

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine: Science de la matière

Mémoire de master

Spécialité : chimie de l'environnement

THEME

**Réduction chimique de la pollution
organique engendrée par les eaux usées de
l'industrie oléicole**

Présenté par :

HARBI Siham

BRAHIMI Zineb

Devant le jury composé de :

IBOUKHOULEF Hamida	MCA	UMMTO	Présidente
YAHIAOUI Nouara	MCB	UMMTO	Promotrice
HATEM Rokia	MAA	UMMTO	Examinatrice

Session : 2021/2022

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie minérale de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Avant tout, nous remercions Dieu de nous avoir donné la volonté et le courage pour accomplir notre travail.

Nous tenons à remercier profondément notre promotrice M^{me} YAHIAOUI Nouara, maître de conférences classe B à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, pour son encadrement, son orientation et ses conseils, ainsi que son encouragement et disponibilité a tout instant durant la réalisation de ce travail.

Nous remercions M^{me} IBOUKHOULEF Hamida maître de conférences classe A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de notre soutenance.

Nos remerciements pour M^{me} HATEM Rokia, maître assistante A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos vives reconnaissances aux ingénieurs du laboratoire de chimie minérale pour avoir mis à notre disposition tous les moyens nécessaires pour le bon déroulement de ce travail.

Et enfin, nous adressons nos sincères remerciements a nos familles et amis pour nous avoir encouragé et accompagné tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*A mes très chers parents, source de vie, d'amour et
d'affection et qui grâce eux je suis arrivée à ce stade*

*A mon cher frère Ahmed et ma sœur Samiha et son mari
Kamel pour leurs soutien et encouragements*

A mon adorable petit neveu Yamane

A toute ma famille et mes amies

A ma chère amie et binôme Siham

Et à tous ceux qui me sont chers

§ Zineb §

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*A mes très chers parents, source de vie, d'amour et
d'affection et qui grâce à eux je suis arrivée à ce stade*

*A mes chers frères Rafik et Samir pour leurs soutien et
encouragements*

A toute ma famille et mes amies

A ma chère amie et binôme Zineb

Et à tous ceux qui me sont chers

§ Siham §

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Partie 1. Etude bibliographique

Chapitre I. Margine d'olive

I.1. Définition des margines.....3

I.2. Caractéristiques des margines.....3

I.2.1. Caractéristiques physico-chimiques.....3

I.2.2. Caractéristiques biologiques.....4

I.3. Impact des margines sur l'environnement.....4

I.3.1. Pollution des eaux.....4

I.3.2. Pollution des sols.....5

I.3.3. Pollution de l'air.....5

I.4. traitement des margines.....5

I.4.1 procédés physiques.....5

I.4.1.1. Traitement thermique.....5

I.4.1.2 Traitement membranaire.....6

I.4.2. Traitement chimique.....6

I.4.2.1. Coagulation floculation.....6

I.4.2.2. Adsorption.....7

I.4.2.3. procédés d'oxydation avancée.....7

I.4.3. procédés biologiques.....8

I.4.3.1. Traitement anaérobie.....	8
I.4.3.2. Traitement aérobie.....	8
I.5. Valorisation des margines.....	8
I.5.1. Utilisation comme fertilisant.....	9
I.5.2. Utilisation comme antioxydant.....	9
I.5.3. Production du biogaz.....	9
I.5.4. Epandage.....	9

Chapitre II. Hydrotalcites doubles lamellaires et phénomène d'adsorption

II.1. Définition et structure des hydrotalcites doubles lamellaires.....	10
II.2. Propriétés des hydrotalcites doubles lamellaires.....	11
II.3. Domaines d'application des HDLs.....	11
II.3.1. En catalyse.....	11
II.3.2. Application environnementale	12
II.3.3. Application médicale.....	12
II.4. Méthodes de synthèse des hydrotalcites doubles lamellaires	12
II.4.1. Co-précipitation.....	12
II.4.2. Echange anionique	13
II.4.3. Reconstruction	13
II.5. Hydrotalcite double lamellaire $MgAlCO_3$ et son produit calciné $MgAl500$	13
II.6. Définition du phénomène d'adsorption.....	13
II.7. Nature d'adsorption.....	14
II.8. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	15
II.10. Application d'adsorption.....	16

Partie 2. Etude expérimentale

Chapitre III. Synthèse et caractérisation des HDL_s Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500

III.1. Mode opératoire de synthèse	17
III.2. Caractérisation des HDL _s	19
III.2.1. Microscopie électronique a balayage MEB	19
III.2.2. Spectroscopie infrarouge IR	20
III.2.3. pH de la charge nulle pH _{pcz}	21

Chapitre IV. Traitement de la margine par adsorption-utilisation des plans d'expériences

IV.1. Provenance prétraitement de la margine	24
IV.2. Caractérisation physico-chimique de la margine	24
IV.2.1. Potentiel d'Hydrogène (pH)	24
IV.2.2 Conductivité	24
IV.2.3. Turbidité	25
IV.2.4. Densité	25
IV.2.5. Teneur en eau et en matière sèche	25
IV.2.6. Teneur en cendre et en matière volatiles	26
IV.2.7. Teneur en composés phénoliques	26
IV.3. Traitement de la margine par adsorption	29
IV.3.1. Choix du meilleur adsorbant des composés phénoliques.....	29
IV.3.2. Modélisation et optimisation de l'adsorption des polyphénols sur la Mg-Al-500..	30
IV.3.2.1. Criblage des facteurs.....	31
IV.3.2.2. Estimation des poids des facteurs	32

IV.3.3. Optimisation	34
IV.3.3.1. Matrice et plan d'expériences	34
IV.3.3.2. Qualité de prédiction.....	36
IV.3.3.3. Validation du modèle	37
IV.3.3.4. Optimisation de la réponse Y	42
Conclusion générale.....	44
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure II.1 : Structure cristallographique de matériaux hydrotalcites.

Figure II.2 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption.

Figure III.1 : Montage expérimentale de synthèse.

Figure III.2 : Filtration de l'HDL_S après traitement thermique.

Figure III.3 : Produit final de la synthèse.

Figure III.4 : Image MEB de Mg-Al-CO₃²⁻.

Figure III.5 : Image MEB de Mg-Al-500.

Figure III.6 : Spectre infrarouge des deux HDL_S étudiés.

Figure III.7 : pH de point de charge nulle de Mg-Al-CO₃²⁻ et de Mg-Al-500.

Figure IV.1 : Couleurs des échantillons avant (a) et après (b) 1h de contact

Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

Figure IV.3: Taux d'adsorption des composés phénoliques sur le Mg-Al-CO₃ et le Mg-Al-500

Figure IV.4 : Montage expérimentale du traitement.

Figure IV.5 : Etude graphique des effets de la réponse Y.

Figure IV.6 : Isovariance par rotation dans le plan S/L, pH avec température = 35°C et
[conc.poly] = 2.10g/l.

Figure IV.7: Répartition des résidus en fonction de la réponse calculée

Figure IV.8: Profil de désirabilité de la réponse Y

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristique physico-chimique des margines d'olive.

Tableau III.1 : Résultats de la mesure du pH final des solutions.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimique de la margine étudiée.

Tableau IV.2 : Domaine expérimentale des facteurs étudiés (criblage).

Tableau IV.3 : Matrice, plan d'expérimentation et réponses expérimentales (criblage).

Tableau IV.4 : Estimation et statistiques des coefficients (criblage).

Tableau IV.5 : Matrice, plan d'expérimentation et réponses expérimentales (optimisation).

Tableau IV.6 : Estimation et statistique des coefficients du modèle sans les points test

Tableau IV.7 : Coefficients R^2 et R^2_A et écart-type de la réponse

Tableau IV.8 : Tests statistiques appliqués aux points tests

Tableau IV.9 : Coefficient du modèle affiné

Tableau IV.10 : Analyse de variance pour la réponse Y.

Liste des abréviations

DCO : Demande chimique en oxygène.

DBO₅ : Demande biologique en oxygène.

MES : Matière en Suspension.

HDL : Hydrotalcite Double Lamellaire.

BET : Brunauer, Emette et Teller

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

pH : potentiel Hydrogène

pH_{pcz} : potentiel Hydrogène du point de charge nulle

mS/cm : milli siemens / centimètre

NTU : Unité de Turbidité Néphélométrique

IR : Infra-rouge.

Y_{exp} : Valeur expérimental de la réponse.

aj : Coefficients du modèle postulé.

t_{exp} : Valeur expérimentale du rapport de Student

Introducción general

Introduction générale

L'industrie oléicole est une activité économique importante, concentrée principalement dans les pays méditerranéens, qui détiennent environ 98% de la production mondiale [1]. Cette activité engendre deux résidus ; l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines). Les grignons ne posent pas de problèmes environnementaux majeurs de fait qu'ils sont réutilisés comme combustibles. Tandis que les margines sont rejetées directement dans les égouts ou dans les cours d'eau sans aucun traitement préalable. Il en résulte un impact négatif sur l'environnement qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement de mauvaises odeurs [2].

L'effet nocif des margines sur l'environnement dérive essentiellement de leurs compositions complexes en matières organiques notamment les composés phénoliques [3]. Ces composés sont difficilement biodégradables et empêchent l'activité des microorganismes responsables de l'autoépuration des eaux et la fertilisation des sols. Cependant, leur récupération à partir de la margine constitue une valeur ajoutée au procédé d'extraction d'huile d'olive vue l'avantage qu'ils présentent pour la santé humaine (antioxydants).

Les différents procédés de traitement envisageables par plusieurs chercheurs en vue de réduire la charge polluante de ces effluents liquides sont classés en: procédés physiques, chimiques et/ou biologiques. Selon des contraintes économiques et techniques, la majorité de ces derniers présentent des avantages et des inconvénients.

Le traitement des margines par adsorption semble être l'une des meilleurs techniques à employer en raison de sa simplicité. L'adsorption est un procédé physico-chimique qui implique la fixation d'un soluté « adsorbat » se trouvant en phase fluide, sur la surface d'un matériau solide dit « adsorbant ». Des progrès considérables sont enregistrés dans le domaine de l'adsorption de composés organiques contenus dans les eaux, le choix d'un matériau ayant de bonnes caractéristiques d'adsorption est essentiel pour avoir un taux d'adsorption élevé [4].

L'utilisation des minéraux à moindre coût tels que les bentonites, les argiles perméables [6], les biosorbants [7], et les zéolites naturelles [6-8] dans les processus de traitement de divers effluents a montré une réduction importante de la pollution.

Les hydroxydes doubles lamellaires « HDLs » appelés aussi les argiles anioniques sont des adsorbants qui possèdent une bonne efficacité d'élimination des variétés de polluants organiques et inorganiques. Elles présentent des propriétés d'échanges anioniques, magnétiques, électrochimiques et physico-chimiques très importantes [4].

Introduction générale

Les travaux antécédents portant sur l'utilisation des HDLs comme matériaux fixateurs des matières organiques soluble dans les eaux usées tels que les colorants et les composés phénoliques [9] ont donné des résultats satisfaisants. Ces derniers nous ont incités à tester la capacité de l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-CO₃ et sont produit calciné Mg-Al-500 a réduire la teneur en composés phénoliques des margines d'olive.

L'objectif de ce travail consiste en la synthèse des HDLs Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500 et leur application comme adsorbants des composés phénoliques des margines.

Pour déterminer les conditions optimales conduisant au meilleurs taux d'abattement en polyphénols, nous avons rationalisé la méthodologie de la recherche expérimentale (plans d'expériences. Dans une première étape, la stratégie de criblage nous a permis en utilisant une matrice d'Hadamard d'identifier rapidement les facteurs ayant une influence sur le traitement de la margine par adsorption. Ensuite, pour optimiser le processus, nous avons réalisé une matrice composite [10].

Ce mémoire est constitué de deux parties :

La première partie comporte une étude bibliographique scindé en deux chapitres qui traitent respectivement des généralités sur : la margine d'olive, le procédé d'adsorption et les HDLs.

La deuxième partie est consacrée à l'expérimentation et l'interprétation des résultats obtenus.

Celle-ci est composée de deux chapitres :

Le premier chapitre décrit la méthode de la synthèse des HDLs utilisés et les différents résultats de leurs caractérisations.

Dans le deuxième chapitre, sont donnés les résultats interprétés de l'adsorption des composés phénoliques des margines sur l'HDL Mg-Al-500 en utilisant les plans d'expériences.

Partie 1

Etude bibliographique

Chapitre I

Margine d'olive

I. Margines

L'extraction d'huile d'olive engendre de grandes quantités de deux sous-produits; l'un solide appelé grignon et l'autre liquide appelé margine. Le grignon est formé des pulpes et des noyaux issus de la première pression et la margine, dite aussi l'eau de végétation, est l'effluent liquide récupéré après l'étape de la centrifugation [11].

Ces résidus sont rejetés dans la nature sans aucun traitement causant ainsi de sérieux problèmes environnementaux notamment les margines qui sont riches en composés phénoliques et en matières organiques qui présentent un danger pour la faune et la flore.

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques de cet effluent liquide et les différents modes de son traitement et de sa valorisation.

I.1. Définition

Les margines sont des effluents liquides résiduels aqueux issus de l'extraction de l'huile d'olive, elles comprennent les eaux de végétation (qui proviennent du fruit) et les eaux additionnées lors de la trituration des olives, elles sont de couleur brune rougeâtre ou noir, elles ont un aspect trouble et une odeur spécifique qui rappelle celle de l'huile d'olive.

