

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire

Présenté en vue d'obtenir le diplôme de

MASTER

En Chimie

Option : Chimie
de l'Environnement

Intitulé du mémoire :

**TRAITEMENT DES MARGINES D'OLIVES PAR
CO-PRECIPITATION EN UTILISANT LES PLANS
D'EXPERIENCES**

Par

BELKADI Thanina

MAKKED Ludmila

Soutenue publiquement le 06/10/2016 devant le jury d'examen :

M.	MOUSSAOUI	<i>Ramdane</i>	Maitre de conférences A	<i>Président</i>
M ^{me}	YAHIAOUI	<i>Nouara</i>	Maitre-assistante A	<i>Promotrice</i>
M ^{me}	IBOUKHOULEF	<i>Hamida</i>	Maitre de conférences B	<i>Examinatrice</i>
M ^{me}	HATEM	<i>Rokia</i>	Maitre-assistante A	<i>Examinatrice</i>

Remerciements

Nos plus vifs remerciements vont aux personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de notre mémoire.

En premier lieu, nous tenons à remercier Madame **YAHIAOUI Nouara**, maitre-assistante classe A, à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour nous avoir encadré et dirigé durant ce travail.

Nous sommes extrêmement reconnaissantes envers Monsieur **KADI Hocine**, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude et nos sincères remerciements pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur **MOUSSAOUI Ramdane**, maitre de conférences classe A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté d'examiner notre travail et de présider notre jury de soutenance.

Remerciements et profonde gratitude vont également aux membres du jury de soutenance. Nous remercions Madame **IBOUKHOULEF Hamida**, maitre de conférences classe B, à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ainsi que Madame **HATEM Rokia**, maitre-assistante classe A, à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour le temps qu'elles ont bien voulu consacrer à lire et à juger ce travail en tant qu'examinatrices.

Nous tenons également à remercier Monsieur **BELKADI Arab**, Docteur en thermocinétique à l'université de NANTES, pour ses conseils, ses recommandations ainsi que pour l'aide précieuse qu'il nous a apporté au niveau de la conception du manuscrit, ainsi que dans la préparation de la présentation.

Nous remercions le responsable ainsi que le personnel du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour nous avoir permis de réaliser l'essentiel de notre travail.

C'est avec chaleur et sincérité qu'on salue les responsables du laboratoire de la chimie de l'environnement et de la chimie physique. Particulièrement « **Rabia** », ingénieur du laboratoire de la chimie de l'environnement, pour sa chaleur humaine, sa gentillesse et ses conseils. Merci pour tous les moments magiques qu'on a passé avec vous. On n'oubliera jamais toute l'aide et le soutien que vous nous avez apporté.

Dédicaces

A Papa et à Maman, merci pour votre amour et votre soutien. Merci d'avoir été à l'écoute tout au long de ce travail. Vous m'avez aidé à aller jusqu'au bout, je vous aime tant !!

A mes deux chers frères et à ma sœur chérie. Vous êtes si cher à mon cœur que je n'envisage pas ma vie sans vous. Je vous aime de toutes mes forces !!!

A jaick, merci d'avoir été une oreille attentive durant les coups de blues.

A Moumouche, oh !!!, je ne trouve pas de mot pour t'exprimer toute ma gratitude. Je te souhaite de trouver la perle qui illuminera ta vie !!

A Rose, Meli et Lyly, je vous aime tant !

A mes chers amis : Touta, Aloulouche, Gilasse, Idir, Wardouche et Rahma, je vous adore.

A tous les chimistes, puissions-nous accomplir de grandes choses.

A Tous ceux qui ont contribué à mon bonheur.

Thanina

Dédicaces

A tous ceux qui m'ont enseigné et surtout à madame Yebiaoui.

A mes parents et beaux-parents en souvenir de l'intérêt qu'ils ont témoigné pour mes études et que ce modeste travail l'honore à jamais.

A mon mari qui a été d'un grand soutien.

A mes frères : Siphax, Ghilas et Yacine sans oublier ma sœur Linda.

A tous mes amis (es).

Et surtout à mon ange Silas.

Ludmila

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre 1 : Généralités sur l'industrie oléicole

1. L'oléiculture	4
2. L'huile d'olive	4
2.1. Synoptique de fabrication de l'huile d'olive	4
3. Sous-produits de l'industrie oléicole	6
3.1. Les Grignons	6
3.2. Les Margines	6
3.2.1 Composition physico-chimique des margines	7
• Polyphénol	7
3.2.2 Composition microbiologique	8
4. Effets des margines sur l'environnement	8
4.1. Cours d'eau	8
4.2. Nappes phréatiques	8
4.3. Sol	8
5. Traitement et valorisation des margines	9
5.1. Valorisation des margines	9
5.1.1 Compostage des margines	9
5.1.2 Obtention des protéines unicellulaires	9
5.1.3 Obtention de biogaz	9
5.1.4 Utilisation des margines comme fertilisant	10
5.2. Traitement des margines	10
5.2.1 Procédés physiques	10
• Processus thermiques	10
• Techniques membranaires	10
5.2.2 Procédés chimiques	10
• Adsorption	10
• Coagulation – floculation	11

5.2.3	Procédés biologiques	11
	• Traitement anaérobie des margines	11
	• Traitement aérobie des margines	11
6.	Le principe de Co-précipitation	11

Chapitre 2 : Méthodologie des plans d'expériences

1.	Définition des plans d'expériences	13
2.	Intérêt des plans d'expériences	13
3.	Généralités sur les plans d'expériences	13
3.1	Réponse.....	13
3.2	Facteur	13
3.3	Domaine expérimental	14
3.4	Variables centrées réduites	14
3.5	Matrice d'expérience	14
3.6	Plan d'expérimentation	14
3.7	Méthodologie expérimentale	14
4.	Stratégie de la méthodologie de la recherche expérimentale	15
4.1	Recherche exploratoire	15
4.2	Criblage de facteur	15
4.3	Etude quantitative de facteur	15
4.4	Etude quantitative de réponse	15
5.	Criblage de facteur	15
6.	Etude quantitative des facteurs	16
6.1	Matrices factorielles complètes 2^K	16
6.2	Matrices factorielles fractionnaire 2^{K-p}	17
6.2.1	Construction d'un plan factoriel fractionnaire	17
6.2.2	Calcul Box	18
6.2.3	Les outils d'aide à l'interprétation.....	18
	• Approche de Lenth	18
	• Normal plot et half normal plot	19

Partie II : Etude Expérimentale

Chapitre 1 : Matériel et Méthodes

1. Matériel	22
a) Le substrat oléicole	22
b) Produits chimiques utilisés	22
2. Méthodes expérimentales	22
2.1 Préparation des margines	22
2.2 Caractérisation des margines	22
2.2.1 pH	23
2.2.2 Conductivité	23
2.2.3 Densité	23
2.3.4 Turbidité	24
2.3.5 Teneur en eau et en matière sèche	24
2.3.6 Teneur en cendre et en matière volatile	25
2.3.7 Demande chimique en oxygène	25
2.3.8 Teneur en composés phénoliques	26
2.3 Traitement des margines par le procédé de co-précipitation	26

Chapitre 2 : Résultats et discussions

1. Caractérisation physico-chimique des margines	29
2. Criblage de facteurs	30
2.1 Stratégie du criblage.....	31
2.2 Construction de la matrice d'expériences	31
2.3 Estimation des poids des facteurs	34
• Concentration en polyphénols (Y_1).....	35
• Demande chimique en oxygène DCO (Y_2).....	36
3. Etude quantitative des facteurs	37
3.1 Le choix des facteurs.....	37
3.2 Le choix du plan d'expérience	38
• Matrice avec un seul générateur indépendant.....	38
3.3 Matrice d'expérience – plan d'expérimentation	41
3.4 Estimation des effets	43

