus homogènes. Cette opération est principalement assurée par l'ajout de flocculants, généralement des polymères à poids moléculaire élevé, dotés de groupes fonctionnels chargés positivement par rapport à la suspension à traiter [48].

La Figure 1.6 ci-dessous illustre les étapes du processus de floculation :

- (a) Initialement, une agitation modérée du mélange permet au flocculant d'adsorber les particules submicroniques, favorisant la formation de liaisons entre les flocons.
- (b) À mesure que les particules se rapprochent, elles entrent dans la zone d'influence des forces de Van der Waals, facilitant ainsi la diminution de l'énergie nécessaire à la formation de floes, conduisant à la formation de groupes de floes dispersés. Ce processus d'agrégation et de renforcement des floes se poursuit jusqu'à l'apparition de floes macroscopiques en suspension.
- (c) Enfin, une fois que les floes atteignent une taille, un poids et un nombre optimaux, la sédimentation se produit. Il convient de noter que les floes macroscopiques sont sensibles à l'agitation et que des contraintes de cisaillement élevées peuvent entraîner leur désagrégation, rendant leur réformation difficile, voire impossible [40].

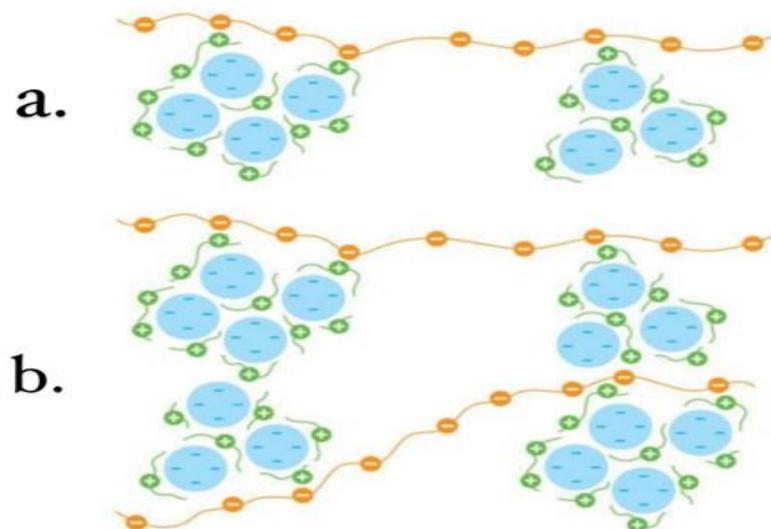


Figure 1.6 : Phénomène de floculation [40].

### 1.2.3.2 Type de flocculants

Dans certaines situations, l'utilisation d'un seul coagulant ne garantit pas une coagulation-floculation efficace. C'est là qu'intervient l'aide-coagulant, qui permet d'améliorer les performances du processus de coagulation-floculation et de décantation [49].

### 1.2.3.2.1 Flocculants minéraux

- **Silice activée** : C'est le premier flocculant efficace notamment lorsqu'elle est associée au sulfate d'aluminium dans de l'eau froide [50].
- **Silico-aluminate** : Lorsque le coagulant est le sulfate d'aluminium, son acidité peut être utilisée à la place de celle de l'acide sulfurique pour activer le silicate de sodium. Des produits similaires à la silice activée, tels que le silico-aluminate, peuvent ainsi être obtenus [50].

### 1.2.3.2.2 Flocculants organiques

Ce sont des polymères organiques de haut poids moléculaire, ils distinguent les polyacrilamides (polymères anioniques) et les polyamines (polymères cationiques).

Les premiers sont utilisés à la fois dans la clarification des eaux et la déshydratation des boues, alors que les polyamines sont employées exclusivement dans la clarification [51].

- **Anioniques** : Copolymères de l'acrylamide et de l'acide acrylique [52].
- **Cationiques** : Acrylamide, le chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC), l'acide styrène sulfonique...etc. [52].

### 1.2.3.2.3 Flocculants organiques naturels

Les flocculants polymères naturels ont gagné en popularité dans le traitement de l'eau et des eaux usées ces dernières années en raison de leur non-toxicité et de leur biodégradabilité. En raison de sa grande disponibilité, de son caractère renouvelable, de sa durabilité et de son potentiel de modification de surface [53].

Ces polymères hydrosolubles, d'origine animale ou végétale, sont généralement non ioniques, mais peuvent être chimiquement modifiés. Parmi les plus utilisés, on trouve les amidons (issus de la pomme de terre, du maïs, du riz, du blé, etc.) et les alginates (extrait d'algues marines) [49,52].

D'autres composés naturels possèdent des propriétés flocculantes, tels que la cellulose, les gommes, les tanins, les xanthanes, mais leur utilisation dans le traitement des eaux est très limitée [49].

#### ❖ Flocculant utilisé

Cette étude vise à utiliser un nouveau flocculant naturel biodégradable à base de gel de cactus dans un processus physico-chimique (coagulation-floculation) pour traiter des rejets liquides chargés en matière en suspension, et aussi pour tester l'efficacité de ce gel par rapport aux autres produits couramment utilisés dans le traitement des eaux usées [54].

#### 1.2.4 Facteurs influençant la coagulation-floculation

Afin d'optimiser la coagulation, il faut tenir compte de plusieurs variables en interrelation, comme le pH, la température de l'eau, la turbidité et la couleur [55], la dose de coagulant, des conditions de mélange, type de coagulant.

- **Influence du pH**

Le pH est la variable la plus critique à prendre en compte lors de la coagulation. Pour chaque source d'eau, il existe une plage de pH où la coagulation se produit de manière optimale et rapide. Cette plage dépend du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition spécifique de l'eau à traiter.

Lorsque la coagulation se produit en dehors de cette plage optimale, il est nécessaire de soit augmenter la quantité de coagulant, soit accepter une qualité d'eau moins satisfaisante [55].

- **Influence de la dose de coagulant**

La dose de coagulant est l'un des facteurs les plus critiques à prendre en compte dans l'industrie minière pour optimiser les conditions optimales de coagulation et de floculation. Essentiellement, un sous-dosage ou un surdosage entraînerait une mauvaise performance en termes de floculation. Il est donc crucial de déterminer la dose optimale pour minimiser les coûts de dosage et la formation de boues, tout en garantissant des performances de traitement optimales [56].

- **Influence de la température de l'eau**

La température est un facteur physique essentiel qui influence significativement le processus de coagulation. En effet, une température basse entraîne une augmentation de la viscosité de l'eau, ce qui pose plusieurs défis : la coagulation et la décantation des flocons sont ralenties et la plage de pH optimal se réduit.

Pour surmonter ces défis, une solution consiste à adapter le choix du coagulant en fonction des saisons [57].

- **Influence de la turbidité**

La turbidité joue également un rôle crucial dans le bon fonctionnement du processus de coagulation [49].

Lorsque la turbidité augmente, il est nécessaire d'augmenter la concentration de coagulant. Cependant, cette augmentation de la quantité de coagulant ne varie pas de manière linéaire en fonction de l'augmentation de la turbidité.

En cas de turbidité très élevée, la quantité de coagulant nécessaire est relativement faible, car la probabilité de collision entre les particules est élevée. Par contre, lorsque la turbidité est faible, la coagulation devient plus difficile [55].

- **Influence des conditions de mélange**

Les deux étapes de formation du floc impliquent d'abord une agitation rapide, suivie d'une agitation plus lente favorisant la maturation du floc. Néanmoins, il est important d'éviter une agitation trop intense, car cela peut empêcher l'agrégation des particules, tout comme une agitation prolongée peut entraîner la restabilisation des colloïdes [58].

- **Influence de la couleur**

Des études ont démontré que 90% des particules responsables de la couleur avaient un diamètre supérieur à 3,5 nm. Ces particules sont considérablement plus petites que celles responsables de la turbidité, ce qui les classe dans la catégorie des particules colloïdales.

La plupart des particules responsables de la couleur présentent des charges négatives à leur surface.

La quantité de coagulant nécessaire dépend de la couleur initiale ; pour un pH optimal, la couleur résiduelle diminue proportionnellement avec l'augmentation de la quantité de coagulant utilisée [55].

- **Influence du type de coagulant**

Lors de la séparation d'un mélange liquide/solide par le procédé de coagulation-floculation, le choix du coagulant est très large et important. Son impact est significatif sur les méthodes de séparations utilisées (filtration, décantation, flottation) et pour minimiser le volume des boues produites.

Des coagulants organiques et inorganiques sont disponibles, et une connaissance de leurs structures et des mécanismes d'interaction avec les minéraux est nécessaire pour optimiser les procédés impliqués [59].

### **1.2.5 Quelques travaux sur traitement des margines par coagulation-floculation**

- L'étude Ginos et al. [60] ont mis en évidence les conditions optimales de prétraitement des margines par coagulation-floculation, en combinant différents coagulants/floculants inorganiques et organiques.

L'association idéale de la chaux ou du sulfate ferreux avec des poly électrolytes cationiques a conduit à une élimination complète des matières en suspension, avec des réductions significatives de la DCO (10 à 40%) et des composés phénoliques totaux (30 à 80%), selon la margine traitée.

Les performances diminuaient avec des doses réduites. Le couplage de la coagulation au fer avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a augmenté l'élimination de la DCO jusqu'à 60%.

- Dans ce contexte, Achak et al. [61] ont utilisé deux coagulants, à savoir la chaux seule, le sulfate d'aluminium seul, et la combinaison de chaux et de sulfate d'aluminium, dans le traitement des margines brutes.

Leur étude comprenait une analyse détaillée des margines avant et après décantation, ainsi qu'une évaluation de la réduction de la charge organique et des polyphénols. Ils ont trouvé que la chaux et le meilleur coagulant dans des conditions optimales (à une dose de 20 g/L), permettant respectivement l'élimination de 43, 75 et 50 % de la DCO, des polyphénols et de MES, avec une production de boues de 35 g/L.

De plus, l'utilisation d'une combinaison de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et de 20 g/L de chaux a également amélioré les performances, avec des taux d'élimination de 71, 61, 38 et 54 % pour les MES, la coloration, la DCO et les polyphénols, respectivement, et une production de boues de 40 g/L.

- Selon Azbar et al. [14] les effluents liquides ont été traités par coagulation et floculation avant leur dégradation anaérobie avec du sulfate d'aluminium. Cette méthode a permis d'éliminer 47 % de la DCO, 27 % des phénols totaux et 39 % du carbone organique total (COT).

- Les travaux de Yazdanbakhsh et al. [62] ont porté sur l'utilisation combinée de trois procédés - coagulation, craquage acide et procédé de type Fenton - pour traiter les margines. Leur étude a comparé l'efficacité de trois agents coagulants différents : le chlorure de polyaluminium, le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) et l'alun ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

Parmi ces trois coagulants, c'est le chlorure ferrique qui s'est avéré le plus performant. En utilisant ce coagulant à un pH de 6 et une dose de 3000 mg/L lors de l'étape de coagulation, d'excellents taux d'élimination ont été obtenus : 99,2% de la turbidité, 91,3% des composés phénoliques, 98,9% des matières solides en suspension et 91,2% de la demande chimique en oxygène.

Après cette étape de coagulation, un procédé de craquage acide a été appliqué, permettant une légère dégradation supplémentaire des composés organiques.

- Sbai et Loukili [4] ont utilisé sulfate d'aluminium comme coagulant en testant différentes doses croissantes. Ils ont constaté qu'une concentration de 1,5 g/L était optimale, permettant de réduire la DCO de 42 %, les matières en suspension (MES) de 58 %, les polyphénols de 22 %, la turbidité de 83 %, et la coloration de 42 %.

- Vuppala et al. [63] ont comparé l'efficacité de deux agents de coagulation, le sulfate d'aluminium et le chitosane, pour la dépollution de la margine. Leurs résultats ont montré que le sulfate d'aluminium était plus efficace dans des conditions optimales (avec un dosage de 800

mg/L à un pH de 4,5 et traitement pendant 60 minutes), avec des taux d'élimination de la turbidité, du COT et des polyphénols de 99, 16,76 et 57,16% respectivement.

- Pour leur part, Hattab et al. [64] ont exploré l'efficacité combinée de la coagulation-floculation et de l'oxydation pour traiter les margines d'huile d'olive (OMW). Leur étude a porté sur l'utilisation du sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) en tant que coagulant et de la chaux vive (CaO) en tant que floculant. Dans des conditions optimales de pH 8,5, avec une dose de 1,5 g/L du produit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  et 3 g/L de CaO, ils ont constaté des taux d'élimination de 8,5% pour la densité optique (OD) et de 45,2% pour la demande chimique en oxygène (DCO). Lorsque couplée à une étape d'oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30 g/l, le taux d'élimination de la DCO a pu atteindre 91% et celui de l'OD 67%.