Les margines sont caractérisées par un pH acide et une très grande conductivité électrique due surtout aux ions de potassium, chlorure, calcium et magnésium, elles sont aussi riches en matières organiques et en composés phénoliques qui sont à l'origine de leurs couleur noire.

I.2. Caractéristiques des margines

Les caractéristiques de la margine sont subdivisées en physico-chimiques et biologiques:

I.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

Les effluents des huileries d'olives contiennent plusieurs substances à teneurs et concentrations variables. Généralement, les margines contiennent 83% d'eau, 15% de matières organiques et 1.8% de substances minérales [12]. Elles sont caractérisées par un pH acide situé entre 3 et 5, une demande chimique en oxygène (DCO) allant de 50 à 220g/L, une demande biologique en oxygène de cinq jours (DBO₅) de 100 g/L et d'une teneur en produits phénoliques de l'ordre de 10g/L [12-13]. Les principales caractéristiques des margines sont regroupés dans le tableau I.1.

Tableau I.1.Caractéristiques physico-chimiques des margines d'olive [14-13]

Caractéristiques	Valeurs	Unité
pH	4.2-5.9	-
Eau	83-88	%
Matières minérales	4-42	g/L
Matières organiques	4-16	%
Poly-phénols	5.5-12	g/L
DCO	80-200	g/L
DBO ₅	90-100	g/L
Conductivité électrique	18-50	ms/cm

La variation de la composition de la margine est due à plusieurs facteurs à savoir: les procédés d'extraction de l'huile d'olive, la variété de l'olivier, la maturité des olives, les conditions climatiques et la durée et les conditions de stockage [15].

I.2.2. Caractéristiques microbiologiques

Les levures et les champignons sont capables de se développer plus que les bactéries dans la margine, ils semblent être les mieux adaptés à l'acidité et à la salinité élevée des margines et ils résistent à la toxicité des substances phénoliques. Le pouvoir antimicrobien des margines est lié essentiellement à l'action exercée par les phénols monomériques et les pigments brun catéchol-mélaniniques [16].

Ces effluents agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en altérant les membranes [17].

I.3. Impact des margines sur l'environnement

Les margines comportent une fraction soluble qui contient les lipides, les sucres, les composés phénoliques et les acides organiques qui posent de sérieux dégâts environnementaux lorsqu'elles sont déchargées dans la nature sans aucun traitement.

I.3.1. Pollution des eaux

Les effluents des huileries d'olive sont souvent rejetés dans le milieu naturel sans aucun traitement, ils contiennent des substances peu dégradables qui nuisent à la qualité des eaux de

surface en changeant la couleur et l'odeur. Leur forte charge en DCO et en DBO empêche l'autoépuration de l'eau [18].

Ces effluents peuvent aussi atteindre les nappes souterraines et ainsi contaminer l'eau potable [13].

I.3.2. Pollution des sols

L'épandage des margines directement sur le sol peut engendrer de sérieux problèmes à savoir l'augmentation de la salinité des sols et la diminution de sa fertilité.

Les composés phénoliques inhibent l'activité microbienne et détruisent la microflore du sol [18].

I.3.3. Pollution de l'air

La décomposition des margines dégage plusieurs gaz lors de la fermentation notamment le méthane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. Ces derniers engendrent une pollution considérable par les odeurs, en particulier lors de la période de la trituration des olives [17].

I.4. Traitement des margines

Le traitement des margines avant de les rejeter dans le milieu naturel, à travers l'élimination des polluants organiques est devenu une nécessité pour faire face à leur impact néfaste sur l'environnement. Pour cela, plusieurs procédés de traitement sont proposés ; à savoir les procédés physiques, chimiques et/ou biologiques.

I.4.1. Procédés physiques

Les procédés de traitements physiques des margines sont des opérations de séparation des matières minérales et matières organiques solubles et insolubles de la phase aqueuse.

I.4.1.1. Traitement thermique

Parmi les traitements thermiques des margines, nous citons l'évaporation naturelle, l'évaporation forcée et l'incinération :

✓ Évaporation naturelle

C'est un procédé qui dépend des conditions climatiques. Cette technique peut être mise en œuvre en stockant simplement les effluents à traiter dans des bassins d'évaporation ayant une profondeur entre 60 à 70 cm, et leur capacité est en fonction de la capacité de production des huileries qui s'en servent (300 à 70000 m³). La margine stockée est soumise à une série de

phénomènes biologiques tendant à dégrader la matière organique, il s'agit d'un phénomène d'autoépuration capable de réduire la DBO à moitié en deux mois [11].

✓ **Evaporation forcé**

C'est un procédé qui consiste à introduire des panneaux évaporateurs au niveau des bassins de stockage des margines pour faciliter leur évaporation. Cette technique permet de réduire une grande surface d'évaporation concentrée dans un espace de panneaux, limitation de développement de mauvaises odeurs vue le haut niveau d'oxygène transféré pendant l'évaporation et la réduction du risque de formation de la couche étanche [11].

✓ **Incinération**

L'incinération est un procédé coûteux, ne résout pas le problème des sédiments de fond et engendre les émissions atmosphériques. Elle paraît d'autant moins appropriée lorsque les margines sont composées à plus de 80% d'eau. Après la séparation des produits obtenus, les vapeurs condensées qui ne contiennent pas de poly-phénols peuvent être traitées par le processus biologique, par contre, le résidu, qui présente 98% de la charge organique, est concentré et peut être utilisé comme un combustible [19].

I.4.1.2. Traitement membranaire

Les procédés à membranes comme l'ultrafiltration et l'osmose inverse, s'emploient souvent dans le traitement de certains courants liquides résiduaires, ceci permettant d'éliminer les polluants de l'eau [11]. Le traitement des margines par les techniques membranaires permet d'éliminer jusqu'à 100% de la DCO initiale. Cependant, ces techniques nécessitent un prétraitement de la marge, une demande énergétique élevée, et un renouvellement permanent des membranes utilisées [11].

L'eau récupérée après traitement des margines par l'osmose inverse peut être réutilisée dans l'irrigation ou rejetée directement dans les cours d'eau sans aucun risque [11].

I.4.2. Procédés chimiques

Plusieurs traitements chimiques ont été mis en œuvre à savoir ;

I.4.2.1. Coagulation floculation

C'est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension, elle consiste à traiter les margines par des produits tensioactifs ou certains coagulants [20].

Son principe est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection des produits chimiques qui favorisent leur agglomération et permettent leur décantation. Parmi les coagulants utilisés par cette technique, on trouve les sulfates d'aluminiums, les chlorures ferriques, les sulfates ferriques, la chaux...etc. [21].

Le meilleur traitement par coagulation floculation est obtenue par la chaux seule qui réduit de 43% la DCO, 75% des poly-phénols et 50% des MES et par combinaison de la chaux et des sulfates d'aluminium qui réduit de 71 % les MES, 38% de la DCO et 54% des poly-phénols [21].

I.4.2.2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les molécules d'adsorbats se fixent sur des adsorbants. C'est l'une des meilleures techniques utilisées dans le traitement des rejets industriels [22]. Elle se fait sur différents matériaux en l'occurrence des argiles et du charbon actif.

L'utilisation de deux argiles grise et jaune et du charbon actif pour le traitement d'une margine provenant des huileries de Fès (Maroc) a conduit à un abattement de la DCO dépassant 40% pour 10g des trois adsorbants et avoisinant les 60% pour 40g du charbon actif et de l'argile jaune, tandis que l'argile grise est moins performante. Un abattement de la teneur en poly-phénol presque total pour 10g des trois adsorbants [23].

I.4.2.3. Procédés d'oxydation avancée

Ce sont des procédés récemment adoptés pour le traitement des eaux résiduaires et les rejets industriels. Ils consistent à utiliser des radicaux hautement réactifs pour la destruction des polluants et l'oxydation des composés organiques.

Le principe de l'oxydation avancée repose sur la formation des radicaux OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant capable de minéraliser la plus part des composés organiques et de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO_2 et le H_2O [24].

Parmi ces différents procédés appliqués au traitement des margines, nous citons :

L'ozonation [40], l'oxydation par photo-fenton [41], l'oxydation électrochimique [42], l'oxydation humide et la photo-catalyse [43].

I.4.3. Procédés biologiques

La biodégradation c'est la décomposition de la matière organique par le biais d'un agent biologique en particulier les micro-organismes, et permet la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité humaine ou naturelle. Ces procédés sont de types aérobie et anaérobie :

I.4.3.1. Traitement anaérobie

C'est un traitement qui correspond à une réaction biologique en l'absence d'oxygène. Il est utilisé dans le cas des polluants organiques très concentrés. La digestion anaérobie est un processus complexe qui se déroule généralement en 4 étapes : hydrolyse, acidogène, acétogène et méthanogène [11].

La digestion anaérobie permet une réduction de la DCO de l'ordre de 70 à 85%. Son rendement est proportionnel à la concentration des micro-organismes et varie largement avec la nature du support (montmorillonite ou sépiolite) [25].

La co-culture des deux bactéries *Ralstoniasp* et *pseudomonasputida* en anaérobiose a permis la dégradation de 7 parmi 9 composés aromatiques monocycliques présents dans la margine [25].

I.4.3.2. Traitement aérobie

Le traitement aérobie consiste en la dégradation biologique des polluants organiques présents dans la margine grâce aux micro-organismes qui consomment l'oxygène dissous dans l'eau en modifiant l'équilibre naturel.

La biodégradabilité des margines par un champignon « *Funaliatroggi* » permet d'éliminer 70% de la DCO et 93% des poly phénols ; alors que le « *Coriolusversicolor* » permet une réduction de 63% de la DCO et 90% des poly phénols pour une DCO initiale de 28,20g d'O₂.L⁻¹. [25].

I.5. Valorisation des margines

La margine présente d'une part une source de pollution pour l'environnement et une menace pour la faune et la flore et d'autre part une source de nutriments minéraux et organiques, d'où la nécessité de son traitement et valorisation pour d'autres utilisations. Ci-après quelques exemples d'utilisation des margines avant ou après leur traitement :

I.5.1. Utilisation comme fertilisant

Les margines peuvent être utilisées comme fertilisants grâce à leur forte teneur en produits minéraux, mais cette utilisation n'est pas sans risque (acidité élevée, salinité et effets phytotoxiques) [26]. Cela se fait par compostage qui repose sur la transformation aérobie des matières organiques en substances humiques, tout en détruisant les parasites et les micro-organismes pathogènes [14].

L'utilisation des margines pour l'humidification des composts a montré une grande efficacité, en participant à la biodégradation aérobie de tous les substrats [27]. L'avantage des composts formés à partir des margines est l'absence des micro-organismes pathogènes avec des concentrations élevées en phosphore et en potassium.

I.5.2. Utilisation comme antioxydant

Les extraits phénoliques des margines présentent une forte capacité anti-oxydante qui sert à stabiliser les huiles végétales raffinées telles que l'huile de soja et de tournesol. Ils peuvent être utilisés comme antioxydants naturels à la place des antioxydants synthétiques [28].

L'incorporation de ses extraits naturels dans l'industrie alimentaire peut contribuer au bénéfice de la santé du consommateur et prolonger la durée de stockage des produits alimentaires [28].

I.5.3. Production de biogaz

La fermentation anaérobie des margines conduit à la production du biogaz. L'application de ce processus permet de transformer environ 80% des substances organiques en biogaz (65 à 70% du méthane) [25]. La digestion anaérobie permet une valorisation énergétique des margines par la récupération du bio-méthane [14].

I.5.4. Epannage

L'épandage des margines sur les sols agricoles est un moyen économique et très utile puisqu'il peut remplacer les fertilisants chimiques et contribuer à l'enrichissement des sols avec des nutriments et améliorer la capacité de rétention en eau. Les résultats obtenus par plusieurs études ont montré que l'épandage de ces effluents sur les sols agricoles avait un impact positif sur la productivité et les caractéristiques du sol [12].

Chapitre II

*Hydrotales doubles lamellaires
et phénomène d'adsorption*

II. Structure des hydrotalcites doubles lamellaires :

Les argiles anioniques (HDLs) ont suscité un grand intérêt grâce à leur facilité de synthèse et leurs propriétés d'échanges anioniques intéressantes et d'adsorption, ainsi que la diversité de leurs domaines d'applications notamment dans la dépollution grâce à leur grande aptitude à piéger les polluants.

Les frais coûteux des adsorbants comme le charbon actif ont poussé les chercheurs à tester ces matériaux comme adsorbants des matières minérales et organiques dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Dans ce chapitre, sont présentées des notions essentielles sur les matériaux hydrotalcite et sur le phénomène d'adsorption.

II.1. Définition et structure des hydrotalcites doubles lamellaires

Les hydrotalcites doubles lamellaires sont des argiles à caractère anionique de formule générale $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}_{x/m}nH_2O]^{x-}$. M^{2+} et M^{3+} sont des cations divalents et trivalents et A^{m-} est un anion inséré.