3.5	Interprétation des résultats : variance expérimentale inconnue	44
3.5.1	Polyphénols (Y_1)	44
1.	Approche de Lenth	44
2.	Normal plot et half normal plot	46
3.5.2	Demande chimique en oxygène DCO (Y_2)	47
1.	Approche de Lenth	47
2.	Normal plot et half normal plot	49
4.	Interprétation de l'interaction X_2X_3	49
	Conclusion	52
	Références bibliographiques	
	Annexes	
	Résumé	

Abréviations

DBO	Demande biologique en oxygène
DBO₅	Demande biologique en oxygène pendant cinq jours
DCO	Demande chimique en oxygène
Eq g d'Ag/l	Equivalent gramme d'acide gallique par litre
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ddl	Degré de liberté
MRE	La méthodologie de la recherche expérimentale.
NTU	Nephelometric Turbidity Units. [Fr] : UTN Unités de turbidité néphalométriques
PSE	Pseudo écart type
Var	Variance

Liste des figures

Figure 1 :	Processus traditionnel d'élaboration de l'huile d'olive.....	5
Figure 2 :	Montage expérimentale du traitement de la margine par co- précipitation	27
Figure 3 :	Etude graphique des effets de la réponse Y_1 [Polyphénols]	35
Figure 4 :	Etude graphique des effets de la réponse Y_2 : DCO	36
Figure 5 :	Etude graphique des effets de la réponse Y_1 (a) (polyphénols) et Y_2 (b) (DCO)	37
Figure 6 :	Normal Plot	46
Figure 7 :	Half Normal Plot	46
Figure 8 :	Normal Plot	49
Figure 9 :	Half Normal Plot	49
Figure 10 :	Diagramme d'interaction Y_2 : DCO	50

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Composition physico-chimique des margines.....	7
Tableau 2 :	Les premières lignes des matrices de Hadamard	16
Tableau 3 :	Caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées	29
Tableau 4 :	Domaine expérimental des facteurs étudiés (criblage)	30
Tableau 5 :	Matrice d'expérience	32
Tableau 6 :	Plan d'expérimentation	33
Tableau 7 :	Résultats des expériences (criblage)	34
Tableau 8 :	Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y_1 : [Polyph]...	35
Tableau 9 :	Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y_2 : DCO	36
Tableau 10 :	Domaine expérimental des facteurs (étude quantitative)	38
Tableau 11 :	Matrice des effets (plan 2^4)	39
Tableau 12 :	Matrice des effets (étude quantitative)	40
Tableau 13 :	Matrice d'expérience (étude quantitative)	41
Tableau 14 :	Plan d'expérimentation et résultats (étude quantitative)	42
Tableau 15 :	Résultats des expériences (étude quantitative)	43
Tableau 16 :	Estimations des coefficients pour la concentration en Polyphénols et en DCO	44
Tableau 17 :	Approche de Lenth	45
Tableau 18 :	Les résultats donnés par le logiciel NEMRODW (polyphénols)	46
Tableau 19 :	Approche de Lenth	47
Tableau 20 :	Les résultats donnés par le logiciel NEMRODW (DCO)	48

Introduction

L'huile d'olive, pur jus d'olive est l'élixir de jeunesse par excellence. Réputé pour ses propriétés médicinales, thérapeutiques et curatives, elle est au centre de toutes les attentions. Afin d'assouvir un degré d'exigence en matière de qualité, l'industrie oléicole est en perpétuelle innovation en vue d'améliorer le processus de fabrication. Paradoxalement, cette industrie génère deux déchets : l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines).

Les grignons étant solides sont réutilisés en agriculture et en industries. En revanche, les margines sont une source de pollution nuisible pour l'environnement, notamment parce qu'elles contiennent des antioxydants appelés « polyphénols ». Ces derniers, une fois rejetés dans les cours d'eau, ont des effets désastreux sur la faune (effet bactériostatiques) et la flore.

En Algérie, les margines d'olive sont souvent déversées dans les égouts d'assainissement ou dans des cours d'eau sans avoir subi de traitement préalable. Un impact négatif en résulte sur l'environnement. Il se traduit par le colmatage des sols ainsi que la pollution des eaux superficielles et souterraines.

C'est en se fondant sur une bibliographie abondante consacrée au traitement des margines en vue de réduire leur effet polluant (*N. YAHIAOUI.*, 2012 ; *F. BOUDISSA.*, 2010) qu'il fut possible de déterminer la faisabilité de la mise en pratique des plans d'expériences dans le traitement des margines.

Intitulé "Traitement des margines d'olive par co-précipitation en utilisant les plans d'expériences", ce mémoire tend ainsi à démontrer que le traitement chimique des margines par le procédé de co-précipitation couplé aux plans d'expérience, en utilisant comme adsorbant l'hydroxyapatite synthétique est envisageable. La co-précipitation est une méthode qui demeure encore au stade d'expérimentation. Elle est l'un des différents processus de sorption pouvant être impliqué dans un mécanisme de sorption/désorption. Le but de cette étude est d'évaluer l'efficacité de ce traitement. Dans ce sens, nous avons procédé dans la première partie à :

- Une caractérisation physico-chimique des margines afin de mieux cerner sa nature.

Dans les deux dernières parties, nous y avons intégrés les plans d'expériences.

- Dans un premier temps, nous avons utilisé la stratégie du criblage (matrice de Hadamard) afin de déterminer les facteurs qui influent sur le traitement des margines.
- Dans un second temps, nous avons effectué une étude quantitative. Cette dernière vise à identifier les différentes interactions entre ces facteurs qui influent sur le traitement.

Partie I

Etude bibliographique

Chapitre I

Généralités sur l'industrie oléicole

Le présent chapitre est rédigé afin de servir comme un état de l'art bibliographique sur les connaissances de base nécessaires pour aborder un sujet qui traite des margines. Dans un premier temps, il est évidemment nécessaire de rappeler des notions telles que la définition de l'oléiculture, de l'huile d'olive et des différentes phases de son élaboration, ainsi que des déchets générés par l'industrie oléicole dont la margine. Dans un second temps, on s'intéressera à la composition physico-chimique et microbiologique des margines, leur valorisation et les traitements envisageables et enfin la méthode de Co-précipitation.

1. L'oléiculture

L'extraction de l'huile à partir de l'olive a toujours été le débouché essentiel de l'oléiculture [1]. Dès l'antiquité, on trouve des recettes pour préparer les olives. Conservées dans de grandes jarres, elles confisent dans des macérations à base de fenouil et de miel [2].

L'oléiculture représente la culture fruitière la plus répandue en Algérie. C'est l'un des pays du bassin méditerranéen ayant les conditions climatiques qui favorisent la culture de l'olivier, y compris pendant la période coloniale, où l'oléiculture était une filière totalement dédiée aux Algériens [3]. En 2016, on compte plus de 4 161 393 oliviers plantés dans la wilaya de Tizi-Ouzou, répartie sur une superficie de 36 276 hectares. Cela a permis de récolter plus de 534 642 quintaux d'olives et de produire par la suite 102 710 hectolitres d'huile d'olive vierge courante [4].