- Les résultats de vuppala et al. [65] ont démontré qu'une concentration de 600 mg/L de sulfate d'aluminium a entraîné une diminution de 96,31% de la turbidité initiale, de 64,63% de la DCO, de 23,77% du TOC et de 66,15% des phénols totaux.

- Dans un autre travail, Rifi et al. [47] ont permis d'optimiser le traitement des margines d'huileries d'olive par coagulation-floculation en utilisant *Moringa oleifera* comme coagulant naturel. Il s'est avéré que la méthode des plans d'expériences et des surfaces de réponse est un outil efficace pour évaluer les conditions optimales : pH est de 6, la concentration de *M. oleifera* est de 65 g/L, la vitesse d'agitation est de 35 tr/min et le temps d'agitation est de 25 min. Sous ces conditions, des rendements d'élimination très satisfaisants ont été obtenus, avec 96% pour la turbidité, 88% pour la DCO, et 86% pour les polyphénols.

- Abu-Dalo et al. [66] ont été développés une combinaison de coagulation-floculation et adsorption pour le traitement des margines en vue d'éliminer les composés organiques et phénoliques. Les essais de prétraitement des margines par coagulation-floculation ont été menés en utilisant du chlorure ferrique hexa hydraté ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) comme coagulant et une amine quaternaire polymère (Super flocc C 577) comme floculant.

Dans des conditions optimales d'agitation rapide (5 min à 200 rpm), d'agitation lente (20 min à 30 rpm), de pH (7,0), de doses de coagulant (3000 mg/L) et de floculant (1% en poids), ainsi que de temps de décantation (50 min), des éliminations de 99% des matières en suspension (MES), 48% de la demande chimique en oxygène (DCO) et 44% des composés phénoliques totaux (CPT) ont été obtenues, avec une production de 23 ml de boues.

Rifi et al. [67] l'utilisation de *Moringa oleifera* comme biocoagulant dans un procédé combinant flottation et coagulation s'est avérée nettement plus performante pour réduire la

turbidité (83%), les matières en suspension (74,5%), la demande chimique en oxygène (57,6%), les polyphénols (65,6%) et les nitrates (73,3%).

- Dans l'autre côté, Moussaoui et al. [68] ont examiné l'effet de la centrifugation sur le traitement des margines en utilisant le système chaux-pectine à travers coagulation-floculation. Les résultats optimaux ont été obtenus avec des doses de 10 g/L de chaux et 0,2 g/L de pectine. Sous ces conditions, la centrifugation à pH = 6 a permis d'obtenir un volume d'eaux usées traitées équivalent à 78,2% du volume de l'effluent brut, avec des réductions de 38% pour la matière sèche et de 79% pour les composés phénoliques. De plus, la demande chimique en oxygène (DCO) a été réduite de 60 %.

## *Chapitre 2*

### *Matériel et méthodes*

Ce chapitre présente les matériels et méthodes utilisés pour réaliser la campagne d'analyses physico-chimiques et les essais de traitement par coagulation-floculation sur les margines. L'ensemble de cette étude expérimentale a été mené au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRPC) à Bous mail.

## 2.1 Appareillage

Les appareils et les produits utilisés dans ce travail mentionné dans le tableau suivant :

**Tableau 2.1** : Liste des équipements et produits utilisés.

Produit utilisés	Equipement	
	Appareillage	Utilisation
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O), (Biochem Chemopharma)</li> <li>- Super flocc XD 7600 (Kemira)</li> <li>- Hydroxyde de sodium (NaOH) (Biochem Chemopharma)</li> <li>- Graines de Moringa Oleifera,</li> <li>- Gel de cactus,</li> <li>- Eau distillée.</li> </ul>	pH- mètre	Mesurer l'acidité ou la basicité de margine.
	Turbidimètre	Mesurer la turbidité.
	Multi- paramètre	Mesurer de différents paramètres comme pH et conductivité
	Bain thermostatique	Chauffer et maintenir des échantillons à une température précise et stable.
	Spectrophotomètre (UV/Visible)	Mesure l'absorbance.
	Jar-test	Déterminer la concentration optimale de coagulant et flocculant.

## 2.2 Echantillonnage

Les échantillons des margines utilisées dans de cette étude proviennent de déchets liquide de l'huile d'olive durant la saison 2023/2024. Il est proviennent de l'huilerie de MEDJADJA - NEKHLA- située dans la wilaya de « Chlef ». Ces effluents se présentent sous la forme d'une émulsion marron foncé composée de trois phases distinctes :

- Une phase organique supérieure constituée d'huile résiduelle, qui peut être séparée par simple décantation ;
  - Une phase aqueuse principale, sous forme d'une suspension dense et trouble représentant la majeure partie du volume des margines ;
  - Une phase solide inférieure qui peut être extraite par filtration sur un support tel qu'un tissu.
- C'est cette phase aqueuse dense et chargée, constituant le corps principal des margines, qui a fait l'objet des analyses et les essais de traitement dans le cadre de cette étude.

## 2.3 Caractérisation de la margine

### 2.3.1 Mesure du pH

Nous avons mesuré le pH à l'aide d'un pH-mètre de marque OHAUS (STARTER 2C), après l'étalonnage de cet appareil à l'aide de solution tampons 4,7 et 10.

On plonge l'électrode dans un bécher contenant un échantillon de margine (sous agitation), et on lit la valeur affichée de pH après la stabilisation, la mesure de la température est faite automatiquement à chaque mesure de pH (est donnée en degrés Celsius (°C)).

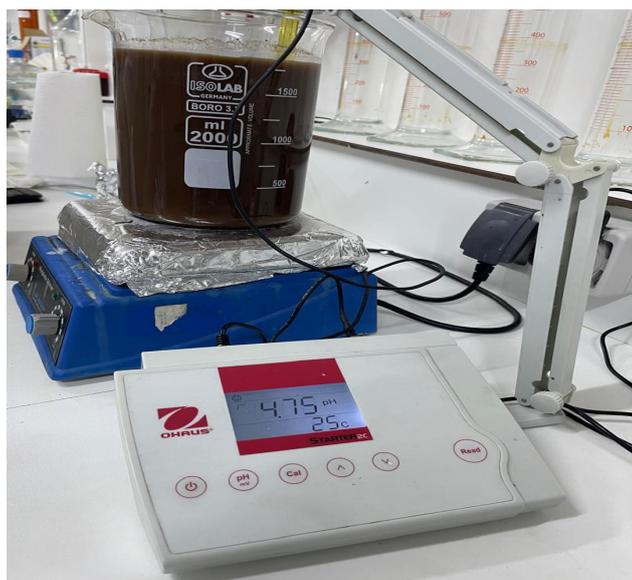


Figure 2.1 : pH-mètre STARTER 2C.

### 2.3.2 Mesure de la conductivité

Pour mesurer la conductivité électrique de l'échantillon, nous avons utilisé un multi-paramètre de type Consort C3050 qui donne des mesures en  $\mu\text{s}/\text{cm}$  et  $\text{ms}/\text{cm}$ , après le rinçage de la sonde avec l'eau distillée on le plonge dans un bécher contenant un volume de 20 à 30 ml de l'échantillon, et on lit la valeur de la conductivité.

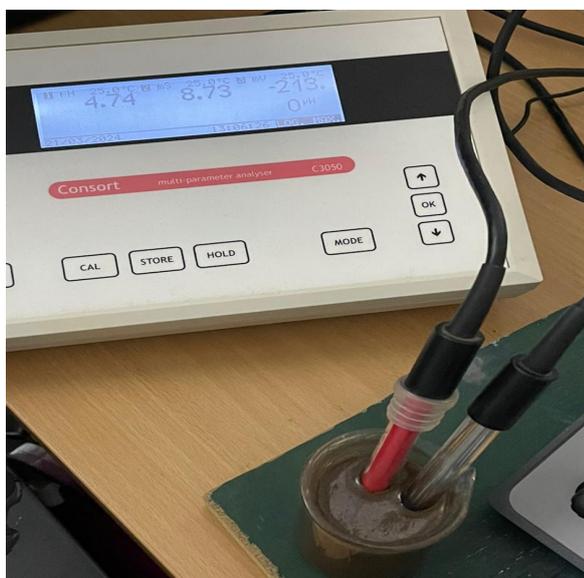


Figure 2.2 : multi-paramètres C3050.

### 2.3.3 Mesure de la turbidité

La mesure de la turbidité permet de déterminer la qualité de l'eau. La clarté et la transparence de celle-ci sont l'image d'une haute qualité, elle se mesure en unité NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

Pour mesurer la turbidité de l'échantillon avec un turbidimètre Lovibond (TB 300IR) :

1. On utilise les solutions étalons de turbidité et les mesure pour étalonner l'appareil ;
2. Verser l'échantillon de l'échantillon dans une cuvette propre et sèche jusqu'au trait de remplissage ;
3. Fermer la cuvette et la placer dans le compartiment du turbidimètre ;
4. Refermer le couvercle du turbidimètre ;
5. Lire et enregistrer la valeur de turbidité affichée par l'appareil.



Figure 2.3 : Turbidimètre TB 300 IR.

### 2.3.4 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène dissous qui doit être présente dans un effluent pour oxyder les matières organiques chimiques. Elle est mesurée selon la méthode de kit HACH LCK 114. La valeur de la concentration de DCO est affichée sur l'écran du spectrophotomètre de la marque HACH LANGE (DR 6000) en mg/L O<sub>2</sub>, après avoir chauffé le tube pendant 2h à l'aide de thermostat de marque HACH LANGE (LT 200) (Voir annexe A).



Figure 2.4 : kit DCO LCK114, thermostat LT200, spectrophotomètre DR6000.

### 2.3.5 Mesure de l'azote total

Le dosage de l'azote total a été effectué par la méthode du kit HACH LCK 338 selon le protocole préconisé. La concentration en l'azote total est affichée directement en mg/L lors de l'analyse avec le spectrophotomètre DR6000 (**Voir l'annexe B**).

### 2.3.6 Mesure de phosphate

Le dosage de phosphate a été effectué par la méthode du kit HACH LCK 350 selon le protocole préconisé. La concentration en phosphate est affichée directement en mg/L lors de l'analyse avec le spectrophotomètre DR6000 (**Voir l'annexe C**).

### 2.3.7 Mesure de l'Ammonium

L'ammonium est dosé par la méthode du kit HACH LCK 304 selon le protocole préconisé. La concentration en l'ammonium est affichée directement en mg/L lors de l'analyse avec le spectrophotomètre DR6000 (**Voir l'annexe D**).



**Figure 2.5** : kits LCK 338 (azote total), LCK 350 (phosphate), LCK 304 (ammonium).

## 2.4 Traitement des margines par coagulation-floculation

### 2.4.1 Préparation des coagulants

- **Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )**

La première étape consiste à déterminer avec précision la quantité de coagulant requise, de chlorure ferrique, à l'aide d'une balance électronique. Par la suite, nous avons dilué progressivement dans de l'eau distillée présente dans un bécher avec un agitateur magnétique afin de faciliter la dissolution et homogénéiser la solution. Une fois que la solution a été complètement dissoute, nous avons ajouté de l'eau distillée.

- **Graines de Moringa oleifera (Bio coagulant)**

Ayant reçu des graines de Moringa du laboratoire, nous les avons broyées dans un mélangeur de type BOMANN jusqu'à obtenir une poudre fine. Cette poudre a ensuite été placée dans un dessiccateur pour une conservation optimale.



**Figure 2.6 :** Etapes de préparation de la poudre de graines de M.O

#### 2.4.2 Préparation des floculants

- **Super floc XD-7600 :**

On a pris une quantité exacte de floculant dans un volume de l'eau distillée et les mettre sous agitation pendant 30 à 60 min.

- **Gel de cactus (Bio floculant)**

Cette plante a été prélevée sur les hauts sommets de Sidi El Kbir (Chr a), dans la wilaya de Blida, le 26 février 2024. Après avoir retiré les épines de ses cladodes, nous les avons nettoyés et découpés en petits d s, en prenant soin de peler leur peau extérieure. La pulpe interne visqueuse ainsi obtenue a ensuite été extraite et transformée en un gel coloré. Ce gel a été conservé dans un flacon en verre stérile hermétiquement fermé et réfrigéré   4 C pour une utilisation ultérieure.



**Figure 2.7 :** Etapes de préparation du gel de cactus.

### 2.4.3 Essais de coagulation - floculation (Jar-Test)

Cette manipulation vise à déterminer, sur un échantillon donné, l'efficacité comparée d'un coagulant et d'un floculant en fonction des doses injectées. A partir de ces essais, nous pouvons déduire les proportions optimales de ces réactifs nécessaires au traitement afin d'obtenir des rendements épuratoires maximaux et une élimination optimale des polluants dans le procédé de traitement des eaux usées.