Ces argiles sont rares dans la nature mais facile à synthétiser au laboratoire [29]. Leur structure est constituée d'empilement de feuillets de type brucite, formés d'octaèdres à arrêtes communes [30]. Ils apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot H_2O$:

- **Le feuillet:** Formé à partir de plusieurs métaux divalents et trivalents. Les cations sont liés entre eux par des arrêtes de façon coplanaire, formant des chaînes de feuillets infinies [9]. Les plus utilisés dans la synthèse sont le magnésium et l'aluminium, mais d'autres métaux peuvent être associés à noter:

Les métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+}

Les métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} .

- **L'espace inter feuillet:** Il est difficile d'avoir une description structurale de ce domaine, et cela est dû au fait que les anions ne se structurent pas en sous-réseau rigide. C'est un espace fortement désordonné [9].

Ce domaine inter lamellaire est défini par la nature des anions qui le constituent et son épaisseur est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions et leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [9-30].

La figure II.1 montre la structure cristallographique des matériaux hydrotalcites [31].

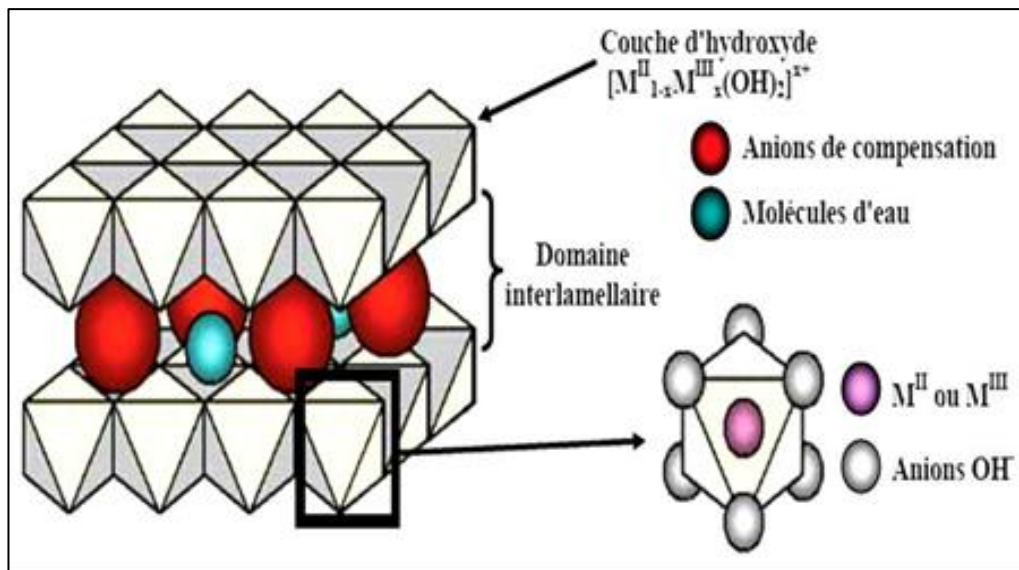


Figure II.1. Structure cristallographique des matériaux hydrotalcites

II.2. Propriétés des hydrotalcites double lamellaires

Les HDLs présentent un certain nombre de propriétés importantes:

- Une surface spécifique élevée qui augmente considérablement après calcination, elle varie de 50 à 80 m²/g pour les non calcinés et dépasse les 200 m²/g pour les HDLs calcinés [32].
- Effet mémoire, c'est l'une des propriétés les plus importantes des HDLs calcinés. Elle permet la reconstruction de ce dernier une fois mis en contact avec une solution aqueuse [31].
- Capacité d'échange anionique: c'est la quantité totale d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100g d'argile [32].
- La calcination conduit à la déshydratation et la décarboxylation qui s'accompagnent d'effondrement de la structure lamellaire. Elle peut conduire à la formation d'oxydes mixtes quand la température est suffisamment élevée [31].

II.3. Domaines d'application des HDLs

Les matériaux hydrotalcites sont utilisés dans plusieurs domaines:

II.3.1. En catalyse

Les composés hydrotalcites utilisés en catalyse sont ceux issus de la calcination à haute température. Les phases de types hydrotalcites conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement basiques par simple activation thermique [33].

Les HDLs sont utilisés comme catalyseurs dans les réactions de polymérisation, la condensation aldolique, l'estérification et l'isomérisation de double liaisons. Les hydrotalcites doubles lamellaires contenant des cations de métaux de transition et de métaux nobles sont envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnelle [9].

II.3.2. Application environnementale

Les hydrotalcites doubles lamellaires présentent une efficacité dans la dépollution des eaux grâce à leur aptitude à piéger les espèces chargées négativement par adsorption en surface ou par échange anionique grâce à leur grande surface spécifique et à piéger des molécules toxiques tels que les pesticides utilisés en agriculture et éliminer des substances humiques [9].

II.3.3. Application médicale

Les HDLs sont utilisés comme médicaments pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique et lutter contre les ulcères. Citons comme exemple l'hydrotalcite à base d'aluminium et de magnésium Mg-Al-CO₃ utilisé comme antiacide qui régule le pH gastrique à une valeur optimale de 3 et 6 après administration [9].

Les hydrotalcites sont aussi utilisés comme anti-inflammatoires, et ils ont été envisagés pour la fixation des ions phosphates du fluide gastro-intestinale afin de prévenir l'hyperphosphatémie.

Certains HDL sont incorporés dans les formulations pharmaceutiques pour intervenir dans la préservation des molécules lors de leur stockage [33].

II.4. Méthodes de synthèse des hydrotalcites doubles lamellaires

Parmi les différentes méthodes de synthèse de ces matériaux, nous citons la co-précipitation, l'échange anionique et la reconstruction.

II.4.1. Co-précipitation

C'est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des HDLs. Elle consiste à provoquer la précipitation des cations métalliques en ajoutant des substances alcalines à une solution de sels prises en proportions adéquates.

Les meilleurs résultats sont obtenus en ajoutant simultanément la solution de sels métalliques et la solution basique dans un réacteur contenant de l'eau de façon à maintenir le pH à une valeur constante [4].

Le choix du pH de la précipitation est très important. La gamme du pH pour laquelle la plus part des hydroxydes de métaux usuels se précipitent est entre 8 et 12 [34].

II.4.2. Echange anionique

Dans cette méthode on utilise la réaction d'échange, qui est une réaction topo-tactique, qui permet de conserver la structure ion-covalente des feuillettes, tandis que les liaisons les plus faibles anions-feuillettes sont détruites [30].

II.4.3. Reconstruction

C'est une méthode qui est basée sur l'une des caractéristiques des HDLs qui est « l'effet mémoire », c'est-à-dire que les HDLs calcinés se reconstruisent après remise dans une solution aqueuse [9].

II.5. Hydrotalcite double lamellaire Mg-Al-CO₃ et son produit calciné Mg-Al-500

L'hydrotalcite double lamellaire Mg-Al-CO₃ appartient à la famille des hydroxydes doubles lamellaires dont l'espace inter lamellaire est occupé par des anions de carbonates hydratés. Cette hydrotalcite est facile à synthétiser au laboratoire, il présente des propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité.

Son produit calciné Mg-Al-500 est obtenu après calcination dans un four à moufle à une température de 500°C. La structure de l'hydrotalcite et sa surface spécifique change selon la température de calcination qui varie entre 200 C° et 1000C° [9].

Des études ont montré que la surface BET augmente en augmentant la température jusqu'à 500C° due à la disparition des ions CO₃²⁻ et la molécule H₂O, mais au-delà de cette température la surface spécifique diminue. La calcination au-delà de 600C° ne permet pas la reconstruction de l'hydrotalcite c'est-à-dire l'effet mémoire qui est la principale caractéristique de l'hydrotalcite calciné sera perdu [9].

II.6. Définition du phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être défini comme suit [18]:

-C'est un procédé physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles liquide-solide ou gaz-solide. Ces deux phases sont appelées respectivement adsorbat-adsorbant.

-L'adsorption peut être aussi définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, c'est un processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interface

-L'adsorption est considérée comme un procédé de traitement efficace pour enlever la matière organique particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité est faible. La figure II.2. Représente le phénomène d'adsorption.

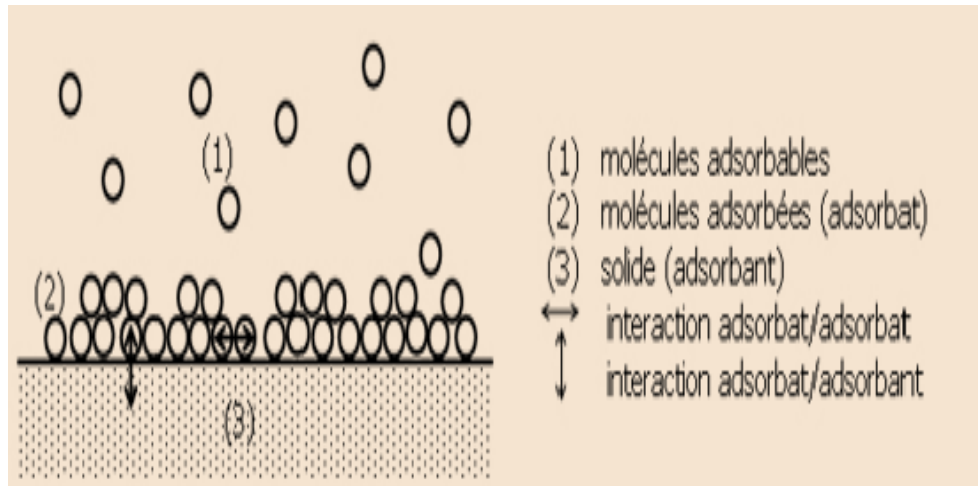


Figure II.2. Représentation schématique du phénomène d'adsorption.

II.7. Nature d'adsorption

L'adsorption se produit grâce à la force qui existe entre le solide et les molécules de gaz ou du liquide. Selon la nature de ces forces on distingue la physisorption et la chimisorption.

La physisorption conserve l'identité des molécules adsorbées, et la chimisorption conduit à la rupture de liaison chimique.

L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de la chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 200Kj/mol contre 30KJ/mol. Elle peut donc conduire à une purification extrêmement poussée des fluides traités [15].

Les forces mises en jeu dans le phénomène de la physisorption sont de type Vander Waals, et pour la chimisorption sont celles de la réactivité des surfaces mis en jeu dans le processus catalytique, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures étudiées.

II.8. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

A. Les Conditions opératoires :

- **La température :**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomènes endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-50°C [44].

- **Le pH :**

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption [45]. Généralement les composés acides s'adsorbent à faible pH et les composés basiques à un pH plus élevé [46].

B. La nature de l'adsorbant :

- **Surface spécifique :**

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), la quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [47].

- **La distribution de la taille des pores :**

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption. Ce dernier, il croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé [48].

C. La nature de l'adsorbat :

- **La polarité :**

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant [44].

- **La solubilité :**

D'après la règle de LUNDELUIS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption.

La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbat, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau. L'adsorption des composés ionisés est faible. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion de l'étape 3 par conséquent, la fixation. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées [49].

II.9. Applications de l'adsorption

Les nombreuses applications de l'adsorption sont:

- Le raffinage des produits pétroliers,
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air,
- La catalyse chimique,
- La récupération de solvant et l'alcool dans le processus de fermentation,
- Décoloration et traitement des eaux usées,
- La chromatographie gazeuse (méthodes de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

Partie 2

Etude expérimentale

Chapitre III

*Synthèse et caractérisation des
HDL_s, MgAlCO₃ et MgAl500*

Dans ce chapitre, sont présentés le procédé de la synthèse de l'HDL Mg-Al-CO₃ et son produit calciné à 500 °C Mg-Al-500 ainsi que les résultats de leurs caractérisation par les différentes techniques de caractérisation a savoir : la microscopie électronique a balayage (MEB), la microscopie infrarouge (IR) et le point de charge nulle (pH_{pcz}).

III.1. Mode Opérateur de synthèse

Pour la synthèse de l'HDL Mg-Al-CO₃, nous avons opté pour la technique la plus utilisée et la plus simple qui est la co-précipitation à température ambiante de deux éléments l'un bivalent (Mg²⁺) et un autre trivalent (Al³⁺) dans une solution aqueuse en ajoutant des substances alcalines [Drici ; 2015] tout en respectant les conditions opératoires ci-dessous:

- Le rapport molaire Mg/Al égal à 2,
- pH du mélange réactionnel égal à 10,
- Température de traitement hydrothermal égal à 80°C,
- Le temps de traitement hydrothermal égal à 24 heures.

Le protocole expérimental de la synthèse est le suivant:

Des solutions mixtes de Mg²⁺ et Al³⁺ ont été préparées par dissolution de quantités appropriées de chlorure de magnésium et d'aluminium dans 200 ml d'eau distillée. Selon la valeur du rapport molaire Mg²⁺/Al³⁺ du mélange de départ (Mg/Al=2), les concentrations des solutions Mg²⁺ et Al³⁺ ont été prises respectivement égales à 1 mol/L et 0.5 mol/L.

Une solution tampon est préparée en mélangeant deux solutions de soude NaOH et de carbonates de sodium Na₂CO₃. Ces deux solutions ont été préparées séparément par la dissolution de 4g de NaOH de masse molaire 40 g/mol dans 100 mL d'eau distillée et 21.2 g de Na₂CO₃ de masse molaire 106 g/mol dans 100 mL d'eau distillé. Le mélange des deux solutions est soumis à une agitation permanente jusqu'à la dissolution totale des solutés. La solution obtenue est versée dans une burette de 100mL.