2. L'huile d'olive

Pur jus de fruit, l'huile d'olive est l'huile provenant uniquement du fruit de l'olivier [5]. Elle possède naturellement des caractéristiques nutritionnelles et gustatives exceptionnelles [6]. A la différence des autres huiles végétales, l'huile d'olive ne requiert aucune étape de raffinage ni aucune transformation chimique [7].

2.1. Synoptique de fabrication d'huile d'olive

Le processus d'extraction de l'huile d'olive réalisé suivant la technique traditionnelle, s'effectue par la succession d'opérations qui suit : Effeuilage, broyage, encourtinage puis vient le pressage et pour finir la décantation.

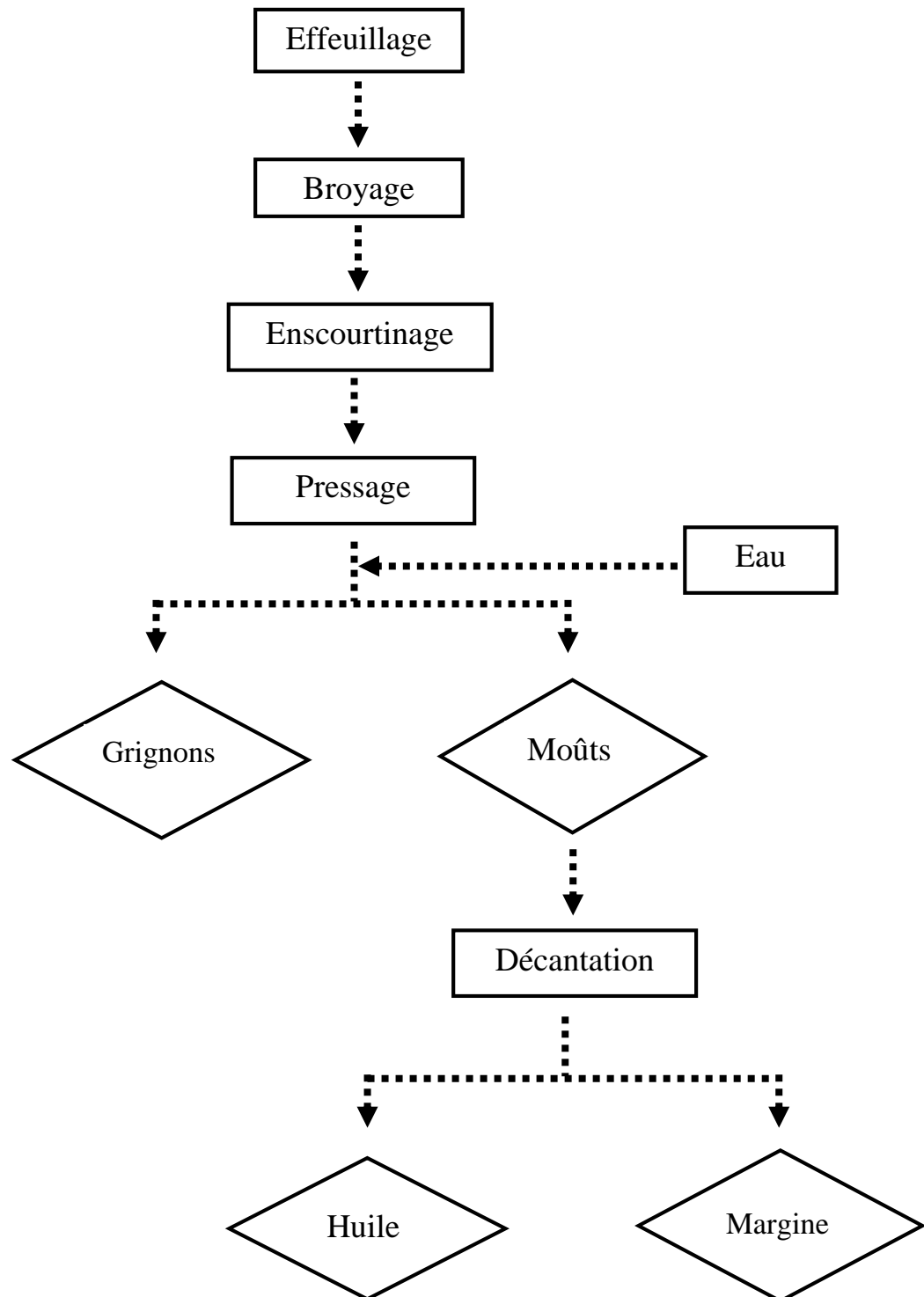


Figure 1. Processus traditionnel d'élaboration de l'huile d'olive [8]

3. Sous-produits de l'industrie oléicole

La production de l'huile d'olive laisse une quantité importante de sous-produits qui sont peu ou pas valoriser [1]. L'industrie oléicole génère deux sous-produits : les grignons et les margines. Globalement, la trituration d'une tonne d'olive dans une huilerie traditionnelle produit approximativement :

- 20 % d'huile.
- 30 % de grignons.
- 50 % de margines.

Cependant, ces ratios peuvent varier d'une année à une autre, d'une culture à l'autre. On peut admettre que les margines composent 35% à 50% du volume total [9].

3.1. Les Grignons

Ils représentent le premier déchet généré lors de l'extraction de l'huile d'olive [10], les grignons d'olive sont un sous-produit solide composé majoritairement de matière lignocellulosique [11] qui résulte de l'écrasement des noyaux d'olives et de pulpe d'olive plus ou moins bien asséchée [12]. Les grignons se composent de deux parties, à savoir le résidu solide de la chair de l'olive (pulpe) qui représente 40% en poids et son noyau (coque) qui représente les 60% restant [13].

Les grignons d'olives contiennent une quantité d'huile résiduelle qu'il n'est pas envisageable d'extraire par des moyens physiques et qui est obtenue dans les installations d'extraction d'huile de grignons par l'utilisation de solvants tel que l'hexane. La composition des grignons dépend étroitement de la variété de l'olive, le degré de maturation des olives et le système employé lors de l'extraction de l'huile d'olive [10].

En 2016, plus de 114 737 quintaux de grignons d'olives ont été récolté dans la wilaya de Tizi-Ouzou [4].

3.2. Les Margines

Sont des résidus liquides obtenus par centrifugation ou sédimentation de l'huile après le pressage de l'olive [14]. De couleur brune, les margines sont caractérisées par une forte teneur en polyphénol responsable de leur couleur sombre mais aussi des propriétés antibactériennes et toxiques pour les microorganismes [15]. La toxicité des margines est due essentiellement à la présence des acides gras libres à longue chaîne et de composés phénoliques à fortes concentrations (4 à 15 g/l). La non biodégradabilité des margines est due aux effets phytotoxiques et antimicrobiens de ces produits, d'où l'intérêt d'un traitement réduisant leur pouvoir polluant [16].

3.2.1. Composition physico-chimique des margines

La composition physico-chimique des margines est assez variable. Elle dépend :

- Du mode d'extraction de l'huile [9].
- De la variété des olives, de leur degré de maturité et de la quantité d'eau rajoutée lors de la phase d'extraction de l'huile [17].

Tableau 1. Composition physico-chimique des margines [9].