**Figure 2.8** : Essais de Jar test.

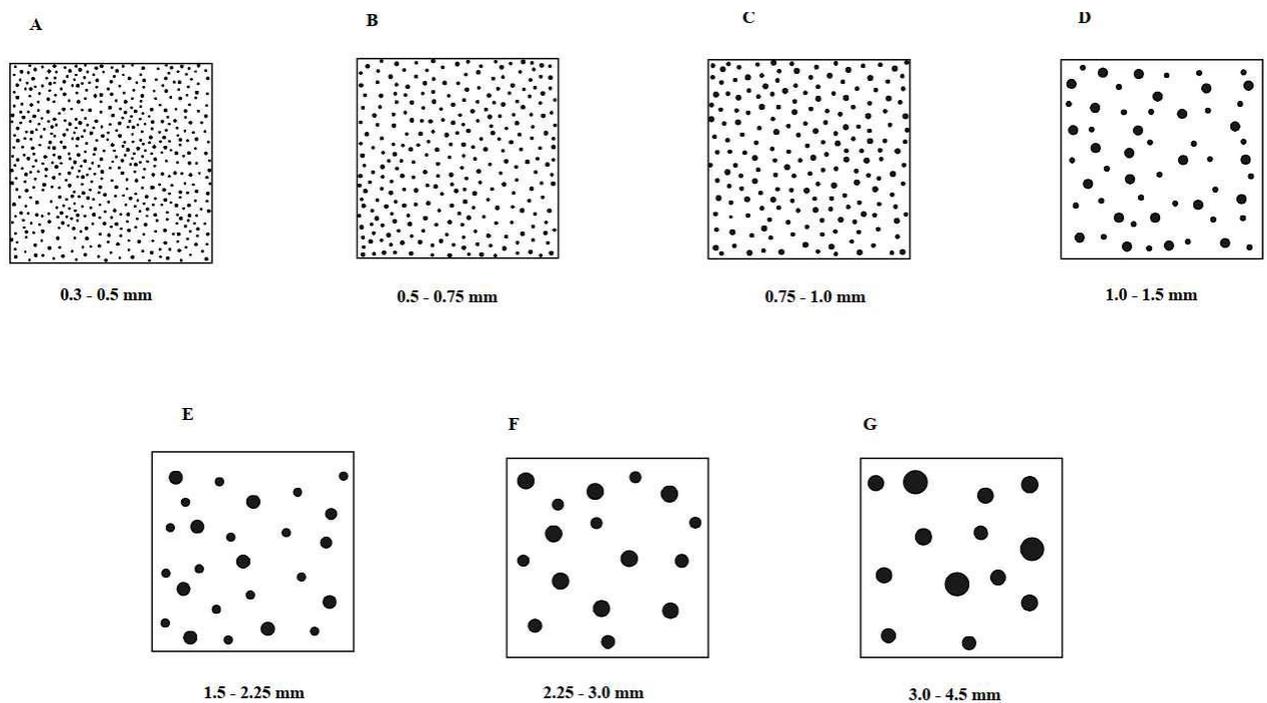
Avant de réaliser les essais, nous agitions soigneusement les échantillons de margines pour remettre en suspension les solides éventuellement déposés. Par la suite, nous mesurons et ajustons le pH.

Les méthodes consistent à effectuer les opérations suivantes :

1. Nous introduisons un volume de margine dans une série de 4 béchers de 1L ;
2. Nous plaçons les 4 béchers dans l'appareil de jar-test et le mettons l'appareil en marche à une vitesse de 150tr/min ;
3. Nous ajoutons simultanément dans chaque bécher les doses de coagulant et puis agitant les solutions pendant 5 min par la suite nous observons les tailles des floes ;
4. Nous réduisons la vitesse à 50 tours/min ;
5. Nous prélevons un échantillon pour mesurer la turbidité, le pH et le réajustons à l'aide d'une solution de NaOH.

6. Nous ajoutons simultanément dans chaque b cher la quantité de flocculant puis nous agitons pendant 20 min, puis observons l'évolution de la taille des floccs.
7. Une fois la décantation terminée, nous prélevons un volume V du surnageant de chaque éprouvette, mesurons le pH et la turbidité finale, et calculons le rendement et le volume des boues décantées.

La **Figure 2.9** ci-dessous présentée une technique d'évaluation visuelle permettant d'estimer la taille des floccs formés générés lors de l'ajout du coagulant et du flocculant. Il est possible de classer ces floccs dans différentes catégories (A   G) selon leurs tailles apparentes.



**Figure 2.9** : Tailles des floccs type (A-G).

## *Chapitre 3*

### *Résultats Et Discussion*

Au cours de ce chapitre, nous présenterons les résultats des analyses physico-chimiques des margines, ainsi que les différents résultats des essais de la coagulation-floculation effectués avec le coagulant et le floculant chimiques (chlorure ferrique et super floc) ainsi que le coagulant et le floculant naturel (grain de Moringa oleifera et le gel de cactus).

L'objectif de ce travail est de déterminer la meilleure dose optimale de ce dernier dans le but de dépolluer les margines.

### 3.1 Caractérisation physico-chimique des margines

Les analyses physico-chimiques des margines utilisées dans notre étude sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 3.1** : Caractérisation physico-chimique de la margine.

Paramètre	Résultats initial	Valeurs limites des normes algériennes de rejets d'effluents liquides industriels
pH	4.74	6.5-8.5
Conductivité (ms/cm)	8.73	/
Turbidité (NTU)	17000	/
DCO mg/L O <sub>2</sub>	47700	120
Azote totale (mg/L)	886	/
Phosphate (mg/L)	835	/
Ammonium (mg/L)	19.3	/

Les résultats illustrés dans le Tableau 3.1, nous indique que :

- La mesure du pH de la margine d'olive étudiée a une valeur de l'ordre 4,74, cette valeur est comprise entre 4,5 et 5,2 selon la littérature [13]. Ce résultat, montre que l'effluent est acide en raison de la richesse des margines en acides organiques (acide phénoliques, acide gras, etc...) [4].

- Les margines étudiées ont une conductivité électrique élevée de l'ordre 8,73 mS/cm cela est due à la richesse naturelle des olives en sels minéraux [4].
- La matière polluante exprimée en termes de demande chimique en oxygène (DCO) est de l'ordre de 47700 mg d O<sub>2</sub>/L, cette valeur est comprise dans le domaine cité dans la littérature entre 45000 et 220000m mg d O<sub>2</sub>/L [14].
- La valeur de la turbidité de notre effluent est de 17000 NTU, cette grande valeur montre que les margines est très pollué.
- Des quantités remarquables d'azote total, de phosphate et d'ammonium sont observées.
- La valeur de pH et de la DCO ne sont pas conformes aux normes de rejets, ce qui nécessite de réaliser un traitement efficace pour éliminer les impuretés.

### 3.2 Essais Coagulation –Floculation par FeCl<sub>3</sub> et Super Floc

Les essais de la coagulation-floculation ont été réalisés au laboratoire à une température ambiante (25°C), en utilisant un coagulant (FeCl<sub>3</sub>) et un floculant chimique cationique (Super floc). Ces essais ont été effectués en utilisant un jar-test, dans les conditions opératoires suivantes :

- ✧ Vitesse de coagulation : 150 rpm
- ✧ Temps de coagulation : 5 min
- ✧ Vitesse de floculation : 50 rpm
- ✧ Temps de floculation : 20 min

L'ensemble des essais ont été réalisés avec un ajustement de pH avant et après coagulant, au voisinage de 8, selon le protocole optimisé [69].

Afin de mieux optimiser les conditions opératoires, nous avons réalisé une optimisation complète. Pour chaque concentration de coagulant, nous avons varié les concentrations des floculant. Le Tableau 3.2 suivant regroupe les conditions opératoires :

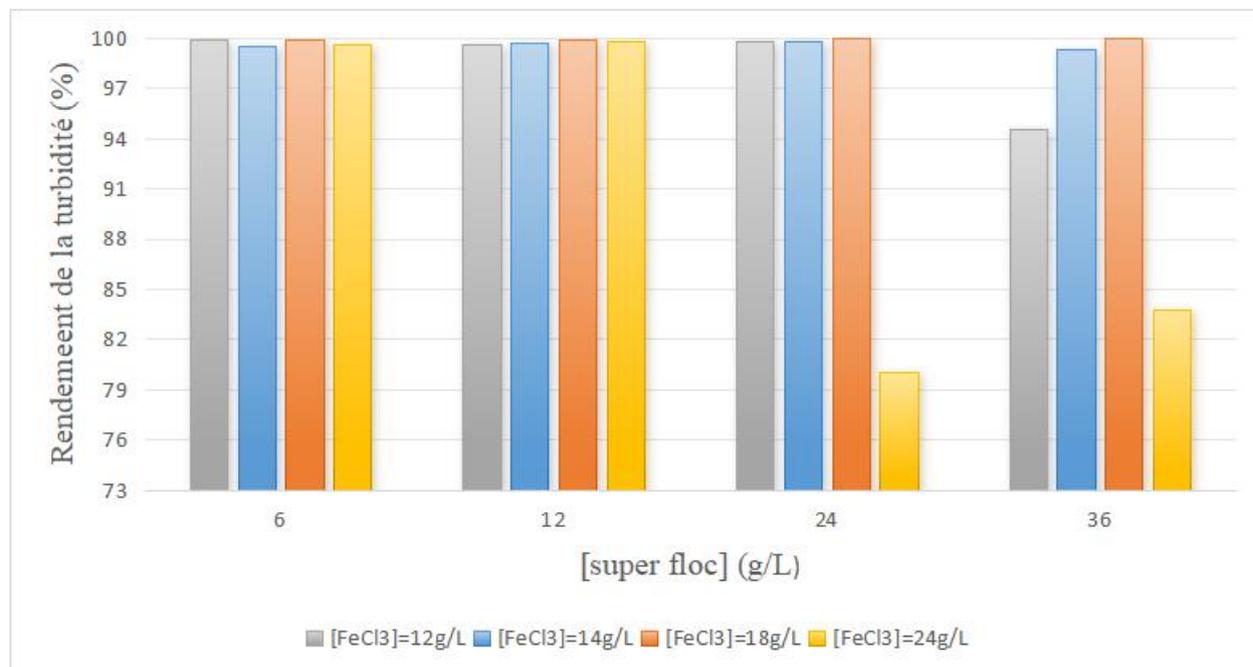
**Tableau 3.2 :** Gamme de concentration de coagulant et floculant.

Dose de FeCl <sub>3</sub> (g/L)	12	14	18	24
Dose de Super Floc (g/L)	6	12	24	36

Afin de mieux comprendre le comportement et le processus du traitement, nous avons suivi la turbidité, la taille des floccs, le volume des boues obtenus, le volume de l'eau épuré et le pH.

Le temps de décantation a été optimisé à 3 jours.

Les résultats de la coagulation - floculation obtenus sont regroupés dans les figures et les tableaux suivant :



**Figure 3.1** : Histogrammes montrant l'évolution des rendements de la turbidité en fonction des concentrations du floculant pour les différents valeurs du FeCl<sub>3</sub>.

La Figure 3.1 montre que les rendements des turbidités varient de 80.02 à 99.97%, ce qui indique clairement qu'il y a une bonne élimination des polluants de notre margine par le mélange FeCl<sub>3</sub> et Super Floc.

Ces résultats nous permettent d'apercevoir l'efficacité du traitement en utilisant du FeCl<sub>3</sub> et du super floc, cela s'explique par la diminution des matières en suspension colloïdale.

Nous constatons que le rendement de la turbidité est maximal (99.97 %) lorsque nous utilisons le FeCl<sub>3</sub> et super floc à des concentrations 18 et 24 g/L, respectivement.

Par contre, l'utilisation du FeCl<sub>3</sub> et du Super floc à des concentrations égales à 24 et 24 g/L, respectivement, nous permet d'avoir un rendement minimal.

Aspect visuel de la margine d'olive avant et après le traitement de la coagulation-floculation est très important qui permet aussi de faire le choix de la concentration optimale en

FeCl<sub>3</sub> et du flocculant, pour cette raison, nous avons regroupés l'ensemble des images relevés dans le Tableau 3.3.

**Tableau 3.3** : Aspect visuel de la margine après le traitement de coagulation floculation.

Dose de FeCl <sub>3</sub> (g/L)	Aspect visuel des margines après décantation	Aspect visuel des eaux traités	Dose de super floc (g/L)	Aspect
12			6	Clair
			12	Clair
			24	Clair
			36	Nuageux
14			6	Nuageux
			12	Nuageux
			24	Nuageux
			36	Nuageux
18			6	Nuageux
			12	Nuageux
			24	Nuageux
			36	Nuageux
24			6	Clair
			12	Clair
			24	Nuageux
			36	Nuageux

Le Tableau 3.3 représentent des photos des margines après la décantation dans des éprouvettes graduées, aussi, des prélèvements ont été réalisé afin de mieux visualiser la différence entre les résultats des essais obtenus.