Dans un bécher de 200 mL contenant la solution préparée précédemment (MgCl₂ + AlCl₃), on ajoute goutte à goutte la solution tampon (NaOH + Na₂CO₃) sous une forte agitation jusqu'à la formation d'un gel dense et l'obtention d'un pH. Le montage expérimental est présenté par la figure III.1.



Figure III.1. Montage expérimentale de synthèse

Le gel obtenu est transvasé dans un flacon hermétique en verre pyrex et placé dans une étuve en vue de son traitement hydrothermal à 80°C pendant 24 heures. Le précipité formé est filtré, puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer le NaCl (figure III.2). Le solide récupéré est séché à l'étuve pendant 24 heures à une température de 100°C. L'HDL ainsi préparé, broyé et tamisé est stocké avant l'usage approprié.



Figure III.2. Filtration de l'HDL après traitement thermique

Une quantité d'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ synthétisée a subi un traitement thermique par calcination dans un four à moufle à une température de 500 °C pendant 4 heures.

Nous avons opté pour la température de 500°C car au-delà de celle-ci, la surface spécifique de l'HDL calciné diminue considérablement et en dépassant les 600°C, l'hydrotalcite calciné perd l'une de ses principales caractéristiques qui est « l'effet mémoire » [9].

Le produit final de la synthèse noté Mg-Al-500 est une poudre fine de couleur blanche comme le montre la figure III.3.



Figure III.3. Produit final de la synthèse

III.2. Caractérisation des HDLs

III.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la texture des grains et sur la forme des cristaux et leurs dimensions. Elle est basée sur les interactions électrons-matière [4]. Les morphologies de surface des poudres de Mg-Al-CO₃²⁻ et Mg-Al-500 obtenues par analyse MEB sont représentées respectivement par les figure III.4 et III.5.

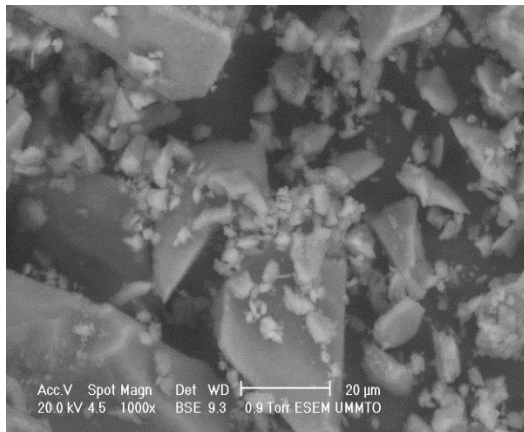


Fig III.4. Image MEB de MgAlCO₃²⁻

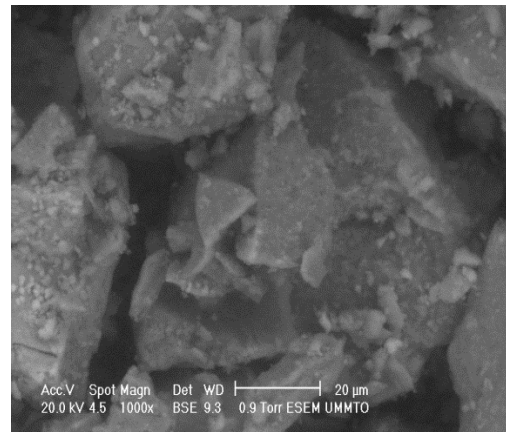


Fig III.5. Image MEB de Mg-Al-500

La figure III.4 montre que la phase Mg-Al-CO₃²⁻ présente un mélange de petits et de grosses particules dispersées, avec la présence de quelques cristallites de formes non définies, ce qui signifie que la cristallinité de ce matériau est médiocre.

Après la calcination, le cliché MEB de la poudre de Mg-Al-500 obtenue montre une modification structurale par rapport au matériau de base Mg-Al-CO₃²⁻, celle-ci présente une surface poreuse plus importante avec l'absence des formes cristallines. Des résultats similaires ont été déjà observés par Drici et al ; (2015) lors de la synthèse de l'hydroxalcite double lamellaire à base d'aluminium et de magnésium.

III.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région du visible et celle des micro-ondes. On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde. Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans les produits analysés.

Pour les HDLs, cette technique permet d'étudier les vibrations moléculaires correspondantes aux vibrations des anions inter lamellaires, des groupements hydroxyles OH et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques [9]. Les spectres infrarouges obtenus pour les deux HDLs Mg-Al-CO₃²⁻ et Mg-Al-500 sont représentés par la figure III.6.

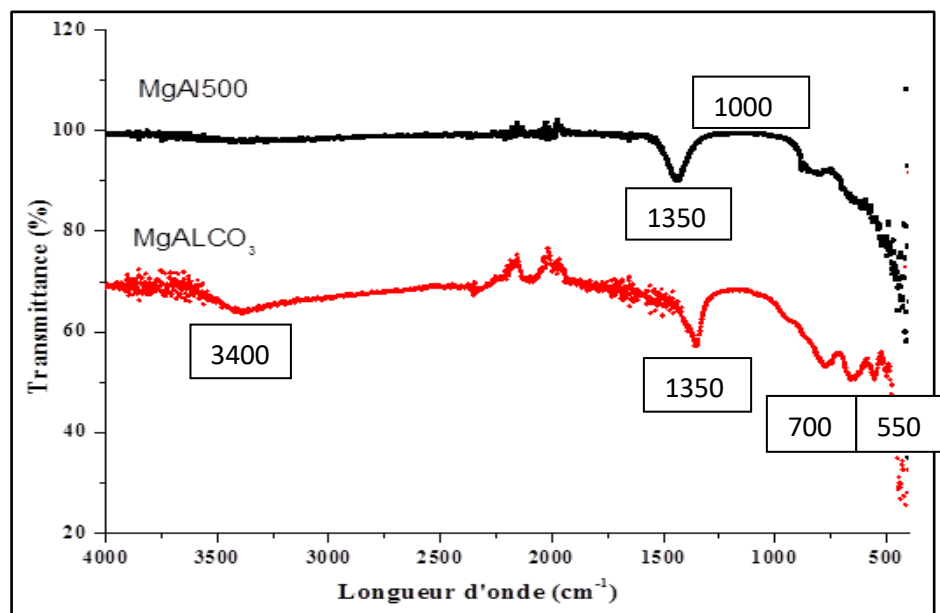


Figure III.6. Spectre infrarouge des deux HDLs étudiés

Sur le spectre IR du matériau Mg-Al-CO₃²⁻, nous observons les principaux groupements moléculaires caractéristiques d'une phase d'hydroxide double lamellaire [9] :

-Les bandes situées aux environ de 3400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupements hydroxyles (ν_{OH}) de la couche pseudo-brucite incluant les molécules d'eau intercalées et adsorbées physiquement.

-L'anion carbonaté est représenté par la bande d'absorption intense située à 1350 cm^{-1} .

-Les bandes d'adsorption inférieure à $550, 700$ et 830 cm^{-1} caractérisent les vibrations métal-oxygène M-O-M et M-O.

Sur le spectre caractéristique de la phase Mg-Al-500, toutes les bandes situées en dessous de 1000 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupements Mg-O. Une disparition du pic caractéristique des vibrations des groupements hydroxyles (ν_{OH}) de la couche pseudo-brucite et les molécules d'eau a été observée à 3400 cm^{-1} , due au traitement thermique à 500°C . Le pic observé à 1350 cm^{-1} est caractéristique des molécules du CO_2 adsorbées à la surface du matériau.

III.2.3. pH de la charge nulle (pH_{pcz})

C'est le pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle (pH_{pcz}) [36]. Ce paramètre est déterminé pour les deux matériaux synthétisés en suivant le mode opératoire décrit par Prahas et al ; (2008) [37].

Une série de solutions de NaCl (50 mL) à 0.1 N pour différentes valeurs de pH allant de 2 à 12 a été préparée. Le pH initial (pH_i) des solutions est ajusté de 5.72 au pH désirés ($\text{pH} = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 12.5, 13$) à l'aide du HCl ou du NaOH à 0.1M. A chaque une de ces solutions, est ajoutée 0.05 g d'adsorbant et les suspensions obtenues sont maintenues sous une agitation permanente à 150 tr/min à l'aide d'un multi agitateur pendant 24h.

Après l'écoulement des 24h de contact, le pH final (pH_f) de chaque solution est mesuré et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.1 pour les deux adsorbants étudiés.

Tableau III.1. Résultats de la mesure du pH final des solutions

pH _i	Mg-Al-500		Mg-Al-CO ₃	
	pH _f	ΔpH	pH _f	ΔpH
2	9,39	7,39	4,82	2,82
4	10,95	6,95	7,06	3,06
6	11,61	5,61	8,32	2,32
8	11,49	3,49	8,57	0,57
10	11,56	1,56	8,44	-1,56
12	12,11	0,11	10,8	-1,2
12,5	12,57	0,07	-	-
13	13,07	0,07	-	-

Sur la figure III.6, nous avons tracé l'évolution du ΔpH (pH_{final}-pH_{initial}) en fonction du pH_i pour les HDLs Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500. La valeur du pH_{pcz} de l'adsorbant est le point d'intersection de la courbe ΔpH = f (pH_i) avec l'axe des abscisses (pH_i). Les résultats obtenus ont montré que les pH_{pcz} des adsorbants Mg-Al-CO₃²⁻ et Mg-Al-500 sont respectivement 8,7 et 12. Pour des valeurs de pH supérieures au pH_{pcz} la surface de l'adsorbant est chargée négativement, tandis que pour des valeurs de pH inférieures au pH_{pcz} la surface est chargée positivement [36].

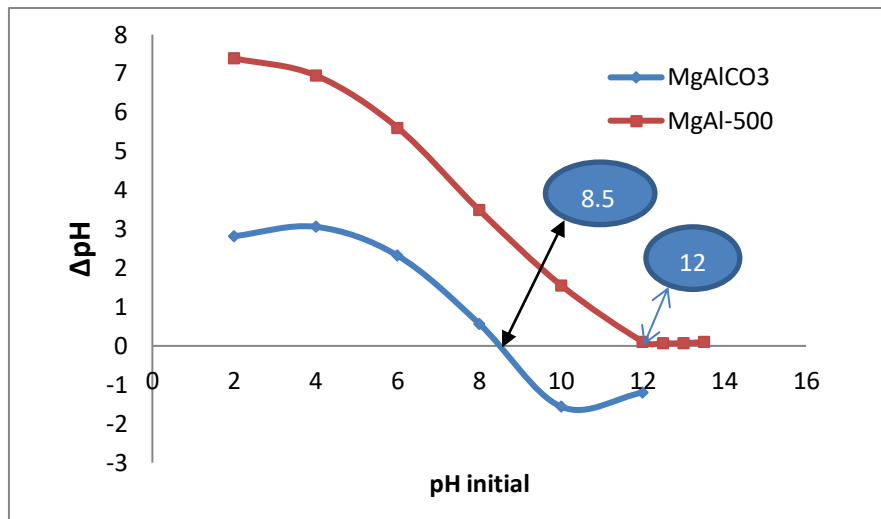


Figure III.7. pH du point de charge nulle de Mg-Al-CO₃ et de Mg-Al-500.

Chapitre IV

*Traitement de la marge par
adsorption-utilisation des plans
d'expériences*

. Les deux matériaux synthétisés Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500 ont été employés en tant qu'adsorbants des composés phénoliques de la margine d'olive en utilisant la méthodologie de la recherche expérimentale (un criblage de facteurs suivi d'une optimisation). Dans ce chapitre, sont donnés les résultats de la caractérisation de la margine étudiée et ceux de la modélisation et l'optimisation de l'élimination des composés phénoliques par adsorption.

IV.1. Provenance et prétraitement de la margine

La margine d'olive utilisée dans notre étude provient de la trituration des olives de la variété Chemlal, récoltés durant la campagne oléicole 2021/2022. Ces eaux de végétation sont obtenues selon le système d'extraction continu auprès d'une huilerie moderne qui se situe à Beni-Douala.

Afin d'éliminer les matières grasses et solides, la margine d'olive a subi les opérations de prétraitement suivantes:

- Une décantation à l'aide d'une ampoule à décanter pour éliminer la matière grasse,
- Une filtration à l'aide d'une passoire et un tissu pour éliminer les restes de la pulpe et le grignon d'olive,
- Une centrifugation à 5000 tr/min pendant 10 minutes à l'aide d'une centrifugeuse pour éliminer les matières fines,

La margine prétraitée et homogénéisée est conservée au congélateur dans des bouteilles en plastiques à une température de -5°C jusqu'à son utilisation.

IV.2. Caractérisation physico-chimique de la margine

La caractérisation de la margine d'olive étudiée a été effectuée en déterminant les différents paramètres physico-chimiques suivants:

IV.2.1. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH ou potentiel hydrogène permet d'évaluer la concentration des ions H₃O⁺ dans une solution aqueuse. Cette grandeur mesure le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse. Le pH des margines a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de marque HI2210 HANNA.