<i>Paramètres</i>	<i>Unités</i>	<i>Margine brute</i>
pH	-	4.5 à 5.5
Conductivité	S/cm	10 ⁻⁶
Matière sèche	g /l	170
Matières organiques	g /l	150
	g /l	Sucres : 50
	g /l	Huile : 0.3 à 5
	g /l	Tannins : 8 à 16
	Eq g d'Ag/l	Composés phénoliques > 10
Matières minérales	Kg/ml	20
	g /l	Potassium : 0.6 à 2
	Kg /l	Magnésium : 0.05 à 0.3
	g /l	Calcium : 0.3 à 0.6
Matière en suspension	g /l	1 à 4
DCO	g d'O ₂ /l	100 à 220
DCO max	g d'O ₂ /l	600
Densité	-	1.02 à 1.09

- **Polyphénol**

Les polyphénols sont des micro-constituants végétaux abondants dans nos aliments [18]. Leurs principales sources alimentaires sont des fruits et des boissons d'origine végétale telles que les jus de fruits, le thé, le café et le vin rouge. Les légumes, céréales, chocolat et les légumes secs contribuent également à l'apport en polyphénols totaux [19].

Les polyphénols constituent une grande classe chimique dont les molécules sont très biodisponibles et hautement bioactives [20]. L'appellation « polyphénols » ou « composés phénoliques » regroupe un vaste ensemble de plus de 8 000 molécules, répartis en une

dizaine de classes chimiques, qui présentent toutes un point commun : la présence dans leur structure d'au moins un cycle aromatique à 6 carbones, lui-même porteur d'un nombre variable de fonctions hydroxyles (OH) [21]. Ces métabolites secondaires de végétaux disposent d'une extrême variété de structures et d'activités biologiques [22].

3.2.2. Composition microbiologique

Les substances phénoliques contenues dans les margines sont potentiellement toxiques et inhibent le développement des microorganismes aussi bien en présence qu'en l'absence d'oxygène [23]. De ce fait, seuls quelques microorganismes non pathogènes s'y développent, essentiellement des levures et des moisissures. Le pouvoir antimicrobien des effluents d'huileries d'olive est lié essentiellement à l'action exercée par les phénols monomériques et les pigments bruns ou catécholmélaniques. Ces effluents agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en altérant les membranes. [24].

4. Effets des margines sur l'environnement

Les rejets des effluents des industries extractrices d'huile d'olive est un problème majeur. Ces eaux fortement polluées causent de sérieux dégâts environnementaux. Les margines sont d'ordinaire déversées brutes dans le milieu naturel pour atterrir dans les cours d'eau, les retenues ou bien les barrages d'eau. Leurs différents impacts sur le milieu naturel sont :

4.1. Cours d'eau

En plus des désagréments visuels et des mauvaises odeurs, la forte charge organique des margines détruit totalement la faune et la flore aquatique par absorption de l'intégralité ou d'une partie de l'oxygène dissous dans l'eau. Source de pollutions, ses rejets augmentent la DBO₅ des eaux des cours d'eau jusqu'à épuisement totale de l'oxygène dissous. La capacité d'autoépuration des cours d'eau est ainsi annihilée [9].

4.2. Nappes phréatiques

Les concentrations de polyphénols existant dans les margines constituent un risque de pollution important pour les nappes souterraines. Ces dernières étant directement alimentées par des cours d'eau [9].

4.3. Sol

La forte acidité de la margine à un impact négatif sur le sol et ses constituants. La microflore bactérienne du sol peut être détruite suite à l'acidification du milieu. Par ailleurs,

son caractère visqueux entraîne la formation d'un dépôt huileux provoquant l'imperméabilisation du sol dans un premier temps suivie d'une asphyxie [9].

5. Valorisation et traitement des margines

5.1. Valorisation des margines

Les margines posent un sérieux problème de contamination pour tous les pays oléicoles [23]. Cela a amené les chercheurs à mettre au point de nombreux procédés de valorisation et d'exploitation des margines ayant pour objectif l'élimination des composés phénoliques ainsi que l'utilisation des margines dans d'autres domaines (biotechnologie, chimie et agriculture) [25]. L'utilisation d'une telle technique ou une autre ne doit pas être considérée uniquement sous l'angle de la rentabilité économique mais surtout doit tenir compte de l'efficacité d'épuration [23]. Parmi les applications mis au point, on peut citer :

5.1.1. Compostage des margines

Les margines peuvent être utilisées pour obtenir un compost fertilisant pour les sols. La technique consiste à ajouter aux margines toutes sortes de résidus secs, agricoles ou forestiers, puis le mélange subit une fermentation aérobie-anaérobie. Ensuite, un séchage partiel et un conditionnement sont effectués. Le produit ainsi obtenu est utilisé comme engrais. L'avantage du compost formé à partir des margines est l'absence des micro-organismes pathogènes avec des concentrations élevées en phosphore et en potassium contrairement aux résidus solides urbains [25].

5.1.2. Obtention de protéines unicellulaires

Ce procédé ne manque pas d'intérêt car il se traduit par une diminution de la DBO (60 à 70%) et l'obtention de 13 kg de levure par mètre cube de margine. De plus, les cellules de levure absorbent le colorant brun des margines qui empêche l'épuration parfaite des eaux polluées [26].

5.1.3. Obtention de biogaz

Ce processus de digestion anaérobie implique la rupture de la substance organique, par des réactions biochimiques qui, permet de rompre les liaisons des grandes molécules afin d'en obtenir des petites, suivie d'une transformation en CH_4 et CO_2 . C'est ainsi que 1 m³ de margine à 70 kg de DCO produit quelque 24,5 m³ de méthane (rendement du DCO en méthane de 60% ou, 1 kg de DCO produit 0,35 m³ de méthane) [24].

5.1.4. Utilisation des margines comme fertilisant

Sachant que les margines présentent une teneur élevée en minéraux, elles peuvent être valorisées comme fertilisant. Elles apportent :

- 3,5 à 11 kg de K_2O
- 0,6 à 2 kg de P_2O_5
- 0,15 à 0,5 kg de MgO par m^3 .

Les essais réalisés permettent de fixer certaines précautions à savoir :

- Ne pas dépasser la dose de $30 m^3/ha/an$.
- Arroser toujours entre les arbres.
- Pour les cultures annuelles, arroser au moins 1 mois avant les semailles, pour éviter les effets phytotoxiques et ne jamais arroser pendant la période de végétation [24].

5.2. Traitement des margines

Les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés selon trois catégories (physique, chimique et biologique) et peuvent être utilisés seuls ou combinés. Le choix du système de traitement approprié est lié à plusieurs facteurs locaux, à savoir le système utilisé pour l'extraction d'huile, la possibilité de stockage et le rapport entre la charge produite par les huileries et la population locale [25].

5.2.1. Procédés physiques

Les procédés de traitement physique des margines sont des opérations de séparation de matières minérales et organiques solubles et insolubles de leur phase aqueuse.

- **Processus Thermiques** : Distillation, évaporation, séchage, et incinération (Fraction organique des margines).
- **Techniques membranaires** : Ces processus se basent sur l'utilisation de membranes de filtration qui permettent la séparation des substances dissoutes selon la taille des particules et la charge électrique soit par ultrafiltration, osmose inverse ou électrodialyse.

5.2.2. Procédés chimiques

Ce procédé est réalisé afin de réduire l'intensité de coloration. Il peut être utilisé en tant que prétraitement ou traitement de finition après épuration biologique.

- **Adsorption** : Cette technique utilise généralement le charbon actif afin d'éliminer des polluants organiques. Cependant, vu le coût d'achat et de régénération de ce dernier, son utilisation a été restreinte à l'élimination des substances non polaires. D'autres absorbants organiques et inorganiques ont été étudiés tel que la bentonite et les argiles.

- **Coagulation-floculation** : Considérée comme la méthode la moins coûteuse, elle fait partie des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension et colloïdales. Cette technique consiste à traiter les margines avec du produit tensioactif ou certains coagulants. Elle est souvent utilisée en complément après un traitement biologique afin d'éliminer les matières en suspension et les polluants résiduels.