Ce qui nous aide à mieux voir la couleur et l'aspect grâce à la luminosité à différentes concentrations de coagulant de (12 à 24 g/L) et de floculant de (6 à 36 g/L).

Lorsque la concentration du  $\text{FeCl}_3$  est égal à 12 et 24 g/L, respectivement, et en variant la concentration des floculant de 6 à 24 g/L, nous observons que le surnageant est claire.

Nous relevons aussi, que le surnageant est nuageux en utilisant les concentrations de  $\text{FeCl}_3$  est égale 14 et 18 g/L en utilisant 6 à 36 g/L de floculant.

Après 3 jours de décantation, nous remarquons qu'il y a une séparation des deux phases, une phase inférieure qui représente les boues et une phase supérieure qui représente les eaux traitées (surnageant).

Les rendements volumiques de ces dernières ainsi que la taille des floes sont représentés dans le Tableau 3.4.

**Tableau 3.4** : Résultats des rendements des boues et des eaux traitées et la variation de tailles des floes en fonction de concentration du  $\text{FeCl}_3$  et Super floes.

Dose de coagulant (g/L)	Taille des floes après coagulant (mm)	Dose de floculant (g/L)	Taille des floes après floculant (mm)	Rendement des boues (%)	Rendement de l'eau traitée (%)
12	0,5 - 0,75	6	1 - 1.5	52,29	47,71
		12	3 - 4,5	48	52
		24	4,5 - 6	43,52	56,48
		36	4,5 - 6	39,83	60,17
14	0,75 - 1	6	4,5 - 6	59,18	40,82
		12	4,5 - 6	64,71	35,29
		24	4,5 - 6	61,82	38,18
		36	4,5 - 6	83,05	16,95
18	0,75 - 1	6	4,5 - 6	60,78	39,22
		12	> 6	67,92	32,08
		24	> 6	70,18	29,82
		36	> 6	73,77	26,23
24	1-1,5	6	> 6	63,89	36,11
		12	> 6	45,54	54,46
		24	> 6	56,67	43,33
		36	> 6	52,34	47,66

Le Tableau 3.4 indique clairement que la taille des floes est identique pour chaque série dans l'étape de la coagulation, ce qui indique la reproductibilité des résultats. Par contre après la

floculation, la taille des floes est supérieure à 4,5 mm pour l'ensemble des essais sauf en utilisant le  $\text{FeCl}_3$  à une concentration égale à 12 g/L et la concentration de super floc égale à 6 et 12 g/L.

Nous remarquons aussi une augmentation de la taille des floes avec l'augmentation de la dose du coagulant. Cela s'explique par le fait que l'ajoute de coagulant permet déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives, suivie par l'agrégation des particules en petits amas, également appelés flocons [38,39].

Nous observons que la taille des floes après l'ajout de flocculant est plus grande qu'après l'ajout de coagulant, cela s'explique que le flocculant regroupe les petits particules générées après coagulation en plus grosses particules [48].

Les plus gros floes favorisent une bonne compacité et il décante rapidement par rapport au floe de petite taille [48].

Le Tableau 3.4 relève que la plus grande d'eau épuré est obtenus quand la concentration du  $\text{FeCl}_3$  est égale à 12 g/L, le meilleur rendement est obtenu pour la plus grande valeur de flocculant.

La quantité de boues produite est inversement proportionnelle à la quantité d'eau épurée produite.

Le pH est un facteur important, le suivi de ce paramètre indique des variations importantes qui sont regroupées le tableau 3.5

**Tableau 3.5 :** Effet du pH sur la concentration du coagulant et du flocculant.

pH Initial	pH Ajusté	Dose de coagulant (g/L)	pH après coagulation	pH ajusté	Dose de Flocculant (g/L)	pH Finale
4.75	8,06	12	3,85	8,11	6	6,99
					12	6,88
					24	6,64
					36	6,06
	8,03	14	3,69	8,05	6	6,63
					12	6,38
					24	6,69
					36	6,52
	8,02	18	3,11	8,03	6	6,7
					12	6,58
					24	6,93
					36	6,59
	8,00	24	2,55	8,02	6	7,08
					12	7,24
					24	6,09
					36	6,05

Le Tableau 3.5 présente la variation du pH avant et après l'ajout de coagulant et de floculant. Nous constatons que le pH diminue de 8.06 à 3.85, de 8.03 à 3.69, de 8.02 à 3.11 et de 8 à 2.55 avec l'augmentation de la dose du coagulant de 12 à 24 g/L respectivement. Ceci concorde avec les résultats illustrés dans la littérature qui indiquent clairement l'effet du  $\text{FeCl}_3$  sur le pH et la dépendance de la quantité de  $\text{FeCl}_3$  ajoutée sur la variation de ce dernier [70].

Cette baisse du pH peut être expliquée par le fait que l'ajoute du Fer dans l'eau entraîne une libération des ions  $\text{H}^+$  selon la réaction d'hydrolyse suivante :



Par contre, nous observons une légère diminution du pH finale variant de 6,05 à 7,24, après l'ajout des doses croissantes de floculant.

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus montre clairement que l'essai optimal est obtenu en utilisant 12 g/L de  $\text{FeCl}_3$  et 24 g/L de super floc.

Ces conditions permettent d'avoir les résultats suivants :

- un abattement de 99,79 % de turbidité,
- un volume d'eau épuré de 56,48 %,
- un volume de boue de 43,52 %,
- une eau épurée claire,
- taille des floccs est de 4.5 à 6 mm.

Afin de mieux voir l'effet de notre traitement, des analyses physico-chimiques ont été effectuées pour l'essai optimal.

**Tableau 3.6 :** Caractérisation physico-chimique avant et après le traitement.

Paramètre	Résultat initial	Résultat final
pH	4.74	6.64
Conductivité (ms/cm)	8.73	5.8
Turbidité (NTU)	17000	35.2
DCO mg/L $\text{O}_2$	47700	1700
Azote totale (mg/L)	886	104
Phosphate (mg/L)	835	364
Ammonium (mg/L)	19.3	9.19

D'après les résultats du Tableau 3.6, nous constatons que :

- Il y a une diminution des valeurs des paramètres de la turbidité, la DCO, la conductivité, l'Azote total, le phosphate et l'ammonium.
- Une bonne élimination de la turbidité qui signifie qu'une grande partie des particules en suspension ont été éliminées.
- Une diminution de la concentration de la DCO avec un rendement de 96.43 % ce qui indique aussi, une réduction importante de la matière organique.

Donc le traitement de coagulation floculation chimique est une méthode efficace pour dépolluer des margines d'olive.

### 3.3 Essais Coagulation –Floculation par grain de la moringa oleifera et le gel de cactus

Dans cette partie, nous avons utilisé un bio coagulant (grain de Moringa oleifera) et un bio floculant (gel du cactus), à une température ambiante (25 °C).

Ces essais ont été réalisés en utilisant un jar-test, dans les conditions opératoires suivantes :

- ✧ Vitesse de coagulation : 150 rpm
- ✧ Temps de coagulation : 5 min
- ✧ Vitesse de floculation : 50 rpm
- ✧ Temps de floculation : 20 min

L'ensemble des essais ont été réalisés avec un ajustement de pH avant et après coagulant, au voisinage de 8, selon le protocole optimisé [69].

Afin de mieux optimiser les conditions opératoires, nous avons réalisé une optimisation complète. Pour chaque concentration de coagulant, nous avons varié les concentrations des floculant. Le tableau suivant regroupe les conditions opératoires :

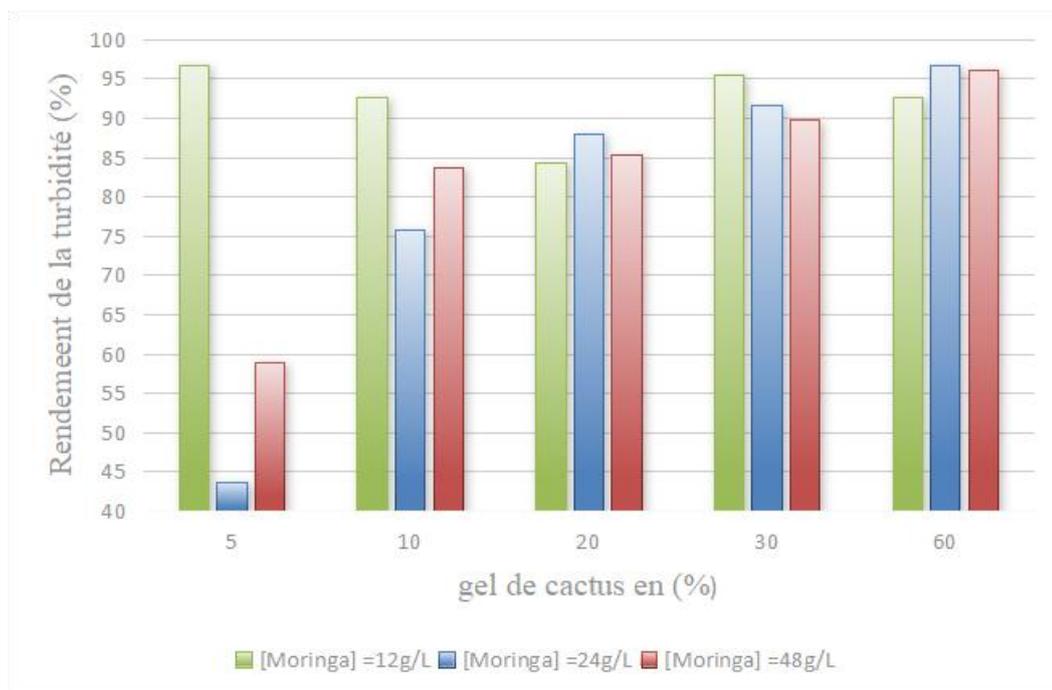
**Tableau 3.7 :** Gamme de concentration de bio coagulant et bio floculant.

Dose de Grain de M.O en (g/L)	12	24	48	/	/
Dose de Gel de cactus en (%)	5	10	20	30	60

Pour mieux comprendre le comportement et le processus du traitement, nous avons suivi la turbidité, la taille des floes, le volume des boues obtenus, le volume de l'eau épuré et le pH.

Le temps de décantation a été optimisé à 4 jours.

Les résultats de la coagulation floculation obtenus sont regroupés dans les figures et les tableaux suivant :



**Figure 3.2 :** Histogrammes montrant l'évolution des rendements de la turbidité en fonction des quantités du gel de cactus pour les différentes concentrations des grains de M.O.

D'après la Figure 3.2, nous remarquons que les rendements des turbidités varient de 43.65 à 96.73%.

Nous constatons que le rendement de la turbidité est maximal égal à 96,73 %, lorsque nous utilisons 24 g/L des grains de M.O et 60 % de gel du cactus, respectivement.

Par contre, le rendement minimal est obtenu en utilisant 24 g/L des grains de M.O et 5 % de gel du cactus.

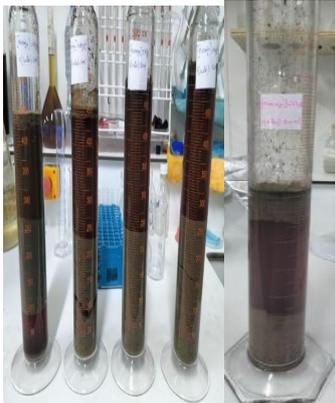
L'augmentation de la dose du flocculant varie de 5 à 60 %, nous observons une augmentation du rendement de la turbidité en utilisant la concentration du coagulant 24 et 48 g/L, respectivement.

Pour une concentration de coagulant de 12 g/L et avec des dose croisent de flocculant (5 à 60%) nous remarquons qu'il y a une bonne élimination de la turbidité dans notre marge, dans l'ensemble des essais.

Le rendement de turbidité de 91.63 à 96.73 % indique une efficacité élevée pour éliminer les particules en suspension colloïdale.

Dans le but de mieux voir les essais, des images illustrant l'aspect visuel de la margine sont regroupés dans le tableau 3.8

Tableau 3.8 : Aspect visuel de la margine après le traitement de coagulation floculation.

Dose de grain de M.O (g/L)	Aspect visuel des margines après décantation	Aspect visuel des eaux traitées	Dose de gel du cactus (%)	Aspect
12			5	Nuageux
			10	Nuageux
			20	Nuageux
			30	Nuageux
			60	Nuageux
24			5	Nuageux
			10	Nuageux
			20	Nuageux
			30	Nuageux
			60	Nuageux
48			5	Nuageux
			10	Nuageux
			20	Nuageux
			30	Nuageux
			60	Nuageux

Au cours des expériences, on constate pour l'ensemble des essais que la compacité du floc est très mauvaise et la vitesse de formation et de décantation des boues est lente.