IV.2.2. Conductivité

La conductivité électrique est utilisée comme diagnostic de la salinité des solutions. Elle permet de mesurer la concentration en ions de la phase liquide d'un substrat, en utilisant la propriété d'une solution de conduire l'électricité proportionnellement à sa concentration en

ions. La conductivité électrique des margines étudiées est mesurée à l'aide d'un conductimètre de type W T W 82362 Weilheim. Elle est exprimée en $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

IV.2.3. Turbidité

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules en suspension qui la troublent. Ce paramètre se mesure en unité de turbidité néphalométriques (NTU) à l'aide d'un turbidimètre. La détermination de la turbidité de la margine a été effectuée à l'aide d'un turbidimètre de marque Eutech instrument Turbidimètre TN-100.

IV.2.4. Densité

La densité d'un liquide notée D est égale au rapport de la masse volumique de la substance étudiée sur celle d'un même volume d'eau à la même température. La densité de la margine est réalisée à température ambiante, à l'aide d'un pycnomètre de 50mL. La densité de la margine est donnée par la relation suivante:

$$d = \frac{(M_m - M_v)}{(M_e - M_v)}$$

M_m : masse du pycnomètre rempli de margine (g),

M_v : masse du pycnomètre vide (g),

M_e : masse du pycnomètre rempli d'eau (g).

IV.2.5. Teneur en eau et en matière sèche

Les teneurs en eau et en matière sèche sont déterminées selon le protocole suivant:

Dans un bécher de masse M_0 sont introduites 20 mL de margines. Le bécher contenant la margine est pesé (masse M_1) et est ensuite introduit dans une étuve dont la température est fixée à 105 °C pendant 24 heures.

La teneur en matière sèche (MS) est calculée par la formule suivante:

$$MS \text{ (g/l)} = \frac{M - M_0}{20} * 1000$$

MS : teneur en matière sèche.

M: masse des margines et du bécher, après séchage.

M_0 : masse du bécher vide

La teneur en eau ou l'humidité est déterminée par la relation suivante:

$$TE = H(\%) = \frac{M_1 - M}{M_1 - M_0} * 100$$

TE : teneur en eau,

M_0 : masse du bécher vide,

M_1 : masse des margines et du bécher avant le séchage,

$M_1 - M_0$:masse des margines fraiches.

Les résultats obtenus représentent la moyenne de 3 déterminations.

IV.2.6. Teneur en cendres et en matière volatile

La teneur en cendre représente la fraction minérale des margines. Cette teneur est obtenue selon le principe suivant:

Une capsule en porcelaine contenant la matière sèche préparée précédemment est portée dans un four à moufle dont la température est fixée à 600°C pendant 4 heures. Après calcination complète, la capsule contenant les cendres est retirée du four et est portée ensuite dans un dessiccateur. La masse des cendres obtenue est notée M_c .

La teneur en cendres est calculée à partir de la relation suivante:

$$TC (g/l) = \frac{M_c}{20} * 1000$$

TC : Teneur en cendre.

M_c : masse des cendres.

La teneur en matières volatiles (MV) est déterminée en faisant la différence entre la teneur en matière sèche et celle des cendres issues de la calcination. Elle est exprimée en $g.L^{-1}$.

$$MV (g/l) = MS - TC$$

IV.2.7. Teneur en composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques des margines est réalisée par la méthode colorimétrique de Gutfinger, (1981) [38] en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu.

En milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent l'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$) et l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) de réactif du Folin-Ciocalteu en un mélange bleu d'oxyde de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). L'intensité de la

coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans les margines.

Dans un tube contenant 0.5 mL de margines, sont ajoutés 10 mL d'eau distillée et 0,5 mL du réactif de Folin-Ciocalteu. Après 3 min de réaction, 1 mL d'une solution saturée de Na_2CO_3 est ajoutée au mélange. La solution obtenue est bien agitée puis laissée à l'obscurité pendant 1 h jusqu'à apparition d'une coloration bleu (figure IV.1).

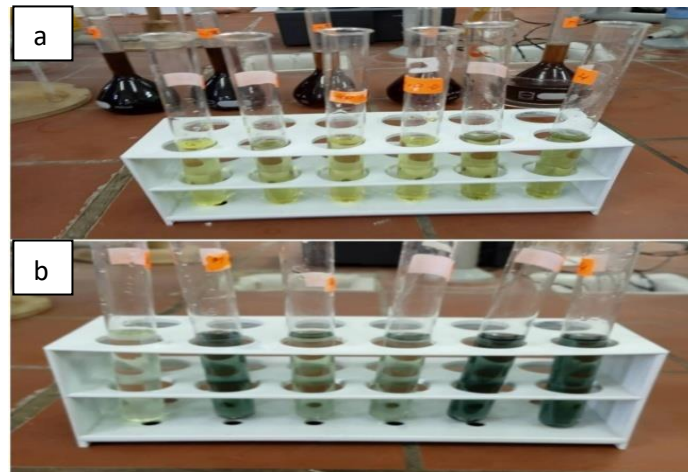


Figure IV.1. Couleurs des échantillons avant (a) et après (b) 1h de contact

La densité optique de la solution est mesurée contre l'essai à blanc à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à 750 nm. La teneur en composés phénoliques est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en utilisant des solutions d'acide gallique à différentes concentrations (Figure IV.2).

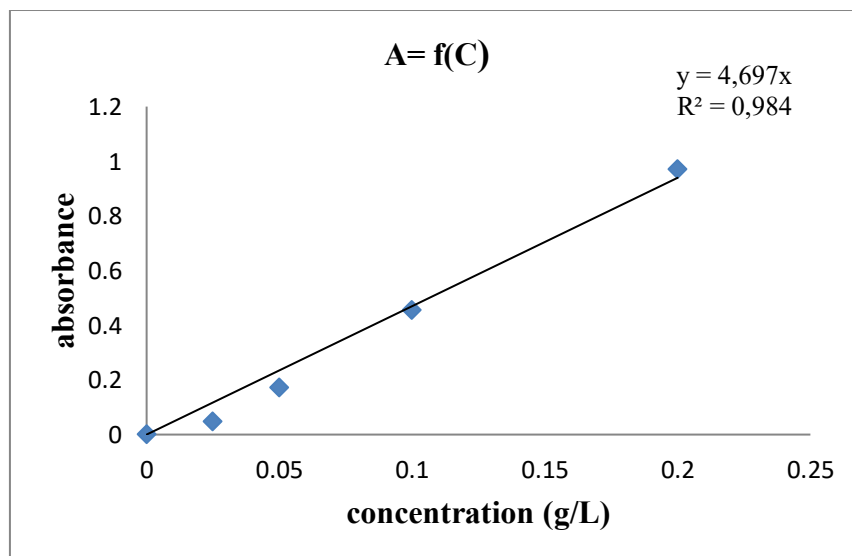


Figure IV.2. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

Les résultats de la caractérisation physico-chimique de la margine sont donnée dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la margine étudiée

Paramètre	Valeur
pH	4.96
Conductivité (mS/cm)	16.62
Densité	1.09
Turbidité (NTU)	109
Teneur en eau (%)	95.02
Teneur en matière sèche (g/L)	49.25
Teneur en cendre (g/L)	5.75
Teneur en matière volatile (g/L)	43.5
Teneur en composés phénolique (g/L)	2.78

Ces résultats montrent que le pH (4.96) de la margine est acide. Cette acidité est attribuée à la présence d'acides phénoliques et d'acides gras libres [11]. D'après Hamdi [39], l'acidité de la margine est due en grande partie aux réactions d'auro-oxydation et de polymérisation des alcools phénoliques en acides phénoliques.

La conductivité électrique des margines étudiées est de (16.62mS/cm) ceci est dû à la présence d'une forte charge saline due particulièrement aux chlorure de sodium, liée probablement au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à leur trituration, en plus de la richesse naturelle des olives en sels minéraux [11].

La nature aqueuse de la margine explique la valeur de sa densité qui est proche de celle de l'eau.

Ces margines présentent une turbidité de l'ordre de 109 NTU en raison des teneurs élevées en matières en suspensions et en substances organiques.

Les teneurs moyennes des margines en matière sèche et en matière volatile sont respectivement 49.25g/L et 43.50g/L. La matière volatile représente 88.32% de la matière sèche ce qui montre la nature organique de ces effluents [11].

La teneur des margines en composés phénoliques est de 2.78g/L. Cette valeur est inférieure à celle donnée par Yahiaoui [11]. Ceci est dû à la nature des margines, qui dépend de la variété de l'olive et de sa maturité, des conditions climatiques ainsi que des procédés d'extraction d'huile.

IV.3.Traitement de la margine par adsorption

IV.3.1. Choix du meilleur adsorbant des composés phénoliques

L'étude de l'adsorption en mode batch des composés phénoliques de la margine sur les deux matériaux étudiés en fonction du temps est réalisée selon le mode opératoire suivant:

Une masse de 1g du substrat (Mg-Al-CO₃ ou Mg-Al-500) est ajoutée au 25 mL de margine, l'ensemble est soumis à une agitation permanente (300 tr/min) pendant des temps de contact allant de 5 à 120 min. Le mélange obtenu est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse à une vitesse de 5000 tr/min. La teneur en composés phénoliques du surnageant est déterminée par la méthode de Gutfinger (1981) [38]. Le taux d'élimination des composés phénoliques est déterminé par la relation suivante:

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

R: Taux d'abattement des composés phénoliques (%),

C₀: Concentration initiale de la margine en composés phénoliques (avant adsorption) (g/l),

C_f: Concentration finale de la margine en composés phénoliques (après adsorption) (g/l),

Les résultats de la cinétique d'adsorption représentés par la figure IV.3 montrent que les meilleurs taux d'élimination des composés phénoliques sont obtenus en utilisant l'HDL calciné Mg-Al-500 avec un taux d'abattement de 90% à l'équilibre pour un temps de contact de 60min. Pour l'HDL Mg-Al-CO₃, l'équilibre est observé après 100min de contact avec un taux d'élimination de 82,5%. Ce résultat peut être expliqué par la surface poreuse importante, qui est développée lors du traitement thermique et l'effet mémoire de l'HDL Mg-Al-500.

Au vu de ce résultat, l'HDL calciné Mg-Al-500 a été exploité dans la suite de l'étude d'optimisation du processus d'adsorption des composés phénoliques en utilisant les plans d'expériences.

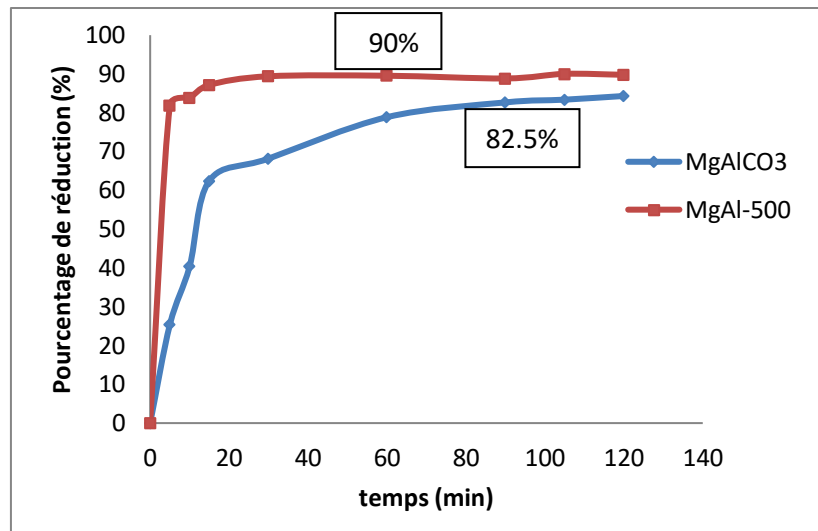


Figure IV.3. Taux d'adsorption des composés phénoliques sur le Mg-Al-CO₃ et le Mg-Al-500

IV.3.2. Modélisation et optimisation de l'adsorption des poly-phénols sur le Mg-Al-500

La réduction des composés phénoliques de la margine, par adsorption sur l'HDL Mg-Al-500, a été réalisée dans une cellule à double paroi couplée à un bain thermostaté pour régler la température (figure IV.4). Pour toutes les expériences d'adsorption, le volume de la margine utilisé est de 25 mL et les autres paramètres sont fixés selon la matrice d'expériences choisie. Le mélange obtenu après adsorption est centrifugé à une vitesse de 5000 tr/min. Le surnageant récupéré est analysé par la méthode de Gutfinger (1981) pour déterminer la concentration en composés phénoliques.



Figure IV.4. Montage expérimentale du traitement

La réduction de la teneur en composés phénoliques par le procédé d'adsorption peut être influencée par un ensemble de paramètres que nous avons recensés. Le choix des facteurs et leurs niveaux est basé sur une étude paramétrique effectuée auparavant au niveau du laboratoire LCAGC. Ses paramètres sont comme suite :

- Temps de réaction (min);
- pH de mélange réactionnel ;
- Rapport adsorbant/adsorbat (g/l);
- Température de la réaction (°C);
- Concentration initiale en poly-phénol (g/l).

Pour déterminer rapidement et avec précision les facteurs influents ainsi que les conditions optimales du traitement, un criblage de facteurs a été réalisé.