5.2.3. Procédés biologiques

La dégradation biologique est un processus de dépollution qui permet la réduction de la toxicité des éléments polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine par le biais des micro-organismes comme agent biologique. Nous distinguons deux types de traitement biologiques :

- **Traitement anaérobie des margines** : Cette méthode peut être utilisée comme un moyen de traitement et d'exploitation des margines. Ses bactéries anaérobies ont la capacité de transformer la plupart des substances organiques présentes en méthane, avec un besoin faible en nutriments pour une émission d'odeur quasi inexistante.
- **Traitement aérobie des margines** : Plusieurs études ont été réalisées sur le traitement aérobie des margines, par des cultures pures de micro-organismes tels que *Aspergillus Niger* et *Azotobacter Chroococcum*. D'autres travaux ont prouvé l'efficacité du traitement aérobie par des cultures mixtes.

6. Le principe de co-précipitation

La Co-précipitation est l'incorporation de l'espèce soluble dans la structure du minéral au cours de sa précipitation ou reprécipitation. L'IUPAC définit la co-précipitation comme l'adsorption d'une espèce soluble à la surface d'un minéral en formation. [27]. Cette technique consiste à préparer une solution liquide homogène de différentes espèces et à provoquer leur précipitation par effet d'ions communs. Ensuite le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration [28,29,30].

Plusieurs études concernant cette technique ont été menées, telle que celle de *NEGREA.A (2000)* [31] et *YAHIAOUI.N (2012)* [32].

Dans notre étude, l'utilisation de ce processus va nous permettre d'adsorber les polyphénols présents dans nos margines à la surface d'hydroxyapatite synthétique préalablement dissoute dans de l'acide chlorhydrique. Puis nous procéderons à une filtration afin de séparer le précipité de la phase liquide.

Chapitre II

Méthodologie des plans d'expériences

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur les connaissances nécessaires pour aborder le sujet de la méthodologie des plans d'expériences. Dans un premier temps, il est évidemment nécessaire de rappeler des notions telles que la définition des plans d'expériences, leurs intérêts ainsi que la procédure à suivre pour les utiliser.

1. Définition des plans d'expériences

Un plan d'expérience constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences est basée sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats. (Norme ISO 3535-3) [33].

2. L'intérêt des plans d'expériences

L'intérêt majeur des plans d'expérience réside dans le fait qu'ils permettent d'optimiser le nombre d'expérimentations à réaliser lors de la phase d'essais, en déterminant au préalable les réels facteurs ou combinaisons de facteurs influents sur la réponse du système à étudier [33].

3. Généralités sur les plans d'expériences

Ces plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir :

3.1. Réponse

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée [34]. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [7].

3.2. Facteur

Un facteur peut être toute variable obligatoirement contrôlable, pouvant influencer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau [7].

Les facteurs peuvent être : Quantitatifs, Qualitatifs, Contrôlables, Incontrôlables, Continus et discontinus.

3.3. Domaine expérimental

Il présente l'espace dans lequel peuvent varier les facteurs. Les informations tirées des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine.

3.4. Variables centrées réduites

Soit A , la variable naturelle ou réelle dont le niveau bas A^- correspond à la variable normée -1 et le niveau A^+ à +1.

La valeur centrale ou milieu du domaine est :

$$A_0 = \frac{A^+ + A^-}{2}$$

On introduit également la notion du pas :

$$\text{Pas} = \frac{A^+ - A^-}{2}$$

Le passage des variables d'origines A aux variables codées notées X est donnée par :

$$X = \frac{A - A_0}{\text{Pas}}$$

3.5. Matrice d'expérience

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle est toujours écrite sous forme codée. Elle est constituée de N lignes correspondants au nombre d'expériences et K colonnes correspondantes au nombre de variables. Dans une matrice donnée un élément X_{ij} correspond au niveau de la $i^{\text{ème}}$ et de la $j^{\text{ème}}$ variable.

3.6. Plan d'expérimentation

Un plan d'expérimentation correspond à la « traduction » de la matrice d'expérience en une matrice directement utilisable par l'expérimentateur, car les variables seront exprimées en variables naturelles. Le plan d'expérimentation doit faire l'objet d'une analyse minutieuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent aucun risque [35].

3.7. Méthodologie expérimentale

La démarche à respecter est la suivante :

- Définition de l'objectif.
- Choix des réponses expérimentales.
- Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt.
- Etablir la stratégie expérimentale.
- Construction de la matrice d'expériences.
- Construction du plan d'expérimentation.

- Expérimentation.
- Calcul des estimations des informations recherchées.
- Interprétation des résultats.

4. Stratégie de la méthodologie de la recherche expérimentale

Selon l'objectif tracé, le choix de la stratégie adaptée doit comporter quelques informations qui sont censés répondre à l'objectif, on peut distinguer quatre types :

4.1. Recherche exploratoire

Il s'agit du cas où nous ne connaissons presque rien sur le domaine. La MRE offre des techniques permettant de cadrer la démarche pour éviter de travailler de façon anarchique.

4.2. Criblage de facteurs (screening)

Les plans de criblage dont l'objectif est de repérer les facteurs les plus influents sur une réponse donnée avec un minimum d'essais [35].

4.3. Etude quantitative des facteurs

Contrairement à la stratégie classique qui consiste à faire varier un facteur à la fois tout en gardant les autres constants et où le nombre d'essais est élevé, la méthodologie de la recherche expérimentale permet d'avoir les informations désirées avec un minimum d'essais. Elle fait aussi apparaître les interactions entre les facteurs qui sont complètement ignorées dans la stratégie classique [7].

4.4. Etude quantitative des réponses

Appelée aussi optimisation, cette stratégie correspond à la modélisation du phénomène sous la forme d'une relation empirique qui permet de déterminer la valeur de la réponse en tout point du domaine expérimental sans qu'on soit obligé de faire l'expérience. Ainsi, l'expérimentateur peut accéder à la zone la plus intéressante du domaine [35].

5. Criblage de facteurs

Les matrices de Hadamard sont les matrices les plus utilisées pour le criblage des facteurs. Dans ces matrices, les niveaux des facteurs ne prennent généralement que deux niveaux distincts notés -1 et +1 en variables codées. Elles permettent d'estimer le "poids" de chaque facteur. La variance de l'estimation de chaque facteur est donnée par la relation :

$$\text{Var}(b_j) = \sigma^2 / N$$

Où σ^2 est la variance des réponses, N le nombre d'expériences à réaliser et b_j l'estimation du poids du facteur j.

Pour K facteurs à deux niveaux, le nombre d'expériences N qui est toujours un multiple de 4 doit satisfaire la condition :

$$N \geq K+1$$

Les premières lignes des matrices de Hadamard sont données dans le tableau suivant :

Tableau 2. Les premières lignes des matrices de Hadamard.

Nombre de facteurs	Nombre d'expériences	Ligne de départ
$K \leq 3$	4	++ -
$4 \leq K \leq 7$	8	++++---
$8 \leq K \leq 11$	12	+++----+--
$12 \leq K \leq 15$	16	++++-+---+---
$16 \leq K \leq 19$	20	+----++++-+-----
$20 \leq K \leq 23$	24	+++++ - + - ++ - - ++ - - + - + - - - -

L'algorithme de construction d'une matrice de Hadamard à K facteurs et N expériences est le suivant :

- a) Ecrire la première ligne ou la première colonne.
 - b) Les autres lignes ou colonnes sont générées par permutation circulaire à droite ou à gauche ou vers le haut ou vers le bas.
 - c) On s'arrête à la (N-1) i^{ème} ligne.
 - d) La dernière ligne ne comporte que des - 1
- Supprimer les colonnes superflues et garder le nombre de lignes.