Après 4 jours de décantation, nous remarquons la formation des deux phases séparées clairement, une phase inférieure sous forme d'une suspension (des boues), une phase supérieure liquide (surnageant nuageux).

Le rendement de eaux traité (surnagent) et le rendement des boues et déterminé pour chaque essais et la taille des floccs après la dose de coagulant et flocculant est donne sur le tableau suivant :

**Tableau 3.9 :** Rendements des boues et des eaux traitées et la variation des tailles des floccs en fonction de concentration des grains de M.O et le pourcentage volumique du gel de cactus.

Dose de coagulant (g/L)	Taille des floccs après coagulant (mm)	Dose de flocculant (%)	Taille des floccs après flocculant (mm)	Rendement des boues (%)	Rendement des eaux traitées (%)
12	0,3 - 0,5	5	0,5 - 0,75	22,62	77,38
		10	0,5 - 0,75	25	75
		20	0,5 - 0,75	28,13	71,87
		30	0,5 - 0,75	28,85	71,15
		60	1 - 1,5	42,97	57,03
24	0,3 - 0,5	5	0,5 - 0,75	29,76	70,24
		10	0,5 - 0,75	37,5	62,5
		20	0,75 - 1	35,42	64,58
		30	0,75 - 1	42,31	57,69
		60	1,5 - 2,25	46,88	53,12
48	0,5 - 0,75	5	0,75 - 1	45,81	54,19
		10	0,75 - 1	46,59	53,41
		20	0,75 - 1	51,67	48,33
		30	1 - 1,5	54,81	45,19
		60	1,5 - 2,25	56,25	43,75

Les résultats du tableau 3.9 indiquent que la taille des floccs est identique pour chaque série dans l'étape de coagulation, ce qui confirme la bonne reproductibilité des résultats obtenu.

L'augmentation de la taille des floccs avec la hausse des doses de coagulant (poudre des grains de *Moringa oleifera*) et la dose du cactus.

Nous remarquons que la taille des flocc après l'ajoute de flocculant est plus grand qu'après l'ajoute de coagulant, cela s'explique que le rôle du flocculant regroupé les fines particules en suspension pour former des floccs plus gros et plus faciles à ce décanter.

Le résultat le plus intéressant est obtenu quand la concentration de la *M. oleifera* est égale à 12 g/L et le volume du cactus est égal à 5 %, ou le rendement des eaux traitées constitue près de 77.38% de la marge initiale.

La quantité de boues produites est inversement proportionnelle à la quantité d'eau épurée produite.

Bien que le pH soit un facteur important, le suivi de ce paramètre indique des variations qui sont regroupées dans le tableau 3.10.

**Tableau 3.10 :** Effet du pH sur la concentration du coagulant et flocculant.

pH Initial	pH Ajusté	Dose de coagulant (g/L)	pH après coagulation	pH Ajusté	Dose de Flocculant (%)	pH Finale
4,61	8,04	12	7,89	8,05	5	5,98
					10	6
					20	5,93
					30	5,83
					60	5,2
	8,09	24	7,73	8,01	5	5,89
					10	5,79
					20	5,78
					30	5,64
					60	5,14
	8,02	48	6,78	8,01	5	5,92
					10	5,84
					20	5,7
					30	5,76
					60	5,03

Le Tableau 3.10 présente la variation du pH avant et après l'ajoute de coagulant et de flocculant.

Nous remarquons qu'il y a une légère diminution de la valeur du pH avec l'augmentation de la concentration du coagulant, l'écart augmente avec la hausse de la dose utilisée.

Ce comportement est expliqué dans la littérature que l'utilisation des biomasses naturelles comme coagulant naturel n'affectera pas significativement la variation de la valeur du pH [71].

Par contre, nous observons que le pH finale est diminué avec des valeurs varie entre 5.03 et 6 après l'ajoutons des doses croissante de flocculant cette diminution de pH peut être expliquée par l'acidité de gel du cactus.

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus montrent clairement que l'essai optimal est obtenu en utilisant 12 g/L de grain du *Moringa oleifera* et 5 % de gel du cactus.

Avec ces conditions, nous avons :

- un abattement de 96,67 % de turbidité,
- un volume d'eau épuré de 77,38 %,
- un volume de boue de 22,62 %,
- une taille des floccs est de 0,5 à 0,75 mm,

Afin de mieux voir l'effet de notre traitement, des analyses physico-chimiques ont été effectués pour l'essai optimal.

**Tableau 3.11** : Caractérisation physico-chimique avant et après le traitement.

Paramètre	Résultat initial	Résultat final
pH	4.74	5.98
Conductivité (ms/cm)	8.73	8.2
Turbidité (NTU)	17000	565
DCO mg/L O <sub>2</sub>	47700	17500
Azote totale (mg/L)	886	882
Phosphate (mg/L)	835	829
Ammonium (mg/L)	19.3	18.8

Selon les résultats du tableau 3.11, nous pouvons dire que :

- Une grande élimination de la turbidité qui nous indique que le coagulant (grain de M.O) et le flocculant (gel de cactus) a été très efficace pour éliminer la quantité de matières en suspension.

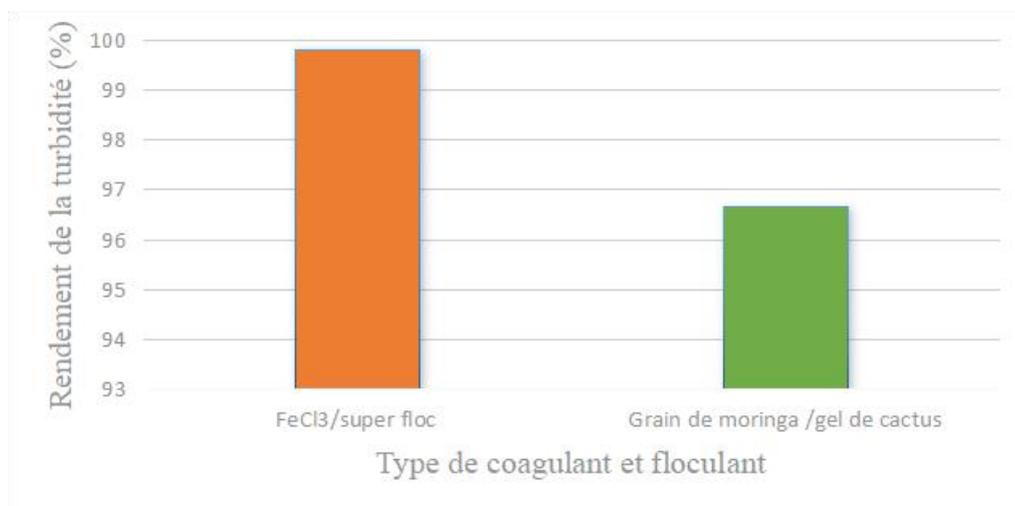
- Il y a une petite diminution des valeurs des paramètres de l'azote totale, du phosphate et de l'ammonium, et conductivité.
- Il y a une diminution de la concentration de la DCO qui représente un rendement de 63.31%.ce qui indique aussi, une réduction importante de la matière organique.

### **3.4 Comparaison des résultats entre les types de coagulant – flocculant**

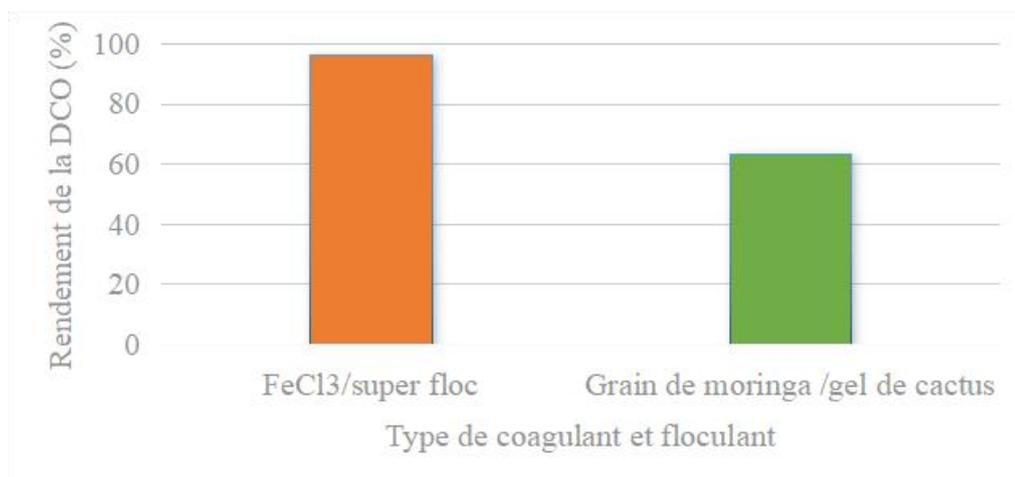
Pour mieux faire une comparaison avec les deux types de traitement, et de savoir la différence entre les différents types de coagulants et de flocculants réalisés, nous avons choisi la meilleure configuration chaque traitement, pour le coagulant et flocculant chimique, 12g/L de  $\text{FeCl}_3$  et 24 g/L de super flocc et pour le bio coagulant et bio flocculant, 12 g/L de grain de M.O et 5% de gel de cactus, comme des dose optimales de comparaison. Nous allons comparer les rendements de la turbidité, de la DCO de l'azote total, de conductivité, du phosphate et l'ammonium, et le rendement des eaux traité.

Les résultats sont regroupés dans les figures suivant :

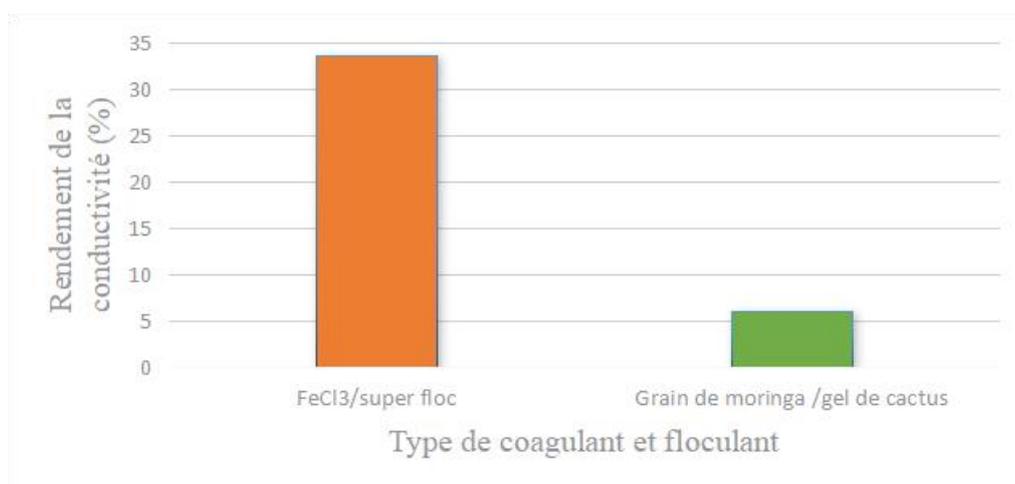
(A)