IV.3.2.1. Criblage de facteurs

Le but de cette étape est de déterminer parmi l'ensemble des facteurs susceptibles d'être influents sur le taux d'abattement des composés phénoliques ceux qui le sont réellement. Le domaine expérimental des facteurs étudiés est donné dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Domaine expérimental des facteurs étudiés (criblage)

Facteurs	Unité	Symbole	Code	Niveau (-)	Niveau (+)
Temps de réaction	min	t	X ₁	5	90
Rapport Mg-Al-500/Margine	g/L	S/L	X ₂	4	20
pH	-	pH	X ₃	7	12
Température	°C	T	X ₄	25	45
Concentration	g/L	C	X ₅	1.40	2.80

La matrice d'expériences utilisée est celle d'Hadamard avec une permutation droite à gauche. Le nombre d'expérience N à réaliser doit être un multiple de 4 et satisfaire la relation $N \geq k + 1$, k étant le nombre de facteurs. Comme le nombre de facteur est de 5, donc elle doit comporter 8 expériences. Pour obtenir une variance expérimentale de la réponse, nous avons doublé le plan et la matrice globale comprend alors 16 expériences. La réponse étudiée est le taux d'abattement des composés phénolique noté (Y). La matrice globale, le plan

d'expérimentation et les valeurs expérimentales de la réponse sont donnés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3. Matrice, plan d'expérimentation et réponses expérimentales (criblage)

Nexp	Variables codées					Variable réelles					Y _{exp} (%)
	X1	X2	X3	X4	X5	t	S/L	pH	T	C	
1	1	1	1	-1	-1	90	20	12	25	1.40	83.45
2	1	1	1	-1	-1	90	20	12	25	1.40	79.14
3	-1	1	1	1	1	5	20	12	45	2.80	33.81
4	-1	1	1	1	1	5	20	12	45	2.80	25.18
5	-1	-1	1	1	-1	5	4	12	45	1.40	76.26
6	-1	-1	1	1	-1	5	4	12	45	1.40	74.10
7	1	-1	-1	1	-1	90	4	7	45	1.40	56.47
8	1	-1	-1	1	-1	90	4	7	45	1.40	54.68
9	-1	1	-1	-1	-1	5	20	7	25	1.40	67.27
10	-1	1	-1	-1	-1	5	20	7	25	1.40	73.02
11	1	-1	1	-1	1	90	4	12	25	2.80	49.64
12	1	-1	1	-1	1	90	4	12	25	2.80	43.17
13	1	1	-1	1	1	90	20	7	45	2.80	10.43
14	1	1	-1	1	1	90	20	7	45	2.80	15.11
15	-1	-1	-1	-1	1	5	4	7	25	2.80	33.09
16	-1	-1	-1	-1	1	5	4	7	25	2.80	39.92

IV.3.2.2. Estimation des poids des facteurs

Pour identifier les facteurs influents, il est nécessaire de calculer ces paramètres statistiques pour chaque coefficient :

$$\text{Variance de réponse Y: } \text{Var} (Y) = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N (Y_{exp} - Y_{the})^2$$

$$\text{Variance des coefficients } b_j: \text{Var} (b_j) = \frac{\text{Var}(Y)}{N}$$

$$\text{Ecart-type des coefficients } b_j: \sigma (b_j) = \sqrt{\text{Var} (b_j)}$$

$$\text{t expérimentale de Student: } t_{exp} = \frac{|b_j|}{\sigma(b_j)}$$

Y_{exp} : Valeur expérimentale de la réponse,

Y_{the} : Valeur calculée de la réponse,

N-p : Nombre de degrés de liberté (ddl=10),

N : Nombre d'expériences (N=16),

P : Nombre de coefficients du modèle postulé ($p=6$),

b_j : coefficient du modèle.

Connaissant t_{exp} et le nombre de degrés de liberté (ddl), on détermine les facteurs influents en utilisant le test de Student. Le calcul des coefficients et les autres paramètres statistiques ont été faits avec Excel et confinés avec Nemrodw [11]. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Estimation et statistiques des coefficients (criblage)

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	50.921		0.891	57.13	< 0.01 ***
b1	-1.910	1.00	0.891	2.14	5.8
b2	-2.495	1.00	0.891	2.80	1.88 *
b3	7.173	1.00	0.891	8.05	< 0.01 ***
b4	-7.666	1.00	0.891	8.60	< 0.01 ***
b5	19.627	1.00	0.891	22.02	< 0.01 ***

* : significatif au niveau de confiance 95%.

*** : significatif au niveau de confiance 99%.

Si le seuil de signification est inférieur à 5%, l'effet est significatif [11]. Les résultats du tableau IV.4 montrent que la concentration en polyphénols, le pH, le rapport S/L et la température ont une influence sur l'abattement des composés phénoliques des margines, tandis que le temps n'a pas d'influence sur l'abattement des polyphénols car le processus était rapide.

La représentation graphique des effets des facteurs est illustrée par le diagramme indiqué par la figure IV.4. En considérant l'intervalle de confiance des valeurs des coefficients délimité par les deux lignes verticales en pointillés, nous pouvons dire que:

- La température et le rapport S/L influent négativement sur la réponse
- Le pH et la concentration en poly-phénols influent positivement sur la réponse

Les résultats trouvés dans cette étude sont confirmés par des études faites auparavant [11].

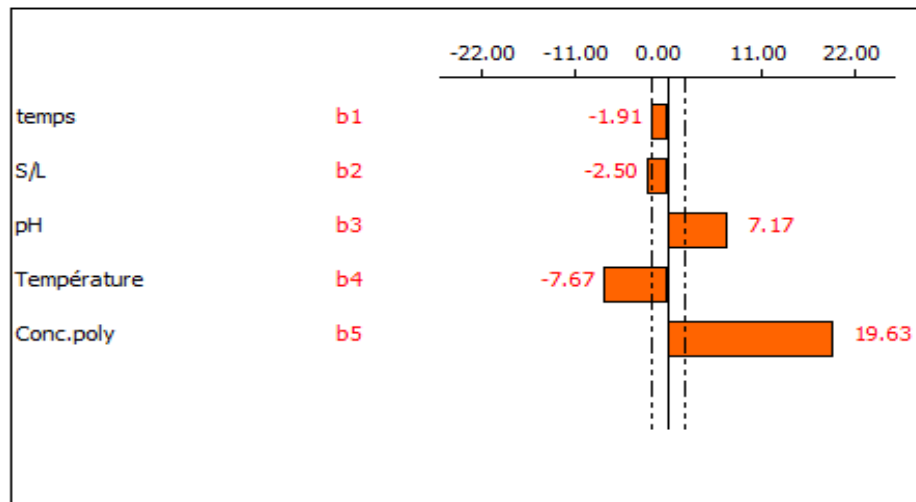


Figure IV.5. Etude graphique des effets de la réponse Y.

IV.3.3. Optimisation

Les paramètres utilisés pour cette modélisation sont ceux sélectionnés comme influents dans l'étape de criblage. Il s'agit du rapport S/L, le pH, la température et la concentration en polyphénols respectivement notées X_2 , X_3 , X_4 et X_5 .

IV.3.3.1. Matrice et plan d'expériences

La matrice d'expériences utilisée est une matrice composite centrée à 4 facteurs. Le domaine expérimental est cubique. Le niveau des facteurs est celui donné dans l'étape de criblage (tableau IV.2). Cette matrice est constituée de $N=34$ expériences réparties en :

$N_f = 2^4 = 16$ points factoriel,

$N_\alpha = 2 \times 4 = 8$ points axiaux,

$N_0 = 5$ points au centre (pour déterminer la variance expérimentale),

$N_t = 5$ points tests (pour vérifier la validité du modèle postulé).

Donc, le nombre total d'expériences N à réaliser est :

$N = N_f + N_\alpha + N_0 + N_t = 16 + 8 + 5 + 5 = 34$ expériences.

Le modèle mathématique postulé qui est un polynôme du second degré est donné par l'équation suivante:

$$Y = a_0 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 + a_{55}X_5^2 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{25}X_2X_5 + a_{34}X_3X_4 + a_{35}X_3X_5 + a_{45}X_4X_5$$

La matrice, le plan d'expérience ainsi que les résultats de la réponse Y sont donnés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5.Matrice, plan d'expérimentation et réponses expérimentales (optimisation)

Nexp	Variables codées				Variable réelles				Y _{exp} (%)
	X2	X3	X4	X5	S/L	pH	T	C	
1	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	4.00	7.00	25.00	1.40	77.70
2	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	20.00	7.00	25.00	1.40	78.42
3	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	4.00	12.00	25.00	1.40	79.86
4	1.00	1.00	-1.00	-1.00	20.00	12.00	25.00	1.40	79.14
5	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	4.00	7.00	45.00	1.40	78.10
6	1.00	-1.00	1.00	-1.00	20.00	7.00	45.00	1.40	76.26
7	-1.00	1.00	1.00	-1.00	4.00	12.00	45.00	1.40	78.42
8	1.00	1.00	1.00	-1.00	20.00	12.00	45.00	1.40	79.86
9	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	4.00	7.00	25.00	2.80	44.60
10	1.00	-1.00	-1.00	1.00	20.00	7.00	25.00	2.80	43.88
11	-1.00	1.00	-1.00	1.00	4.00	12.00	25.00	2.80	42.25
12	1.00	1.00	-1.00	1.00	20.00	12.00	25.00	2.80	49.76
13	-1.00	-1.00	1.00	1.00	4.00	7.00	45.00	2.80	37.41
14	1.00	-1.00	1.00	1.00	20.00	7.00	45.00	2.80	41.01
15	-1.00	1.00	1.00	1.00	4.00	12.00	45.00	2.80	41.01
16	1.00	1.00	1.00	1.00	20.00	12.00	45.00	2.80	42.45
17	-1.00	0.00	0.00	0.00	4.00	9.50	35.00	2.10	59.71
18	1.00	0.00	0.00	0.00	20.00	9.50	35.00	2.10	56.83
19	0.00	-1.00	0.00	0.00	12	7.00	35.00	2.10	70.75
20	0.00	1.00	0.00	0.00	12	12.00	35.00	2.10	64.62
21	0.00	0.00	-1.00	0.00	12	9.50	25.00	2.10	64.62
22	0.00	0.00	1.00	0.00	12	9.50	45.00	2.10	57.11
23	0.00	0.00	0.00	-1.00	12	9.50	35.00	1.40	66.46
24	0.00	0.00	0.00	1.00	12	9.50	35.00	2.80	47.77
25	0.00	0.00	0.00	0.00	12	9.50	35.00	2.10	59.00
26	0.00	0.00	0.00	0.00	12	9.50	35.00	2.10	59.00
27	0.00	0.00	0.00	0.00	12	9.50	35.00	2.10	59.71
28	0.00	0.00	0.00	0.00	12	9.50	35.00	2.10	52.52
29	0.00	0.00	0.00	0.00	12	9.50	35.00	2.10	57.57
30	-0.39	-0.23	-0.16	-0.13	3.72	8.93	33.39	2.01	58.64
31	-0.39	-0.23	-0.16	-0.13	7.28	8.93	33.39	2.01	59.26
32	0.00	0.46	-0.16	-0.13	12	10.64	33.39	2.01	61.15
33	0.00	0.00	0.48	-0.13	12	9.50	33.39	2.01	51.14
34	0.00	0.00	0.00	0.00	12	9.50	35.00	2.45	49.61

IV.3.3.2. Qualité de prédiction

La qualité de prédiction est donnée par la fonction de variance et l'isovariance par rotation.

-Fonction de variance

Avant de procéder à l'expérimentation, il est nécessaire de connaître la variance de la réponse calculée en tout point du domaine expérimental. Pour un point B de ce domaine, la variance est donnée par la relation suivante:

$$\text{Var}(Y_B) = d_B \sigma^2$$

Où ;

σ^2 : variance expérimentale de la réponse

d_B : est la fonction de variance au point B, donnée par :

$$d_B = X_B^t (X_B^t X_B)^{-1} X_B$$

Où ;

X^t : est la matrice transposée de X,

$X^t X$: est la matrice d'information,

$(X^t X)^{-1}$: est la matrice de dispersion.

Cette fonction est dite de prévision acceptable, si sa valeur maximale d_{\max} est inférieure ou égale à l'unité ($d_{\max} \leq 1$).

Pour cette matrice, la valeur de la fonction de variance est $d_{\max} = 0.79$. Comme elle est inférieure à l'unité, toute valeur de la réponse qui sera prédite par le modèle dans le domaine expérimental aura une précision au moins égale à celle qu'on obtiendrait si on faisait l'expérience.

-Isovariance par rotation

Pour que l'isovariance par rotation soit vérifiée, il faut que les réponses calculées par le modèle postulé présentent la même erreur de prévision pour tous les points situés à la même distance du centre du domaine d'étude. Dans notre cas, cette propriété est assurée, comme le montre la figure IV.5.