6. Etude quantitative des facteurs

Contrairement au criblage, dans l'étude quantitative, on ne parlera plus du poids d'un facteur mais de son effet car les facteurs ne sont pas indépendants.

6.1. Matrice factorielle complète 2^k

Dans ces plans, les facteurs ne peuvent prendre que deux niveaux distincts notés -1 et +1 en variable codées. Le nombre d'expériences à réaliser est $N = 2^K$.

Toute les colonnes commencent par -1, on alterne les -1et +1 toutes 2^{j-1}ème lignes pour la j^{ème} colonnes. On ajoutera ensuite une colonne ou plusieurs colonnes pour reporter les résultats expérimentaux (réponse notée Y_i) [35].

Les plans 2^k sont simples à concevoir et riches en informations : ils permettent de décrire quantitativement tous les effets des facteurs et de toutes les interactions, le seul inconvénient est dès que le nombre de facteurs augmente, leur mise en œuvre devient lourde et coûteuse, car le nombre des essais devient vite très important [36].

6.2. Matrice factorielle fractionnaire 2^{K-P}

Le but des plans fractionnaires consiste à réduire le nombre d'expériences à réaliser par rapport au nombre maximum donné par le plan complet.

On parlera de plan 2^{K-P} (p entier) pour indiquer un plan fractionnaire issu du plan Complet 2^K avec K facteurs à 2 niveaux. Par exemple le plan 2^{6-2} est un plan fractionnaire permettant l'étude de 4 facteurs en utilisant la matrice des effets du plan complet 2^4 . 2^4 expériences à réaliser au lieu de 2^6 expériences du plan complet. Le nombre d'expériences est divisé par 4, il correspond à la réalisation d'un quart de plan complet 2^6 [37].

Donc, les plans factoriels fractionnaires sont des plans qui permettent d'étudier tous les facteurs mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport aux plans factoriels complets.

6.2.1. Construction d'un plan factoriel fractionnaire

La construction d'un plan fractionnaire peut se faire à partir d'un plan factoriel complet [38]. Aux colonnes des interactions, on affecte les variables supplémentaires, ces variables seront donc aliasées avec ces interactions.

Dans l'exemple d'une étude qui comprend 4 facteurs à deux niveaux. Ce plan impliquerait 8 expériences soit la moitié du nombre à réaliser avec un plan complet. La démarche à adopter pour construire ce plan est la suivante :

- 1) On démarre avec le plan complet correspondant au nombre d'essais à réaliser qui est dans notre cas le plan complet 2^3 .
- 2) On affecte à la colonne correspondant à l'interaction d'ordre le plus élevé au facteur supplémentaire à étudier : $X_5 = X_1 X_2 X_3 X_4$

Cela veut dire que l'effet b_5 est aliasé avec l'effet de l'interaction b_{1234} . Pour simplifier l'écriture on écrit : $5 = 1234$.

On sait que si on multiplie la colonne 5 par la même, on obtient la matrice colonne unité I, ainsi, on peut écrire :

$$5 * 5 = 1234 * 5 \longrightarrow I = 12345$$

6.2.2. Calcul de Box

Il est difficile d'identifier les effets aliasés en comparant les colonnes. On peut les retrouver rapidement en utilisant le calcul de Box. Dans cette méthode où les règles de commutativité et d'associativité sont valides, il faut surtout retenir qu'une multiplication d'une colonne de signe par elle-même donne une colonne de signe (+1) noté I et qu'une multiplication d'une colonne de signes par I redonne la même colonne de signes.

$$1*1 = 2*2 = 3*3 = \dots = I$$

$$1*I = 1; 2*I = 2; 3*I = 3 \dots n*I = n \quad (n \in \mathbb{R})$$

6.2.3. Les outils d'aide à l'interprétation

Pour identifier les effets principaux et les effets des interactions impactant la /les réponse(s) observée(s) quand la matrice est saturée (elle comporte autant d'effets à calculer que d'expériences) et lorsque la variance expérimentale n'est pas connue, nous pouvons utiliser les outils d'aide à l'interprétation.

- **Approche de Lenth**

Lenth a mis au point une méthode [39] qui consiste à estimer le pseudo écart-type des estimations des coefficients calculés. Il suppose qu'aucun facteur n'est actif c'est-à-dire que tous les β_j sont nuls.

$$b_j = \beta_j + e_j$$

Où β_j est la vraie valeur (valeur théorique) de l'effet j , e_j est l'erreur expérimentale si β_j est nul, on aura $b_j = e_j$, alors les b_j sont distribués selon une loi normale autour de zéro (comme l'erreur e_j).

Sous cette hypothèse, Lenth démontre qu'il ya un lien entre la médiane des valeurs absolues des b_j et le pseudo écart-type :

$$S_0 = 1.5 * \text{médiane } |b_j|$$

Pour éliminer les effets qui ne respectent pas l'hypothèse de normalité, Lenth choisit de ne considérer que 99,5 % de la population c'est-à-dire d'éliminer les effets qui ont une probabilité inférieure à 0,5% d'appartenir à cette population. Avec les effets restants ($b_j < 2,5*S_0$), il calcule la nouvelle médiane et le nouveau pseudo écart-type et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il y ait plus de coefficient à éliminer.

Le PSE correspond à la valeur de S_0 trouvée à la dernière itération.

Les limites de signification sont calculées à l'aide de la relation :

$$\text{Limites} = \pm t_{\alpha,d} * \text{PSE}$$

α : seuil de signification qui est généralement égal à 5%.

d : nombre d'effets restants / 3.

- **Normal Plot et Half Normal Plot**

Comme dans l'approche de Lenth, on considère que tous les $b_j = e_j$ sont distribués selon une loi Normale autour de zéro. Les graphes Normal Plot et Half Plot permettent de tester la répartition des valeurs de ces effets.

La construction du Normal Plot se fait de la manière suivante :

a) On ordonne les valeurs des effets dans un ordre croissant en affectant à chaque effet son rang j ($j = 1, 2, \dots, K$). La valeur des effets constitue l'abscisse du graphe.

b) On calcule la fréquence (probabilité) correspondante au rang j à l'aide de la relation :

$$P = \frac{j-0.5}{K}$$

La probabilité P servira d'ordonnées dans le graphe.

c) Les effets respectant la normalité se retrouvent alignés sur une droite. Les points qui s'écartent de la droite correspondent aux effets probablement actifs.

d) Pour la construction du Half Plot, on adopte la même démarche mais le classement est fait avec la valeur absolue des valeurs des effets.

Les deux graphiques conduisent aux mêmes résultats. On peut utiliser l'un ou l'autre pour voir les effets probablement actifs.

Partie II

Etude expérimentale

Chapitre I

Matériel et Méthodes

Ce chapitre décrit de façon détaillée le matériel expérimental ainsi que les méthodes nécessaires dans l'optimisation du traitement des margines. Afin de caractériser notre margine, plusieurs paramètres ont été étudiés, à savoir : le pH, la conductivité, la turbidité, la teneur en eau et en matière sèche, la teneur en cendre et en matière volatile, la DCO et la teneur en composés phénoliques.