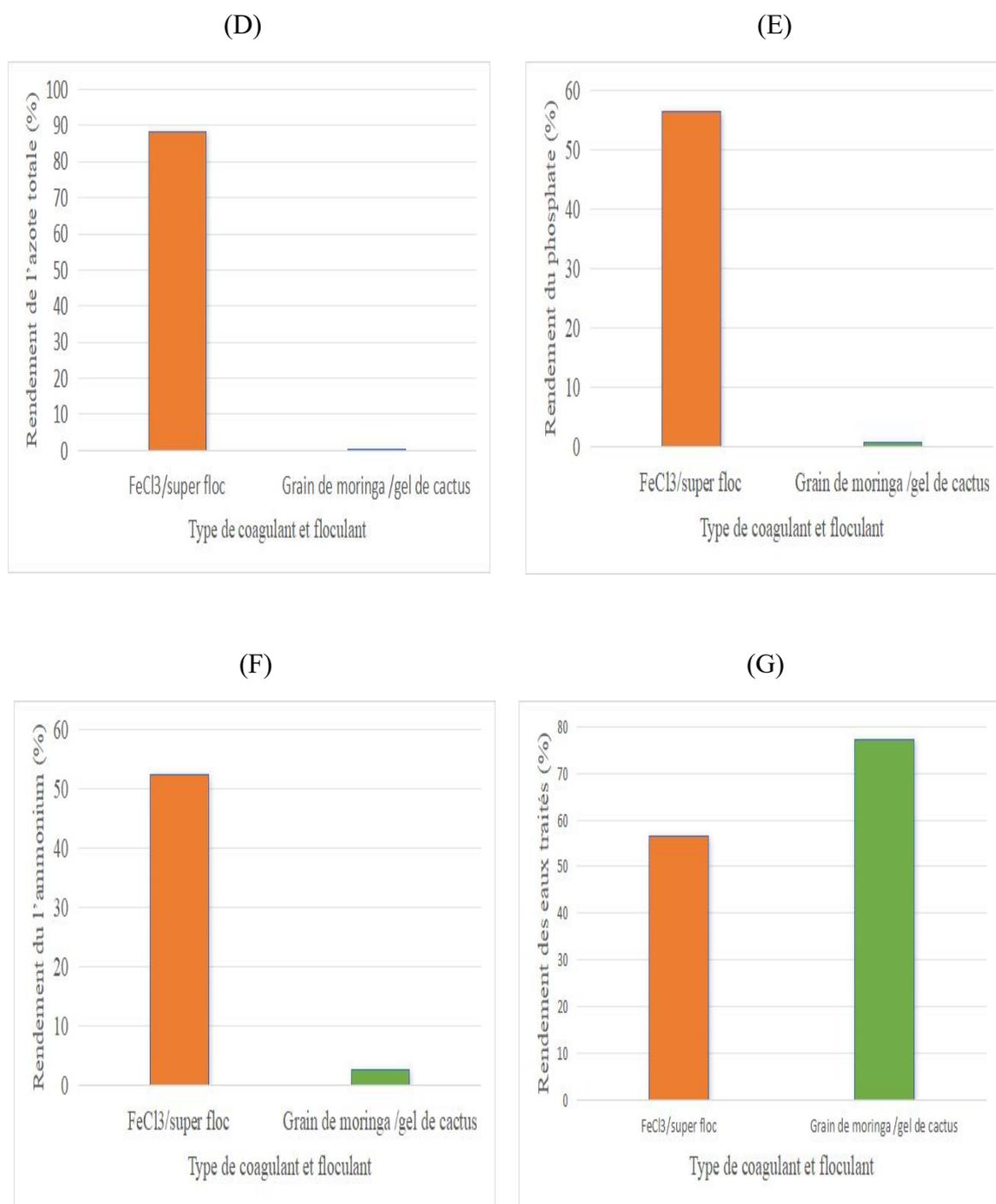
(B)



(C)



**Figure 3.3:** Histogrammes montrant l'évolution des rendements de la turbidité, DCO et du conductivité en fonction de type de coagulant-floculant.



**Figure 3.4 :** Histogrammes montrant l'évolution des rendements de l'azote totale, phosphate, l'ammonium et des eaux traités en fonction de type de coagulant-floculant.

D'après les Figures 3.3 et 3.4, nous remarquons que les rendements de la turbidité, de la DCO, de l'azote total, de conductivité, du phosphate et l'ammonium du processus de traitement en utilisant un coagulant - floculant chimique (FeCl<sub>3</sub>/Super Flocc) est plus grand par rapport aux

valeurs obtenues en utilisant le bio coagulant-floculant. Ce qui indique que les coagulants-floculants chimiques utilisés sont très efficaces pour éliminer les matières en suspension colloïdales et la matière organique.

D'après la Figure 3.4 (G), nous remarquons que le volume de l'eau traitée de bio coagulant-floculant est très grand par rapport au coagulant - floculant chimique.

Les résultats ont prouvé que le coagulant et floculant chimique est efficace pour dépolluer des margines, par rapport au coagulant et floculant naturel.

De côté environnemental, les bio coagulants et bio floculant présentent des avantages environnementale par rapport au coagulant floculant chimique. Le volume de boues produites est moins grand qu'avec le  $\text{FeCl}_3$ , sans oublier, ces boues ne sont pas toxiques, qui peuvent être biodégradé car ils sont exempte de fer et de polymère chimique, elles peuvent donc être valorisées facilement, tandis que les boues du traitement chimique implique une étape supplémentaire pour récupérer le coagulant et le floculant dans les boues.

Nous pouvons conclure que le traitement par bio coagulant et bio floculant est plus favorable sur le plan environnemental, donc il faut trouver des solutions pour améliorer son efficacité en faisant un traitement en série.

## *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

Les margines d'olive provoquent des dommages dans l'environnement, à cause de leurs fortes charge polluantes, toxicités et elles ne sont pas biodégradable.

Face à ce problème, plusieurs travaux ont été investies dans des travaux de recherche sur l'élimination et ou la diminution de cette pollution a forte charge en utilisant des procédés physique, physico-chimique et biologique.

Ce travail a porté d'une part sur la caractérisation de la margine et d'autre part sur l'étude du pouvoir d'élimination de deux types de coagulant – flocculant, chimique et naturel.

Cette étude a révélé essentiellement que :

Les analyses physico-chimiques de la margine de l'huilerie de MEDJADJA –EL NEKHLA-, ont montré qu'elle est acide et représentent des teneurs élevés en turbidité, en conductivité et en matière organique. Ces valeurs sont loin d'être conformes aux normes de rejets, ce qui nécessite de réaliser un traitement efficace.

L'utilisation des agents chimiques tel que le chlorure ferrique à 12 g/L et le flocculant super floc à 24 g/L comme coagulant-flocculant a permis :

- Une diminution de 99,79 % de la valeur de la turbidité initiale ;
- Une diminution de 96,43% de la valeur de la DCO initiale ;
- Une diminution de 33.56% de la valeur de la conductivité ;
- Une diminution de 88.26% de la valeur de la concentration en azote totale ;
- Une diminution de 56.41% de la valeur de la concentration en phosphate ;
- Une diminution de 52.38% de la valeur de la concentration en l'ammonium ;
- L'obtention de 56,48 % d'eau traité.

L'utilisation des produits naturels tels que les graines de Moringa oleifera à 12 g/L et un volume de 5% de cactus comme coagulant-flocculant a permis:

- Une réduction de 96,67% de la valeur de turbidité initiale ;
- Une réduction de 63,31 % de la valeur de la DCO initiale ;
- Une réduction de 6,07 % de la valeur de la conductivité initiale ;

- Une réduction de 0.45 % de la valeur de la concentration d'azote totale ;
  - Une réduction de 0,72 % de la valeur de la concentration en phosphate ;
  - Une réduction de 2,59 % de la valeur de la concentration en ammonium ;
  - Une récupération 77.38% de volume d'eau traité.
- ✧ Cette étude n'est qu'une tentative qui avait comme objectif, la réduction de la charge polluante de la margine d'olive en utilisant la coagulation – floculation comme traitement. L'utilisation de produits naturels est une voie prometteuse qui va permettre de respecter l'environnement et de valoriser les déchets générés en matière à valeur ajoutés.
- ✧ Vu que dans les deux cas, la qualité de l'eau traitée obtenue est loin de la norme de rejet, nous prévoyons comme perspective de faire d'autres analyses physico-chimiques tel que la DBO5, les nitrates, les nitrites, les phénols, ...etc. ;
- ✧ Proposer un autre traitement (physico - chimique et /ou biologique) en série après la coagulation - floculation.

## *References Bibliographique*

- [1] Uccella N. Olive biophenols: novel ethnic and technological approach. *Trends in Food Science & Technology*. 2000 Sep 10; 11(9-10):328-39.
- [2] Mili, Samir. "Olive oil marketing on non-traditional markets: prospects and strategies." 2006; 27-37.
- [3] Kadi K, Mrah R, Hamli S, Lekmine S, Dib D, Addad D, Boukeria S, Gueboudji Z, Hafsaoui I. Evaluation of the anticoagulant activity of margins from olives extraction in the Khenchela region. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*. 2020; 12(2):634-49.
- [4] Sbai, G., and M. Loukili. "Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique." *European Scientific Journal* 11.9 2015; 158-169.
- [5] Chiavola A, Farabegoli G, Antonetti F. Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*. 2014 Apr 15; 85:71-8.
- [6] Zbakh H, El Abbassi A. Potential use of olive mill wastewater in the preparation of functional beverages: A review. *Journal of Functional Foods*. 2012 Jan 1 ; 4(1) :53-65.
- [7] Yaakoubi A, Chahlaoui A, Rahmani M, Elyachioui M, Oulhote Y. Effet de l'épandage des margines sur la microflore du sol. *Agrosolutions*. 2009; 20(1):35-43.
- [8] Aktas ES, Imre S, Ersoy L. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water research*. 2001 Jun 1 ; 35(9) :2336-40.
- [9] Sifoun N. Traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Doctoral dissertation, Boumerdès).2008.
- [10] Nefzaoui. A. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis, 1987; 153-173.
- [11] Esmail A, Abed H, Firdaus M, Chahboun N, Mennane Z, Berny EH, Ouhsine M. Physico-chemical and microbiological study of oil mill wastewater (OMW) from three different regions of Morocco (Ouazzane, Fes Boulman and Béni Mellal). *Journal of Materials and Environmental Science*. 2014 ; 5(1):121-6.
- [12] Sansoucy R. Utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin Méditerranéen. Synthèse réalisée par R. Sansoucy sur la base d'études effectuées par Alibes, X. et Berge, Ph., Martilotti, F., Nefzaoui, A., Zoiopoulos, P. *FAO Animal Production and Health Paper* (FAO). No. 43. 1984.
- [13] Sahraoui H, Jrad A, Mellouli HJ. Épandage des margines sur les sols agricoles : impacts environnementaux microbiologiques. *Afrique Science : Revue Internationale des Sciences et Technologie*. 2012 ; 8(1).
- [14] Azbar N, Keskin T, Catalkaya EC. Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems. *Biochemical Engineering Journal*. 2008 Mar 15; 38(3):379-83.

- [15] Hanafi F, Mountadar M, Etahiri S, Fekhaoui M, Assobhei O. Biodegradation of toxic compounds in olive mill wastewater by a newly isolated potent strain: *Aspergillus niger* van Tieghem. 2013; 5(8), 768-774.
- [16] Rharrabti Y, Yamani ME. Olive mill wastewater: Treatment and valorization technologies. Handbook of environmental materials management. 2018:1-28.
- [17] Tsioulpas A, Dimou D, Iconomou D, Aggelis G. Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotus* spp. in respect to their phenol oxidase (laccase) activity. Bioresource technology. 2002 Sep 1; 84(3):251-7.
- [18] De Ursinos JF, Padilla RB. Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. Grasas y aceites. 1992 Apr 30; 43(2):101-6.
- [19] Rais Z, El-Haji M, Benabbou M, Majbar Z, Lahlou K, Taleb M, Zaytouni Y, Rheribi R, Bouka H, Nawdali M. Olive mill wastewater: treatment, valorization in the germination of tomato seeds and in the composting. Revue des Sciences de l'Eau : Journal of Water Science. 2017 ; 30(1) :57-62.
- [20] Zghari B, Benyoucef F, Boukir A. Impact environnemental des margines sur les eaux d'oued oussefrou: caracterisation physico-chimique et evaluation par chromatographie gazeuse couplee a la spectrometrie de masse (CPG-SM) the environmental impact of olive mill wastewater in oussefrou. American Journal of Innovative Research and Applied Sciences. 2018 ; 7(4), 276-291.
- [21] Benyahia N, Zein K. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de Sustainable Business Associates (Suisse) à SESEC II. 2003 Jan (2-7).
- [22] El Aissi N. Sous-produits d'huile d'olive : Quel danger pour l'environnement ? Journal l'Economiste. 2019 ;(5497).
- [23] Ranalli G, Alfano G, Bahammi M, Belli C, Lustrato G. Gestion des sous-produits de la filière oléicole au Maroc. Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel. 2003 ; 8:41.
- [24] Singh E, Kumar A, Mishra R, Kumar S. Olive-mill wastewater : a paradigm shift toward its sustainable management. In: Mohammad A, Ang W, editors. Integrated and Hybrid Process Technology for Water and Wastewater Treatment. India: 2021. p. 622.
- [25] Hassen W, Hassen B, Werhani R, Hidri Y, Jedidi N, Hassen A. Processes of Valorization and Management of Olive By-Products: The Pomace and Olive Mill Wastewater. In Wastewater from Olive Oil Production: Environmental Impacts, Treatment and Valorisation. Cham: Springer International Publishing. 2023 Feb 11 (pp. 1-25).
- [26] Benaddi R, Osmane A, Zidan K, El Harfi K, Ouazzani N. A review on processes for olive mill wastewater treatment. Ecological Engineering & Environmental Technology. 2023; 24.
- [27] Benjamin MM, Lawler DF. Water quality engineering: physical/chemical treatment processes. John Wiley & Sons; 2013 Jul 1.563.