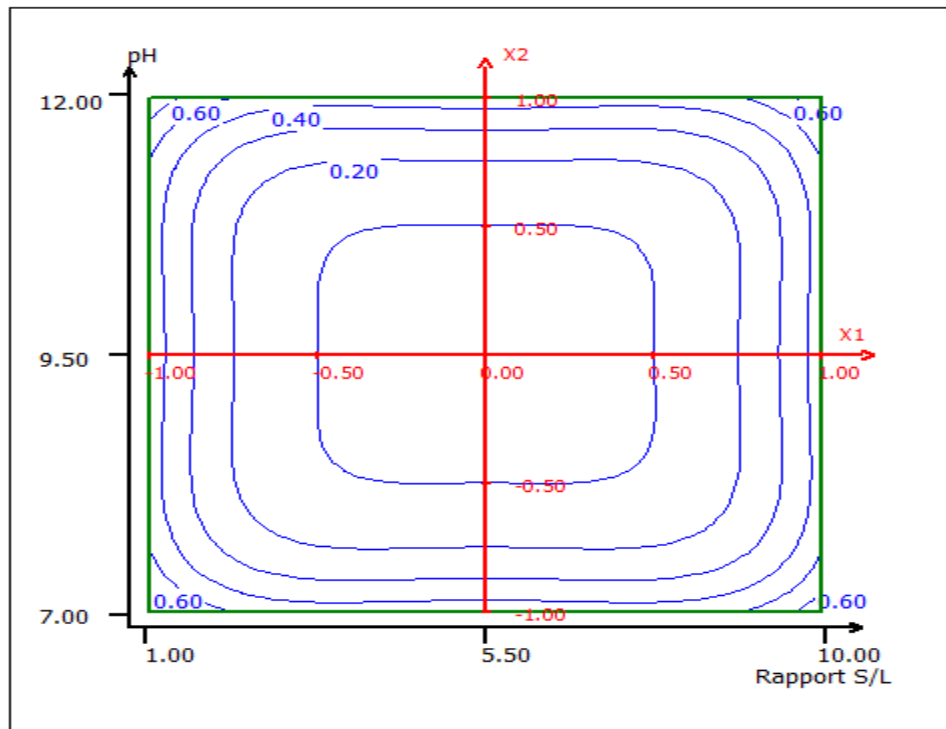


Figure IV.6. Isovariance par rotation dans le plan S/L, pH avec
température = 35°C et [conc.poly] = 2,10g/L

IV.3.3.3. Validation du modèle

- Modèle mathématique sans les points tests

Les résultats de l'expérimentation obtenus pour la réponse Y donnés dans le tableau IV.5 sans les points tests, sont utilisés pour déterminer les 15 coefficients du polynôme du second degré en utilisant le logiciel Nemrodw. Les résultats des calculs sont reportés dans les tableaux IV.6.

Tableau IV.6. Estimation et statistique des coefficients du modèle sans les points tests

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
a0	59.21		1.399	42.31	< 0.01 ***
a2	0.48	1.00	1.009	0.47	64.5
a3	0.51	1.00	1.009	0.51	61.9
a4	-1.59	1.00	1.009	1.57	13.8
a5	-16.89	1.00	1.009	16.74	< 0.01 ***
a2-2	-2.32	2.64	2.663	0.87	39.9
a3-3	7.10	2.64	2.663	2.67	1.84 *
a4-4	0.28	2.64	2.663	0.11	91.8
a5-5	-3.47	2.64	2.663	1.30	21.4
a2-3	0.49	1.00	1.071	0.46	65.1
a2-4	-0.13	1.00	1.071	0.13	90.2
a2-5	0.16	1.00	1.071	0.15	88.4
a3-4	0.76	1.00	1.071	0.71	48.7
a3-5	0.11	1.00	1.071	0.10	91.9
a4-5	-1.01	1.00	1.071	0.94	36.2

Les valeurs des coefficients de détermination (R^2) et de détermination ajustée (R^2_A) obtenus (Tableau IV.7) indiquent que l'ajustement est de bonne qualité pour la réponse étudiée. L'écart-type correspondant est de 4,282 avec 14 degrés de liberté.

Tableau IV.7. Coefficients R^2 , R^2_A et écart-type de la réponse

Ecart Type de la réponse	4.282
R^2	0.954
R^2_A	0.909
R^2_{pred}	0.815
PRESS	1043.280
Nombre de degrés de liberté	14

L'équation du modèle postulé sans les points tests pour la réponse Y exprimée en variables codées est donc la suivante:

$$Y = 59,21 + 0,48X_2 + 0,51X_3 - 1,59 X_4 - 16,89X_5 - 2,32X_2^2 + 7,1X_3^2 + 0,28X_4^2 - 3,47X_5^2 + 0,49X_2X_3 - 0,13X_2X_4 + 0,16X_2X_5 + 0,76X_3X_4 + 0,11X_3X_5 - 1,01X_4X_5$$

Pour valider ce modèle, nous avons réalisé des expériences en des points tests de telle façon qu'ils soient les plus éloignés possible des points expérimentaux. Les résultats des tests statistiques appliqués en ces points sont donnés par le Tableau IV.8.

Tableau IV.8. Tests statistiques appliqués aux points tests

N° exp	Y _{exp}	Y _{thé}	différence	t.exp.	DU	ddl	Ecart-Type	Signif. %
30	58.640	61.297	-2.657	-0.588	0.114	14	4.520	56.6
31	59.260	61.525	-2.265	-0.501	0.114	14	4.520	62.4
32	61.150	63.206	-2.056	-0.453	0.122	14	4.535	65.7
33	51.140	60.625	-9.485	-2.087	0.127	14	4.546	5.6
34	49.610	49.896	-0.286	-0.063	0.130	14	4.553	95.1

Les résultats du tableau montrent clairement que la différence entre la réponse expérimentale et prédite ($Y_{exp}-Y_{thé}$) pour chaque point test se situe dans la gamme des erreurs expérimentales, c'est-à-dire statistiquement non significative en utilisant le test t.

- Modèle mathématique affiné (avec les points tests)

Nous pouvons obtenir un modèle mathématique plus précis en intégrant dans l'estimation des coefficients les valeurs des réponses obtenues aux points tests. Les nouveaux coefficients sont consignés dans le tableau IV.9

Tableau IV.9. Coefficient du modèle affiné

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
a0	58.07		1.148	50.57	< 0.01 ***
a2	0.48	1.00	0.993	0.49	63.2
a3	0.52	1.00	0.993	0.53	60.5
a4	-1.77	1.00	0.994	1.79	9.0
a5	-16.79	1.00	0.994	16.90	< 0.01 ***
a2-2	-1.88	3.09	2.611	0.72	48.0
a3-3	7.57	3.09	2.611	2.90	0.917 **
a4-4	-0.07	3.08	2.604	0.03	97.8
a5-5	-2.83	3.07	2.599	1.09	29.0
a2-3	0.49	1.00	1.062	0.46	64.8
a2-4	-0.14	1.00	1.062	0.13	90.0
a2-5	0.16	1.00	1.062	0.15	88.4
a3-4	0.76	1.00	1.063	0.72	48.1
a3-5	0.11	1.00	1.063	0.10	91.9
a4-5	-0.98	1.00	1.063	0.92	36.7

L'équation du modèle affiné pour la réponse étudiée est la suivante:

$$Y = 58,07 + 0,48X_2 + 0,52X_3 - 1,77 X_4 - 16,79 - 1,88X_2^2 + 7,57X_3^2 - 0,07X_4^2 - 2,83X_5^2 + 0,49X_2X_3 - 0,14X_2X_4 + 0,16X_2X_5 + 0,76X_3X_4 + 0,11X_3X_5 - 0,98X_4X_5$$

-Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse expérimentale et la réponse prédite. Le graphe de la répartition des résidus représenté par la figure IV.7 montre que les résidus sont disposés aléatoirement et ne présentent pas vraiment de tendance particulière. Ce résultat indique que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle postulé.

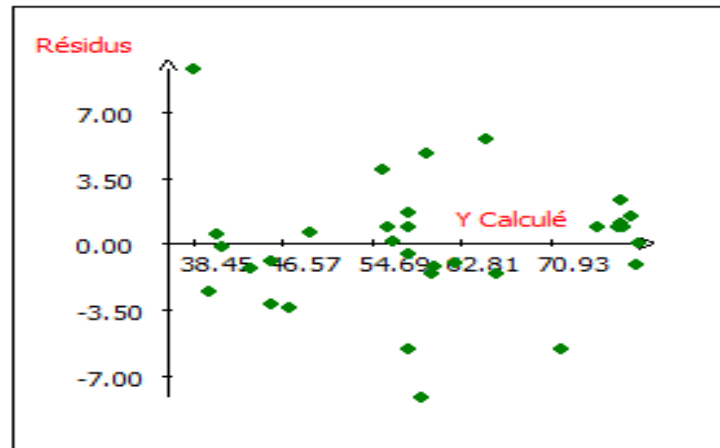


Figure IV.7. Répartition des résidus en fonction de la réponse calculée

-Analyse de variance (ANOVA) :

Les valeurs des coefficients de détermination ($R^2 = 0,94$) et de détermination ajustée ($R^2_A = 0,89$) obtenus avec les points test indiquent que l'ajustement est de bonne qualité pour la réponse étudiée. L'écart-type correspondant est de 4,251 avec 19 degrés de liberté.

Les résultats de l'analyse de la variance appliquée au modèle affiné (tableau IV.10) montrent que la probabilité de la signification du risque est supérieure à 5% (p-value = 20.4 %) et que l'effet principal de la régression est significatif (p-value < 0.05), ce qui signifie que ce modèle est validé et qu'il est de qualité suffisante. Il peut donc servir pour la prédiction de la valeur de la réponse Y en tout point du domaine expérimental.

Tableau IV.10. Analyse de variance pour la réponse Y

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	5468.30	14	390.59	21.62	< 0.01 ***
Résidus	3433.01	19	18.07		
Validité	309.13	15	20.61	2.41	20.4
Erreur	34.17	4	8.54		
Total	5811.60	33			

IV.3.3.4. Optimisation de la réponse Y

L'optimisation a été effectuée à l'aide de la fonction de désirabilité, qui est l'une des approches les plus utilisées. Les valeurs de cette fonction de désirabilité (d_i) sont comprises entre 0 et 1. Une désirabilité de 0 appelée aussi « désirabilité élémentaire » prenant la valeur nulle, représente une solution inacceptable pour l'objectif choisi ; alors qu'une désirabilité prenant la valeur 1 indique la performance maximale souhaitée donc aucune amélioration n'est plus possible.

Dans notre cas, l'objectif est de maximiser le taux d'abattement des composés phénoliques(Y) pour avoir une désirabilité (la cible) de 100%. La figure IV.7 montre le domaine qui permet d'atteindre la désirabilité souhaitée pour la réponse Y.

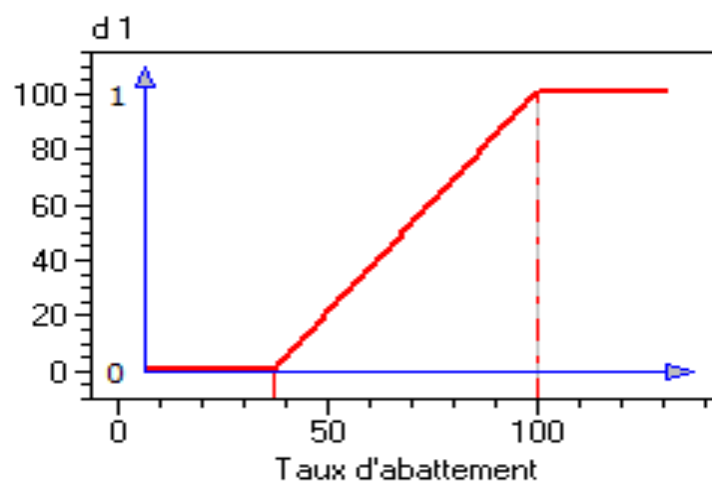


Figure IV.8. Profil de désirabilité de la réponse Y

La fonction de désirabilité appliquée pour le modèle affiné Y a montré que les conditions optimales conduisant au meilleur taux d'abattement sont :

- Rapport S/L (X2) = 5,88g/L
- pH (X3) = 12
- Température (X4) = 25°C
- Concentration des margines en poly-phénols (X5) = 1,4g/L

Une vérification expérimentale a été effectuée en réalisant une expérience répétée cinq fois dans les conditions optimales précédentes et le taux d'élimination obtenu ($79,60 \pm 1,88$) est proche de celui donné par le modèle validé ($80,85 \pm 0,70$).

Le taux d'abattement des composés phénoliques de la margine par le procédé d'adsorption en utilisant l'HDL Mg-Al-500 obtenu au cours de cette étude est supérieur au taux d'élimination enregistrés par plusieurs auteurs [5 ; 6; 8] qui ont exploité les bentonites (27%), les argiles naturelles perméables et les zéolites (42%) comme adsorbants dans le traitement de la margine.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier, en utilisant la méthodologie de la recherche expérimentale, l'efficacité des hydrotalcites doubles lamellaires Mg-Al-CO₃ et son produit calciné Mg-Al-500 dans la réduction de la teneur en composés phénoliques dans la margine par le procédé d'adsorption. Ces deux matériaux ont été synthétisés au niveau du laboratoire par une méthode simple et moins coûteuse.

La synthèse de l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-CO₃²⁻ a été effectuée par la méthode de la co-précipitation hydrothermale à partir des sels de chlorures de magnésium et d'aluminium à pH 10, en utilisant un rapport molaire Mg²⁺/Al³⁺ de 2. Le précipité résultant de la co-précipitation a subi un traitement hydrothermal à 70 °C. La phase hydrotalcite Mg-Al-500 a été obtenue par la calcination de la phase Mg-Al-CO₃²⁻ à 500 °C. Les résultats de la caractérisation MEB et IR des poudres synthétisées, ont montré que celles-ci présentent des morphologies et des structures similaires à celles des hydroxydes doubles lamellaires portées déjà dans la bibliographie.