1. Matériel

a) Le substrat oléicole

Les margines utilisées ont été prélevées dans une huilerie traditionnelle à Souamaa dans la wilaya de Tizi-Ouzou, durant la campagne oléicole 2015-2016. Les échantillons sont prélevés dans des bocaux en plastique, bien fermés et stockés au frais et à l'abri de la lumière.

b) Produits chimiques utilisés

- Hydroxyapatite synthétique $\text{Ca}_{10}\text{PO}_4(\text{OH})_2$
- Acide gallique
- Acide chlorhydrique HCl d'une pureté de 37%
- Carbonate de sodium Na_2CO_3
- Chlorure de calcium CaCl_2
- Oxyde de potassium KOH (0.5 M, 0.05 M)
- Méthanol CH_3OH
- Réactif de Folin-Ciocalteu

2. Méthodes expérimentales

Dans cette rubrique, nous détaillons toutes les méthodes expérimentales employées dans notre travail.

2.1. Préparation des margines

Afin d'éliminer les matières en suspensions ainsi que la matière grasse, les margines ont subi une double centrifugation à 6000 tr/min pendant 15 min.

Les margines préparées sont conservées au frais dans un congélateur et à l'abri de la lumière jusqu'à leur utilisation.

2.2. Caractérisation des margines

Dans l'étude expérimentale d'un composé donné, il s'avère nécessaire de définir préalablement ses caractéristiques physiques et chimiques, afin de cerner sa nature et de

pouvoir adapter au mieux nos expériences. Dans notre cas, notre étude portera sur les caractéristiques des margines étudiées.

2.2.1. pH

Le pH ou potentiel Hydrogène permet d'évaluer la concentration de l'ion hydrogène dans une solution. 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 paillasse HI 2210 HANNA.

2.2.2. Conductivité

La conductivité électrique est utilisée comme diagnostic de la salinité des produits organiques. Elle permet de mesurer la concentration en ions de la phase liquide d'un substrat en utilisant la propriété d'une solution aqueuse à conduire l'électricité proportionnellement à sa concentration en ions. La conductivité des margines étudiées a été déterminée à l'aide d'un conductimètre de type HANNA.

2.2.3. Densité

La densité d'un liquide est égale à la masse volumique de celui-ci comparée à la masse volumique de référence qui est seulement celle de l'eau douce toujours à la même température. Cette grandeur physique est notée d et ne possède pas d'unité (grandeur physique adimensionnelle).

- **Protocole expérimental**

La mesure de la densité s'est faite à température ambiante, à l'aide d'un pycnomètre ayant un volume de 50 ml. Dans un premier temps, nous avons pesé le pycnomètre à vide. Dans un second temps, nous avons pipeter 50 ml de margines et nous les avons transvasés dans le pycnomètre et pesés le tout. Pour finir, nettoyer le pycnomètre et y verser 50 ml d'eau distillé et pesé.

La densité est calculée en appliquant la relation suivante :

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

M_v : Masse du pycnomètre à vide.

M_m : Masse du pycnomètre + 50 ml de margine.

M_e : Masse du pycnomètre + 50 ml d'eau distillé.

2.2.4. Turbidité

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules suspendues. On mesure la turbidité en unités de turbidité néphalométriques (NTU) à l'aide d'un turbidimètre. Cet instrument envoie un rayon lumineux (rayon incident) à travers un échantillon d'eau ensuite mesure l'intensité de la lumière dispersée à un angle de 90 degrés par rapport au trajet de la lumière incidente.

- **Protocole expérimental**

Saisir la cuvette du turbidimètre de marque *EUTECH INSTRUMENTS Turbidimeter TN-100* et la remplir à 75 % d'eau distillé et mettre le capuchon. Ensuite, insérer cette cuvette dans le puits en alignant la marque de la cuvette d'échantillon avec le repère de positionnement de l'appareil. Enfin, allumer le turbidimètre et cliquer sur Read / enter (lire). Une valeur de 0 NTU va s'afficher. Renouveler la même opération avec notre margine et inscrire la valeur.

2.2.5. Teneur en eau et en matière sèche

La teneur en eau est le taux d'humidité qu'un échantillon en grain renferme. Elle peut changer le poids spécifique et l'apparence du grain. Elle est déterminée sur des échantillons débarrassés de toutes les impuretés.

La matière sèche appelée aussi extrait sec représente le produit résultant de la déshydratation d'un composé solide ou liquide. Elle s'exprime en g /100 g pour un produit solide.

- **Protocole expérimental**

A l'aide d'une balance OHAUS Pionner™, on a pesé la masse du creusé à vide. Par la suite, on y a introduit 20 ml de margine et on a pesé l'ensemble puis le mettre dans une étuve à 105°C pendant 24 h afin d'obtenir un poids constant. Après refroidissement dans un dessiccateur, il est de nouveau pesé. La détermination de la teneur en eau est obtenue par différence entre le poids frais de la margine et le poids sec. Dans le but de vérifier la reproductibilité, l'expérience est répétée 3 fois.

$$TE = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad ; \quad MS = \frac{(m_2 - m_0)}{20} \times 1000$$

TE : Teneur en eau (%)

MS : Teneur en matière sèche (g/l)

m_0 : Masse du bécher vide (g)

m_1 : Masse du bécher + 20 ml de margine (avant séchage)

m_2 : Masse du bécher + 20 ml de margine (après séchage)

2.2.6. Teneur en cendre et en matière volatile

Les cendres résultent de l'incinération d'un échantillon et se composent essentiellement de composés minéraux qui demeurent après l'incinération. Ils subsistent encore des substances organiques d'origine animale, végétale ou synthétique en moindre quantité dans ces cendres.

- **Protocole expérimental**

L'échantillon sec de margine est calciné dans un four à moufle *LINN HIGH TERM* à 600 °C pendant 4 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, il est pesé. La détermination de la teneur de matière organique est faite par différence entre le poids sec et le poids après calcination. L'expérience est renouvelée 3 fois.

$$TC = \frac{m}{20} \times 1000 \quad ; \quad MV = MS - TC$$

TC : Teneur en cendre (g/l)

MV : Teneur en matière volatile (g/l)

m_c : Masse de cendre

2.2.7. Demande chimique en oxygène

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. En d'autres termes, elle représente la concentration, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate de potassium consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on les traite dans des conditions définies. La DCO mesure la totalité des substances oxydables, ce qui inclut celles qui sont biodégradables. La DCO est exprimée en mg d'O₂/l.

- **Protocole expérimental**

Nous avons eu recours à des tubes avec réactifs intégrés. Ils reposent sur le principe qui consiste à oxyder la matière organique avec une solution étalon de bichromate de potassium en présence d'acide sulfurique. Le protocole est le suivant :

- 1) Homogénéiser l'échantillon.
- 2) Prélever à l'aide d'une pipette 2 ml d'échantillon et l'introduire dans le tube.

- 3) Visser fermement le bouchon et mélanger par la suite.
- 4) Porter à reflux dans un bloc chauffant à une température de 150 °C pendant 2 heures.
- 5) Laisser refroidir dans le bloc pendant un minimum de 30 minutes.
- 6) Lire la valeur de la DCO à l'aide d'un lecteur DCO.

2.2.8. Teneur en composés phénoliques

Les composés phénoliques jouent un rôle très important dans la caractérisation et la valeur nutritionnelle des huiles. Ils peuvent agir comme antioxydants en aidant le corps à renforcer son système de défense contre les anomalies liées au stress oxydatif.

La teneur en composés phénoliques des margines a été déterminée à partir de la courbe d'étalonnage d'acide gallique et les résultats sont exprimés en équivalent gramme d'acide gallique par litre de margines (Annexe1).