- [28] Benalia A, Baatache O, Derbal K, Khalfaoui A, Amrouci Z, Pizzi A, Panico A. The use of central composite design (CCD) to optimize and model the coagulation-flocculation process using a natural coagulant: Application in jar test and semi-industrial scale. *Journal of Water Process Engineering*. 2024 Jan 1; 57:104704.
- [29] Diver D, Nhapi I, Ruziwa WR. The potential and constraints of replacing conventional chemical coagulants with natural plant extracts in water and wastewater treatment. *Environmental Advances*. 2023 Sep 15:100421.
- [30] Cardot. C., « Génie de l'environnement ; Les traitements de l'eau Procédés physico-chimiques et biologiques cours et problèmes résolus », Paris : Éditions Ellipses, 2005, p. 15
- [31] Bratby J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. 3rd ed ; 2016 Apr 15. 938. IWA publishing.
- [32] Ghernaout, D. élimination des substances humiques et des germes indicateurs de contamination bactériologique par électrocoagulation assistée d'un traitement magnétique de l'eau. Diss. Ph. D. Thesis, University of Blida, Algeria, 2008.
- [33] Montiel PD. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presse universitaires de franche comité. 2007 : P122.
- [34] Marquant G. Étude technique et comparative de déshydratation des boues de stations par sacs filtrants. Sciences de l'ingénieur [physics]. Velaine en Haye : SOGEA EST; 2016.
- [35] Siangsanun V. Hybrid process: hydrocyclone, coagulation, flocculation and flotation for water treatment process (Doctoral dissertation, Toulouse, INSA), 2010.
- [36] Degremont S. Mémento technique de l'eau. 10e éd. Paris : Lavoisier SAS ; 2005. p. 187.
- [37] Achour S, Guesbaya N. Coagulation-flocculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques. *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782. 2005 Jun 16(4).
- [38] Assaad E. Étude du processus de coagulation-flocculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition (Doctoral dissertation, Université du Québec à Montréal), 2006.
- [39] Larakeb M. Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-flocculation (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra) ,2015.
- [40] Lahrech L, Meddour A. Amélioration du procédé de traitement des eaux huileuses au niveau du centre de production Haoued Berkaoui (Doctoral dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla), 2020 ; 15-20.
- [41] Fellouh L. Prétraitement de l'eau de mer par coagulation flocculation utilisant le chitosane en vue de son dessalement (Master's thesis). Alger (DZ) : École Nationale Polytechnique d'Alger ; 2012.
- [42] France Environnement. (S.d.). Différences et avantages entre le chlorure ferrique et le sulfate ferrique. Consulté sur <https://www.franceenvironnement.com/question/quelles-sont-les-differences-entre-le-chlorure-ferrique-et-le-sulfate-ferrique-et-quels-avantages>.

- [43] Sutherland JP. The application of *Moringa oleifera* seeds as a coagulant for water treatment in developing countries (Doctoral thesis). Leicester: University of Leicester; 2000.
- [44] Koul B, Bhat N, Abubakar M, Mishra M, Arukha AP, Yadav D. Application of natural coagulants in water treatment: A sustainable alternative to chemicals. *Water*. 2022 Nov 18; 14(22):3751.
- [45] Choy SY, Prasad KM, Wu TY, Raghunandan ME, Ramanan RN. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. *Journal of environmental sciences*. 2014 Nov 1; 26(11):2178-89.
- [46] Ndabigengesere A, Narasiah KS. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. *Water research*. 1998 Mar 1; 32(3):781-91.
- [47] Rifi SK, Souabi S, El Fels L, Driouich A, Nassri I, Haddaji C, Hafidi M. Optimization of coagulation process for treatment of olive oil mill wastewater using *Moringa oleifera* as a natural coagulant, CCD combined with RSM for treatment optimization. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022 Jun 1; 162:406-18.
- [48] Bourke N, Carty G, O'Leary G, Crowe M, Page D. *Water Treatment Manual: Coagulation, Flocculation, and Clarification*. Environmental Protection Agency, Ireland. 2002; p. 26.
- [49] Benalia A, Derbal K. Etude expérimentale et modélisation du processus de la coagulation floculation. (Mémoire de magister), Université Constantine 3 ; 2015.
- [50] Khouas D. Contribution à l'étude des phénomènes de coagulation-floculation de particules en suspension dans l'eau. Application de nouveaux polymères de synthèse (Doctoral dissertation, Alger) ; 2010.
- [51] Khalili H. Effet des interactions chlore/coagulant aluminique sur la réactivité d'acides organiques aromatiques (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra) ; 2016.
- [52] Legube B. *Production d'eau potable : filières et procédés de traitement*. Dunod; 2015 May 13.
- [53] Fauzani D, Notodarmojo S, Handajani M, Helmy Q, Kardiansyah T. Cellulose in natural flocculant applications: A review. In *Journal of Physics: Conference Series* 2021 Oct 1 (Vol. 2047, No. 1, p. 012030). IOP Publishing.
- [54] Abid A, Zouhri A, Ider A, Kholtei S. Valorisation d'un nouveau bio flocculant (extrait de cactus) dans le traitement physico-chimique des rejets liquides chargés en cuivre, en zinc et en matière en suspension. *Journal of Renewable Energies*. 2009 Jun 30 ; 12(2) :321-30.
- [55] Desjardins R. *Le Traitement des eaux*. 2e édition revue et améliorée. Press Internationale Polytechnique; 1997. p. 35-38.
- [56] Patel H, Vashi RT. *Characterization and treatment of textile wastewater*. Elsevier ; 2015 May 23.
- [57] De León HR. *Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable* (Doctoral dissertation, INSA de Toulouse) ; 2006.

- [58] AMIMEUR D. Contribution à l'étude de l'élimination du plomb par coagulation floculation et par adsorption sur charbon actif. Effet de la minéralisation et des paramètres réactionnels (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA) ; 2018.
- [59] Benalia A, Derbal K. Extraction et valorisation des produits actifs des plantes naturelles en tant que bio coagulants utiles dans l'amélioration de qualité des eaux (Doctoral dissertation, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés pharmaceutiques) ; 2023.
- [60] Ginos A, Manios T, Mantzavinos D. Treatment of olive mill effluents by coagulation–floculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of hazardous materials*. 2006 May 20;133(1-3):135-42.
- [61] Achak M, Ouazzani N, Yaacoubi A, Mandi L. Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Revue des Sciences de l'Eau*. 2008; 21(1):53-67.
- [62] Yazdanbakhsh A, Mehdipour F, Eslami A, Maleksari HS, Ghanbari F. The combination of coagulation, acid cracking and Fenton-like processes for olive oil mill wastewater treatment: phytotoxicity reduction and biodegradability augmentation. *Water Science and Technology*. 2015 Apr 1; 71(7):1097-105.
- [63] Vuppala S, Bavasso I, Stoller M, Di Palma L, Vilardi G. Olive mill wastewater integrated purification through pre-treatments using coagulants and biological methods: Experimental, modelling and scale-up. *Journal of cleaner production*. 2019 Nov 1; 236:117622.
- [64] Hattab A, Bagané M, Ben Amor H. Combined treatment by coagulation-floculation and oxidation of olive mill wastewater. *J. Mater. Environ. Sci*. 2020; 11:522-30.
- [65] Vuppala S, Shaik RU, Stoller M. Multi-response optimization of coagulation and floculation of olive mill wastewater: Statistical approach. *Applied Sciences*. 2021 Mar 6; 11(5):2344.
- [66] Abu-Dalo M, Abdelnabi J, Al-Rawashdeh NA, Albiss B, Al Bawab A. Coupling coagulation-floculation to volcanic tuff-magnetite nanoparticles adsorption for olive mill wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2022 May 1; 17:100626.
- [67] Rifi SK, Souabi S, El Fels L, Driouich A, Madinzi A, Nassri I, Hafidi M. Moringa oleifera organic coagulant to eliminate pollution in olive oil mill wastewater. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2023 Dec 1; 20:100871.
- [68] Moussaoui R, Lateb Y, Elias A, Sharrock P, Amrouche T. Centrifugation effect on olive mill wastewater treatment by coagulation-floculation using Ca (OH) 2-pectin system;2023.

[69] Fraihat, Z. L., Hadjaz, N. Traitement des eaux usées de l'huilerie de Medjadja -Nekhla- par voie biologique. Mémoire de fin d'étude, ESSA ; 2022.

[70] Hamdani, A., Chennaoui, M., Assobhei, O., & Mountadar, M. Caractérisation et traitement par coagulation-décantation d'un effluent de laiterie. *Le Lait*, 2004 ; 84(3), 317-328.

[71] Fortin-Chevalier, T., NIKIEMA, J., & CABANA, H. Etude du reacteur biologique a support fluidise smbrmd et evaluation de la dephosphatation au chitosane. Library and Archives Canada Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa. ; 2012.

# *Annexes*

# Annexe A : Protocole de kit LCK 114 (DCO)

## LCK 114 Demande Chimique en Oxygène (DCO)

DOC312.77.94003

150–1000 mg/L O<sub>2</sub>

LCK 114

Cadre d'application: Pour eaux de rejet, analyses en mode contenu et sols.



### Préparation du test

#### Stockage de test

Température de stockage: 15–25 °C (59–77 °F)

Stocker à l'abri lumière.

#### Avant de commencer

En comparaison avec les Tests en Cuve DCO classiques (DCO classiques), le HT-DCO offre une température de désagrégation plus élevée, ainsi qu'un temps de désagrégation réduit.

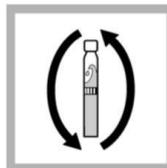
Dans la pratique, la comparaison avec les DCO classiques est recommandée, afin de vous assurer que le HT-DCO fournit des résultats analogues dans les normes pour les différents échantillons.

Consultez les informations de sécurité et prenez connaissance de la date d'expiration sur l'emballage.

Consultez les fiches de données de sécurité (MSDS/SDS) pour connaître les produits chimiques utilisés. Utilisez l'équipement de protection individuelle recommandé.

Mettez au rebut les solutions soumises à réaction conformément aux réglementations locales, d'Etat et fédérales. Reportez-vous aux fiches de données de sécurité pour obtenir des informations sur la mise au rebut des réactifs inutilisés. Adressez-vous au personnel chargé des questions de sécurité, de santé et d'environnement de votre site et/ou aux organismes de réglementation locaux pour de plus amples informations sur la mise au rebut.

#### Procédure



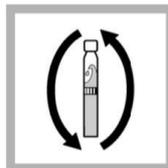
1. Mélanger le contenu pour avoir une solution homogène.



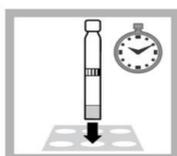
2. Pipetter soigneusement 2.0 mL d'échantillon.



3. Fermer la cuve, bien nettoyer l'extérieur de la cuve.



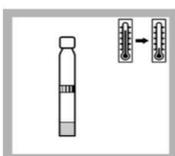
4. Retournez.



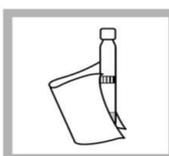
5. Chauffer dans le thermostat.  
**DCO classique: 2 heures à 148 °C (298.4 °F).**  
**HT 200 S: 15 minutes** avec le programme standard HT.



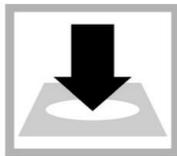
6. Sortir la cuve **chaude**.  
**DCO classique:** Retourner **deux fois** soigneusement.  
**HT 200 S:** Après le déverrouillage, retourner **deux fois** soigneusement.



7. Laisser **refroidir** à température ambiante.  
**COD classic:** dans le support de cuve.  
**HT 200 S:** dans le thermostat.



8. Bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.  
**Remarque :** Les résidus doivent être **complètement éliminés** avant l'évaluation.



9. Insérer la cuve dans le compartiment pour cuves.  
DR 1900: Accéder à méthodes LCK/TNTplus.  
Sélectionner le test, appuyer sur **MESURER**.

#### Interférences

Cette méthode est applicable pour des échantillons (ou échantillon dilué) ayant une teneur en chlorure de 1500 mg/L max.

Les résultat de mesures sont à vérifier par un contrôle de plausibilité (dilution et/ou addition).

#### Résumé de la méthode

Les substances oxydables réagissent avec le bichromate de potassium sulfurique, en présence de sulfate d'argent. Le chlorure est masqué avec du sulfate de mercure. La coloration verte du Cr<sup>3+</sup> sera déterminée photométriquement.

# Annexe B : Protocole de kit LCK 338 (azote total)

## LCK338 LATON

DOC312.77.94015

20–100 mg/L Azote Total, NT<sub>o</sub>

LCK338

Cadre d'application: Pour l'eau et les eaux résiduaires.

### Préparation du test

#### Stockage de test

Température de stockage: 15–25 °C (59–77 °F)

#### pH/Température

Le pH de l'échantillon d'eau doit être entre 3–12.

La température de l'échantillon d'eau et de réactifs doit être entre 15–25 °C (59–77 °F).

#### Avant de commencer

Solution d'hydroxyde de sodium A / Tablette d'oxydant B:  
Après l'ajout des réactifs A et B, refermer les flacons **immédiatement**.