La margine ayant fait l'objet du traitement a été prétraitée par une décantation suivie d'une filtration et d'une centrifugation afin de diminuer la teneur en matières en suspension. La caractérisation physico-chimique a montré que cet effluent est acide (pH= 4.96) et riche en composés phénoliques avec une teneur de 2.78 g/L.

L'étude d'optimisation du processus d'adsorption des composés phénoliques en utilisant les plans d'expériences a été réalisée en utilisant l'HDL calciné Mg-Al-500 car les résultats de l'étude de la cinétique d'adsorption ont montré que les meilleurs taux d'élimination des composés phénoliques sont obtenus en travaillant avec cet adsorbant.

Les résultats de l'étude du criblage ont montré que parmi les cinq facteurs étudiés seul le temps de contact s'est avéré non significatif, par contre le pH, la concentration de la margine en polyphénols (g/l), le rapport S/L (g/l) et la température (C°) présentent des effets significatifs sur le taux d'abattement des composés phénoliques. Ces facteurs ont été exploités dans l'étude d'optimisation.

Les résultats expérimentaux de l'optimisation en utilisant une matrice composite à quatre facteurs ont permis de valider le modèle mathématique postulé. Les conditions optimales conduisant au meilleur taux d'abattement sont: pH=12, T=25 C°, S/L= 5.88 et une concentration en polyphénols de 1.40 g/L. Sous ses conditions, la valeur de la réponse (taux

d'abattement) prédite par le modèle ($80,85 \pm 0,70$) est proche de celle trouvée expérimentalement ($79,60 \pm 1,88$).

A l'issus de cette étude, nous pouvant confirmer l'efficacité d'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires dans le traitement des eaux usées de l'industrie oléicole. Cette démarche s'avère une solution prometteuse et peut constituer une alternative à l'utilisation des matériaux onéreux tels que les charbons actifs.

Références bibliographiques

- [1] International Olive Council. Site web : <http://www.internationaloliveoil.org/>.
- [2] Kendriche, K. Saiki, D. 2021. Valorisation des biomasses végétales dans le traitement de la margine. Mémoire de master.
- [3] Belaid C, Kallel M, Elleuch B. 2002. Identification de nouveaux composés phénoliques présents dans les rejets liquides d'huileries d'olive (margines). *Déchets sciences & technique*, 27, 30-34.
- [4] Jiao Fei-peng, Fu Zhao-di, Shuai Li, Chen Xiao-qing. 2012. «Removal of phenylalanine from water with calcined CuZnAl₂CO₃ layered double hydroxides» *Trans. Nonferrous Met. Soc.China* 22, 476_482.
- [5] Alther, G.R. 2004. Some practical observations on the use of bentonite. *Environmental and Engineering Geoscience*. 10 (4), 347-359.
- [6] Santi, C.A., Cortes, S., D'Acqui, L.P., Sparvoli, E., Pushparaj, B. 2008. Reduction of organic pollutants in Olive Mill Wastewater by using different mineral substrates as adsorbents. *Bioresource Technology*. 99, 1945-1951.
- [7] Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., Mandia, L. 2009. Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 166, 117-125.
- [8] Aly, A.A., Hasan, Y.N.Y., Al-Farraaj, A.S. 2014. Olive mill wastewater treatment using a simple zeolite-based low-cost method. *Journal of Environmental Management*. 145, 341-348.
- [9] Drici, N. 2015. Hydroxydes double lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. *Matériaux*. Université Sorbonne paris cité. Français.
- [10] Benchabane, C. 2013. Optimisation de l'extraction de la pectine à partir d'écorce de citron en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses. Mémoire de master. UMMTO.
- [11] Yahiaoui, N. 2021. Elaboration de l'hydroxyapatite et application au traitement des margines par Co-précipitation en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Thèse de doctorat. UMMTO.
- [12] El Hajjouji, H. 2007. Evolution des caractéristiques physico-chimiques, spectroscopiques et ecotoxicologiques des effluents d'huileries d'olive au cours du traitement biologique et chimique. Thèse de doctorat.
- [13] Yahia, Z. 2021. Réduction de la charge polluante de la margine des huileries d'olive par procédé de photo d'oxydation avancée. Thèse de doctorat. Université de Boumerdes.

- [14] M'Sadek, Y. Makhlouf, M. El-Amrouni, S. 2015. Evaluation qualitative et possibilité de valorisation biologique de la biomasse oléicole reprise dans le Sahel tunisien. *Journal of new sciences, Agriculture and Biotechnology*, 18(4), 668-678.
- [15] Annaki, A. chouch, M .et Rafiq, M. 1996. Influence de la durée du stockage des Olives sur l'évolution de la composition des margines. *L'eau. Industrie. Les nuisances*. 218,24-28p.
- [16] Zaier, H. Chmingui, W. Rajhi, H. Bouzidi, D. Roussos, S. Rhouma, A. 2017. Physico-chemical and microbiological characterization of olive mill wastewater (OMW) of different regions of tunisia (North, Sahel, South). *Agriculture and Biotechnology*, 48(2), 2888-2897.
- [17] Aggoun-Arhab, M. 2016. Caractérisation de la composition en microconstituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière. Thèse de doctorat. Université frères Mentouri- Constantine.
- [18] Marisot, A. Tournier, J.P. 1986. Répercussions agronomique de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive. *Agronomie*. 6, 235-241.
- [19] Sifoun, N. 2008. traitement des effluents des huileries d'olive par oxydation au H₂O₂. Mémoire de magister. Université M'Hamed Bougara-Boumerdes.
- [20] Sbai, G. Loukili, M. 2015. Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique. *European scientific journal* March 2015.
- [21] Achak, M., Ouazzani, N., Yaacoubi, A., Mandi, L. 2008. Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Journal of Water Science*. 21(1), 53 – 67.
- [22] Medjbar, Z. 2019. Traitement des margines par un procédé couplant l'électrocoagulation et l'adsorption sur des charbons actifs et sciure de bois d'eucalyptus et leurs valorisation par compostage des déchets vinicoles. Thèse de doctorat. Université Mohammed ben Abdellah – Maroc.
- [23] Zerrouq, F. Kherbeche, A. Chakroun, A. 2002. L'effluent des huileries d'olive, traitement par adsorption et par oxydation catalytique. *Olive mill wastewater treatment by adsorption and by catalytic oxydation*. Cahier de l'association scientifique européenne pour l'eau et la santé. Volume 7 - N° 1, p. 53 a 60.
- [24] Chargui-Bouafia, S. Alloun, R. 2007. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées. Principe et application. *Revue des Energies renouvelables ICRES-07 Tlemcen*, 163 – 170.

- [25] Aissam, H. 2003. Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de doctorat. Université sidi Mouhamed ben Abdellah-Maroc.
- [26] Nefzaoui, A. 1991. Valorisation des sous-produits de l'olivier. In : Tisserand J.-L. (ed.), Alibés X. (ed.). Fourrages et sous-produits méditerranéens. Zaragoza : CIHEAM. P. 101-108 (Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens; n. 16).
- [27] Rais, Z. El Haji, M. Benabbou, M. Majbar, Z. Lahlou, K. Taleb, M., Zaytouni, Y. Rheribi, R. Bouka, H. Nawdali, M. (2017). Margines : traitement, valorisation dans la germination des graines de tomates et dans la filière de compostage. Revue des sciences de l'eau/ journal of water science, 30(1), 57-62.
- [28] Mbourmad, S. 2011. Extraction des polyphénols a partir des margines et valorisation en tant qu'antioxydants naturel dans les huiles végétales. Mémoire de magister. Ecole nationale supérieure agronomique ELHARACH-Alger.
- [29] Sadik, N. Sebbar, E. Mountadar, M. 2010. Synthèse of the layered double hydroxides starting from salted natural water : sea water, Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires a partir des eaux naturelles salées : eau de mer. Phys. Chem. News 51, 122-127.
- [30] Cristophe Vaysse. 2001. Caractérisation structurale d'hydroxydes double lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylates intercalés. Matériaux. Université sciences et technologies bordeaux I.
- [31] Heni-chebra, F. synthèse, caractérisation des hydrotalcites doubles lamellaires (HDL) et leurs application dans l'élimination des polluants industriels. Mémoire de magister. Université Hassba benbouali. Chlef.
- [32] Belaid, I. Fouhma, S. 2015. Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires trimétalliques : Etude de l'intercalation des colorants. Mémoire de master. Université Echahid Hamma Lakhdar .EL-oued.
- [33] Marsellem, M. 2014. Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application au transfert de biomolécules. Thèse de magister. Université de science et de la technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF.
- [34] Boudaoud, N. Derriche, Z. Tayed AEK. Miloudi, H. 2012. Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau HDL. 3ème Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Matériaux et Alliages (IC-WNDT-MI'12) Oran du 26 au 28 Novembre 2012.
- [35] Guesmia, S. 2015. L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III° sur la bentonite. Mémoire de master. Université Mohamed Khider- Biskra.
- [36] Mahmoudi, S. 2016. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (H.D.L) Application a l'élimination du Lixiviat. Mémoire de master. Université de BLIDA 1.

- [37] Prahas, D. Kartika, Y. Indraswati, N. Ismaji, S. 2008. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation : pore structure and surface chemistry characterization. *Chem En J* 140 :32-42.
- [38] Gutfinger, T. 1981. Polyphénols dans les huiles d'olive. *Journal de l'American Oil Chemists Society*, 58,966-968.
- [39] Hamdi, M. 1991. Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. Thèse de doctorat de l'université de Provence. Marseille, France.
- [40] Lucas, M.S. Peres, J.A and Li Puma, G. 2010. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Sep. Purif. Technol.* 72, 235–241.
- [41] Madani, M. Aliabadi, M. Nasernejad, B. Abdulrahman, R.K., Kilic, M.Y and Kestioglu, K. 2015. Treatment of olive mill wastewater using physico-chemical and Fenton processes. *Desalination Water Treat.* 53, 2031–2040.
- [42] Cañizares, P. Paz, R. Sáez, C and Rodrigo, M.A. 2009. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *J. Environ. Manage.* 90, 410–420
- [43] Nogueira, V. Lopes, I. Freitas, A.C. Rocha-Santos, T. a. P. Gonçalves, F. Duarte, A.C. and Pereira, R. 2015. Biological treatment with fungi of olive mill wastewater pre-treated by photocatalytic oxidation with nanomaterials. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 115, 234–242.
- [44] Ming-qui Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. 2009. *Hazardous Materials*, 170, 332-339.
- [45] T.M.Ward and F.W.Getzen. 1970. *Environmental Science and Technology*, 4, pp 64.
- [46] Snoeyink, V.L. Weber Jr, W.J and Mark, A.B. 1969. *Environmental Science and Technology*, 3, pp 918.
- [47] C.E CHETOUR. 2004. *Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*.
- [48] Robert, L. Dardel, F. 1988. *Adsorption J2730, Traité Génie des procédés*.
- [49] Yacoubi, A. Mazet, M. and Dusart, O. 1991. *Water Research*, 25pp.

Résumé

Le présent travail a pour objectif de réduire la teneur en composés phénoliques d'une margine issue d'une huilerie moderne de la région de Beni douala (wilaya de Tizi-Ouzou) par adsorption sur les hydrotalcites double lamellaires Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-500 préparés au laboratoire par co-précipitation. La comparaison des résultats d'adsorption des composés phénoliques sur ces deux matériaux a montré l'efficacité de l'hydrotalcite calciné MgAl-500 dans la réduction de la teneur en composés phénoliques avec un taux d'abattement de 90% contre un taux d'abattement de 82.5 % pour le Mg-Al-CO₃.

La modélisation et l'optimisation d'adsorption des composés phénoliques sur le MgAl-500 sont réalisées par la méthodologie de la recherche expérimentale. La technique de criblage nous a permis d'identifier rapidement les paramètres influents à savoir: le rapport S/L, le pH, la température et la concentration de la margine en polyphénols. Les résultats de l'étude d'optimisation obtenus ont montré que les conditions optimales du traitement sont: pH = 12, température = 25 C°, concentration en polyphénols = 1.40 g/L et rapport S/L de 5.88. Le taux d'abattement obtenu dans ces conditions est de $79,60 \pm 1,88$.

Mots clés : margine, composés phénoliques, HDL, adsorption, plans d'expériences.

Abstract

The objective of the present work is to reduce the content of phenolic compounds in olive mill wastewater from a modern oil mill located in beni douala (wilaya of tizi ouzou) by adsorption on the layered double hydrotalcites Mg-Al-CO₃ and Mg-Al-500 prepared in the laboratory by co-precipitation. The results comparison of phenolic compounds adsorption on these two materials showed the effectiveness of the calcined hydrotalcite Mg-Al-500 in the reduction of the content of phenolic compounds with an abatement rate of 90% against 82.5% for Mg-Al-CO₃.

The modeling and optimization of phenolic compounds adsorption on the Mg-Al-500 are carried out by the methodology of experimental design. The screening technique allowed us to quickly identify the influential parameters, such as : S/L ratio, pH, temperature and concentration of polyphenols in olive mill wastewater. The results of the optimization study showed that the optimal conditions for the treatment are : pH=12, temperature = 25C°, polyphenols concentration = 1.40 g/l and S/L ratio = 5.88. The abatement rate obtained under these conditions is 79.60 ± 1.88 .

Key words : olive mill wastewater, phenolic compounds, LDH, adsorption, experimental design.