Epruvettes de réaction:  
C'est recommandé d'utiliser l'éprouvette de 20 mm 7 fois. Après chaque usage, nettoyer à la brosse de rinçage et à l'eau de robinet. Rincer soigneusement à l'eau distillée non azotée et sécher.

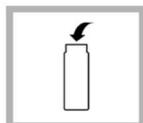
Turbidité:  
Des légères turbidités n'ont pas d'effet.

Consultez les informations de sécurité et prenez connaissance de la date d'expiration sur l'emballage.

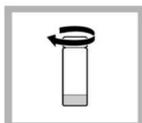
Consultez les fiches de données de sécurité (MSDS/SDS) pour connaître les produits chimiques utilisés. Utilisez l'équipement de protection individuelle recommandé.

Mettez au rebut les solutions soumises à réaction conformément aux réglementations locales, d'Etat et fédérales. Reportez-vous aux fiches de données de sécurité pour obtenir des informations sur la mise au rebut des réactifs inutilisés. Adressez-vous au personnel chargé des questions de sécurité, de santé et d'environnement de votre site et/ou aux organismes de réglementation locaux pour de plus amples informations sur la mise au rebut.

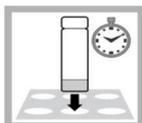
#### Procédure



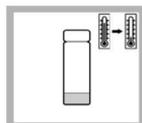
1. Doser à la suite, consécutivement dans une éprouvette de réaction sèche: 0.2 mL d'échantillon, 2.3 mL de solution A, 1 tablette B.



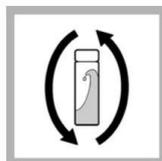
2. Fermer l'éprouvette de réaction **immédiatement**. **Ne pas les mélanger!**



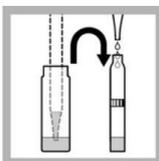
3. Chauffer **immédiatement**.  
HT200S: 15 minutes avec le programme standard HT.  
Thermostat: pour 30 minutes à 120 °C (248 °F).



4. Laissez **refroidir** à température ambiante.



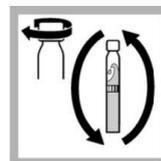
5. Retourner plusieurs fois.



6. Pipetter lentement dans le Test en Cuve: 0.5 mL d'échantillon désagrégé..



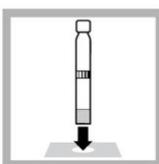
7. Pipetter lentement 0.2 mL de solution D.



8. Fermer la cuve **immédiatement** et retourner plusieurs fois jusqu'à qu'**aucun dépôt ou agrégat** ne soit observable.



9. Après 15 minutes, bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.



10. Insérez la cuve dans le porte-cuve.  
DR1900 : Accéder à méthodes LCK/TNtplus. Sélectionnez le test, appuyez sur **MESURER**.

#### Interférences

Une légère couleur rose peut se développer pendant de la réaction. Cette couleur n'interfère pas avec l'analyse.

Les ions mentionnés dans la table ont été vérifiés séparément, ils n'interferent pas jusqu'aux concentrations indiquées. Nous n'avons cependant pas étudié l'effet cumulatif et l'influence d'ions supplémentaires.

On peut s'attendre à des résultats par défaut si les échantillons contiennent des grandes quantités de réducteurs.

Les résultat de mesures sont à vérifier par un contrôle de plausibilité (dilution et/ou addition).

Niveau d'interférence	Substance interférente
5000 mg/L	Cl <sup>-</sup>
2500 mg/L	DCO

#### Résumé de la méthode

L'azote de composition organique et inorganique s'oxyde en présence de peroxydisulfate et se transforme donc en nitrate. Les ions nitrates réagissent dans une solution d'acides sulfurique et phosphorique avec du diméthylphénol-2.6 en formant du nitrophénol.

# Annexe C : Protocole kit LCK 350 (phosphate total)

## LCK 350 Phosphate

DOC312.53.94022

2.0–20.0 mg/L PO<sub>4</sub>-P, 6.0–60.0 mg/L PO<sub>4</sub> or 4.5–45.0 mg/L P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

LCK 350

**Scope and application:** For wastewater, drinking water, boiler water, surface water and process analysis.

### ! Test preparation

#### Test storage

Storage temperature: 15–25 °C (59–77 °F)

#### pH/Temperature

The pH of the water sample must be between pH 2–10.

The temperature of the water sample and reagents must be between 15–25 °C (59–77 °F).

#### Before starting

Review the Safety Data Sheets (MSDS/SDS) for the chemicals that are used. Use the recommended personal protective equipment.

Dispose of reacted solutions according to local, state and federal regulations. Refer to the Safety Data Sheets for disposal information for unused reagents. Refer to the environmental, health and safety staff for your facility and/or local regulatory agencies for further disposal information.

**Without hydrolysis**, only the (dissolved) orthophosphate is measured. The result of the orthophosphate measurement can be expressed as: mg/L PO<sub>4</sub>-P (e.g., process analysis), mg/L PO<sub>4</sub> (e.g., drinking water or boiler water analysis), mg/L P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (e.g., soil analysis).

**With hydrolysis**, all of the phosphorus (Total-P, P<sub>total</sub>) is measured. The result of the total phosphorus measurement can be expressed as: mg/L P<sub>tot</sub> = Display mg/L PO<sub>4</sub>-P (e.g., for monitoring threshold values in wastewater), mg/L PO<sub>4</sub> (e.g., drinking water or boiler water analysis), mg/L P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (e.g., soil analysis).

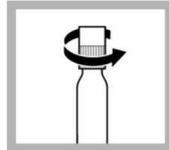
Inverting the cuvette after hydrolysis improves the reliability of the result.

In case of not working at the right recommended temperature an incorrect result may be obtained.

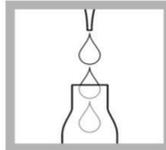
#### Procedure total phosphorus



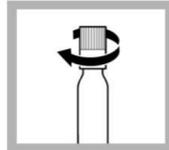
1. Carefully remove the foil from the screwed-on DosiCap Zip.



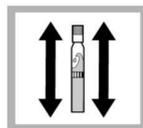
2. Unscrew the DosiCap Zip.



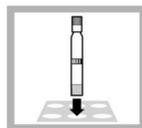
3. Carefully pipet 0.4 mL of sample.



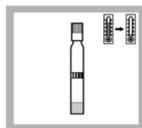
4. Immediately screw the DosiCap Zip back on tight, fluting at the top.



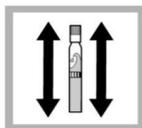
5. Shake vigorously.



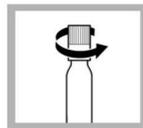
6. Heat in the thermostat, HT 200 S, in the standard program HT for 15 minutes.  
Thermostat:  
for 60 minutes at 100° C (212° F) or  
for 30 minutes at 120° C (248° F).



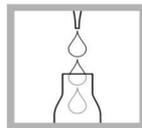
7. Allow to cool to room temperature.  
**NOTE:** Check if the cap is still tight after cooling.



8. Shake vigorously.



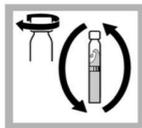
9. Unscrew the DosiCap Zip.



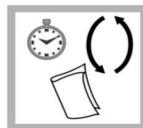
10. Pipet into the cooled cuvette: 0.5 mL Reagent B. Close Reagent B immediately after use.



11. Screw a grey DosiCap C on the cuvette.



12. Close the cuvette and invert a few times until the freeze-dried contents are completely dissolved.

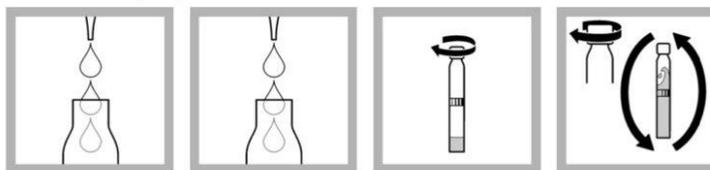


13. After 10 minutes, invert a few more times, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.



14. Insert the cuvette into the cell holder, DR 1900. Go to LCK/TNTplus methods. Select the test, push READ.

### Procedure orthophosphate

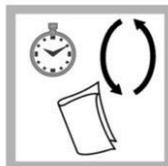


1. Carefully pipet **0.4 mL** of sample.

2. Pipet **0.5 mL Reagent B**. Close Reagent B immediately after use.

3. Screw a grey **DosiCap C** on the cuvette.

4. Close the cuvette and invert a few times until the freeze-dried contents are **completely dissolved**.



5. After **10 minutes**, invert a few more times, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.



6. Insert the cuvette into the cell holder.  
DR 1900: Go to LCK/TNTplus methods. Select the test, push **READ**.

### Interferences

The ions listed in the table have been individually checked against the given concentrations and do not cause interference. The cumulative effects and the influence of other ions have not been determined.

The measurement results must be subjected to plausibility checks (dilute and/or spike the sample).

If phosphonic acids are present the time for hydrolysis in the thermostat must be increased to 2 hours at 100°C in order to prevent low-bias results (refer to the determination of total phosphorus procedure).

Interference level	Interfering substance
5000 mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
2000 mg/L	Cl <sup>-</sup>
1000 mg/L	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
500 mg/L	Mg <sup>2+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
50 mg/L	Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , I <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , SiO <sub>2</sub>
25 mg/L	Ag <sup>+</sup>
10 mg/L	Cr <sup>3+</sup>
5 mg/L	Cr <sup>6+</sup>

### Summary of method

Phosphate ions react with molybdate and antimony ions in an acidic solution to form an antimonyl phosphomolybdate complex, which is reduced by ascorbic acid to phosphomolybdenum blue.

## Annexe D : Protocole kit LCK 304 (ammonium)

### LCK 304 Ammonium

DOC312.53.94009

0.015–2.0 mg/L NH<sub>4</sub>-N or 0.02–2.5 mg/L NH<sub>4</sub>

LCK 304

**Scope and application:** For surface water, wastewater, drinking water and swimming-pool water.

#### Test preparation

##### Test storage

Storage temperature: 2–8 °C (35–46 °F)

##### pH/Temperature

The pH of the water sample must be between pH 4–9.

The temperature of the water sample and reagents must be 20 °C (68 °F).

##### Before starting

**In case of not working at the correct recommended temperature an incorrect result may be obtained.**

Analyze the samples as soon as possible for best results.

**Time dependency:**

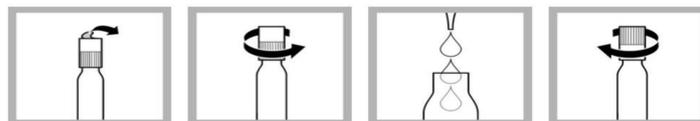
The final absorbance is reached after a reaction time of **15 minutes** and then remains **constant for a further 15 minutes**.

Review safety information and expiration date on the package.

Review the Safety Data Sheets (MSDS/SDS) for the chemicals that are used. Use the recommended personal protective equipment.

Dispose of reacted solutions according to local, state and federal regulations. Refer to the Safety Data Sheets for disposal information for unused reagents. Refer to the environmental, health and safety staff for your facility and/or local regulatory agencies for further disposal information.

#### Procedure

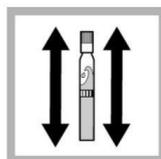


1. Carefully remove the foil from the screwed-on DosiCap Zip.

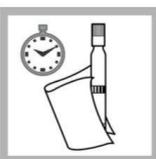
2. Unscrew the DosiCap Zip.

3. Carefully pipet 5.0 mL of sample.

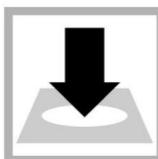
4. Immediately screw the DosiCap Zip back on; fluting at the top.



5. Shake vigorously.



6. After 15 minutes, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.



7. Insert the cuvette into the cell holder.  
DR 1900: Go to LCK/TNTplus methods. Select the test, push **READ**.

#### Interferences

The ions listed in the table have been individually checked against the given concentrations and do not cause interference. The cumulative effects and the influence of other ions have not been determined.

Primary amines are also determined and cause high-bias results. A 10000-fold excess of urea does not interfere. All reducing agents interfere and cause low-bias results.

**A large excess of ammonium can cause result displays within the measuring range. It is advisable to carry out a plausibility check by making dilutions.**

The measurement results must be subjected to plausibility checks (dilute and/or spike the sample).

Interference level	Interfering substance
1000 mg/L	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
500 mg/L	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
50 mg/L	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>
25 mg/L	Fe <sup>2+</sup>
10 mg/L	Sn <sup>2+</sup>
5 mg/L	Pb <sup>2+</sup>
2 mg/L	Ag <sup>+</sup>

#### Summary of method

Ammonium ions react at pH 12.6 with hypochlorite ions and salicylate ions in the presence of sodium nitroprusside as a catalyst to form indophenol blue.