2.3. Traitement des margines par le procédé de co-précipitation

Le procédé de Co-précipitation repose sur la réaction d'adsorption d'une espèce dissoute par un adsorbant. Le principe de cette méthode consiste en la mise en contact des volumes bien déterminés de la margine et de l'hydroxyapatite dissoute préalablement dans l'acide chlorhydrique HCl, sous une agitation magnétique permanente. A ce mélange, est ajoutée une solution de NaOH jusqu'à avoir un précipité de l'hydroxyapatite à pH basique souhaité. On ajoute à cette solution du chlorure de calcium (CaCl_2) afin de saturer le milieu réactionnel en ion Ca^{2+} . On laisse notre solution décanter puis on procède à la filtration de ce dernier à l'aide d'un papier filtre sous pression atmosphérique. Le filtrat récupéré est analysé pour déterminer sa teneur résiduelle en polyphénol et sa demande chimique en oxygène (DCO).

La teneur en composés phénoliques et la DCO du filtrat sont déterminées respectivement par la méthode de Gutfinger [40] et la méthode de dichromate de potassium.

Le montage expérimental du traitement des margines est donné dans la figure 2.



Figure 2. Montage expérimental de traitement des margines par coprécipitation.

Ce montage est constitué :

- D'une électrode a pH de marque *HANNA Instruments HI 2210 pH Meters* ainsi que de sa sonde à température espacées plongées dans l'effluent.
- D'une plaque agitatrice de marque *HEIDOLPH MR 3001 K*.
- D'un bécher baignant dans un cristallisateur.

Chapitre II

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, sont donnés les résultats de la caractérisation des margines étudiées, ainsi que ceux de leur traitement par la co-précipitation intégré aux plans d'expériences.

1. Caractérisation physico-chimique des margines

La caractérisation des margines étudiées a été effectuée par l'étude des paramètres suivants : le pH, la conductivité électrique, la densité, la turbidité, la teneur en eau et en matière sèche, teneur en cendres, teneur en matières volatiles, demande chimique en oxygène (DCO) et la teneur en composés phénoliques. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées

Paramètre	Unité	Valeur
pH	-	4,17
Conductivité	mS/cm	10,05
Densité	-	1,02
Turbidité	NTU	70,2
Teneur en eau	%	95,2
Teneur en matière sèche	g/l	48,84
Teneur en cendre	g/l	12,8
Teneur en matière volatile	g/l	36,07
Demande chimique en oxygène	g d'O ₂ /l	86
Teneur en composés phénoliques	Eq g d'Ag/l	4,5

Après analyse des résultats reportés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que l'effluent est acide au vu de son pH relativement bas (4,17). Cette valeur enregistrée se trouve légèrement en dessous de la limite de la fourchette citée dans la littérature (4,5 - 5,5). Cette variation peut s'expliquer par la présence d'acides organiques dans les margines tel que les acides phénoliques et les acides gras. Elle peut également être due à d'autres facteurs tels que : la nature des olives, le degré de maturation, le système de culture, les conditions climatiques, et le procédé utilisé pour l'extraction de l'huile [9].

La composition minérale de notre margine montre que ces eaux résiduaires présentent une forte charge saline due particulièrement aux chlorures de sodium, liée à la richesse naturelle des olives en sels minéraux. Ceci pourra expliquer les valeurs élevées de la conductivité électrique (10.05 mS/cm).

La teneur des margines en matière sèche et en matière volatile sont respectivement de l'ordre de 48,84 g et de 36.07 g/l. La matière volatile représente 74% de la Matière sèche ce qui confirme la nature organique des margines.

La matière particulaire exprimée en termes de DCO est de l'ordre de 86 g d'O₂/l. Cette valeur est inférieure à la limite de la fourchette citée dans la littérature [100 – 200 g d'O₂/l]. Cela implique que nos margines sont pauvres en matières organiques.

La teneur en composés phénoliques est de l'ordre de 4.5 eq g d'Ag/l. Nous constatons que cette valeur est relativement faible comparée à la valeur citée dans la littérature. Ces composés phénoliques ont un pouvoir antimicrobien qui limite toute biodégradation naturelle entraînant une perturbation plus ou moins importante de tout l'écosystème.

2. Criblage de facteurs

Dans le traitement des margines par la méthode de Co-précipitation, nous avons utilisé comme support l'hydroxyapatite synthétique. Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur l'élimination des composés phénoliques ainsi que la matière organique exprimée en termes de DCO des margines par ce procédé.

On rappelle que la technique de criblage permet de déterminer parmi un ensemble initial de facteurs les éléments influents, donc il s'agit d'un procédé de sélection ou de tamisage.

Quand ce nombre de facteurs est assez élevé, nous avons tendance à les ramener à un nombre raisonnable. Les matrices les plus utilisées sont celles de Hadamard.

Les facteurs qui peuvent avoir une influence sur l'élimination de la DCO et les composés phénoliques des margines et les conditions opératoires choisies pour réaliser les expériences sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4. Domaine expérimental des facteurs étudiés (criblage)

Facteurs	Symboles	Unités	Niveau (-)	Niveau (+)
X ₁ : Temps de décantation	t	min	5	30
X ₂ : Vitesse d'agitation	V	tours/min	100	400
X ₃ : pH	pH	-	6	12
X ₄ : Dilution des polyphénols	[Poly]	g/l	0.1	4.5
X ₅ : Rapport Solide/Liquide	S/L	g/l	1	10
X ₆ : Température	T	°C	25	40
X ₇ : Masse de CaCl ₂	[Ca ²⁺]	g/l	0	0.2

2.1. Stratégie du criblage

Dans le criblage, l'additivité est une hypothèse forte : on détermine donc le poids de chacun des facteurs en considérant qu'il n'y a pas d'interactions. Le modèle mathématique utilisé est un modèle linéaire du 1er degré.

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + \dots + b_k X_k. \text{ Avec : } k = 1 \text{ à } n \text{ (n} \in \mathbb{R}\text{)}.$$

2.2. Construction de la matrice d'expériences

Nous avons utilisé une matrice de Hadamard. Comme le nombre de facteurs $k = 7$, le nombre d'expériences N à réaliser est un multiple de 4 et doit satisfaire à la relation :

$$N \geq k + 1 \quad \text{Donc :} \quad N = 8 \text{ expériences}$$

En présence d'un facteur qualitatif (la masse de CaCl_2), nous sommes contraints de doubler le plan et donc de réaliser 16 expériences.

La matrice d'expérience, construite par permutation circulaire à partir de la droite et le plan d'expérimentation sont donnés dans les tableaux 5 et 6.

Les réponses étudiées sont la concentration en composés phénoliques [polyphénol] (Y_1) et la DCO (Y_2). Les résultats des 16 expériences représentés dont la matrice est dans le Tableau 5.

Tableau 5. Matrice d'expérience.

N° Exp	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
1	1	1	1	-1	1	-1	-1
2	1	1	1	-1	1	-1	-1
3	-1	1	1	1	-1	1	-1
4	-1	1	1	1	-1	1	-1
5	-1	-1	1	1	1	-1	1
6	-1	-1	1	1	1	-1	1
7	1	-1	-1	1	1	1	-1
8	1	-1	-1	1	1	1	-1
9	-1	1	-1	-1	1	1	1
10	-1	1	-1	-1	1	1	1
11	1	-1	1	-1	-1	1	1
12	1	-1	1	-1	-1	1	1
13	1	1	-1	1	-1	-1	1
14	1	1	-1	1	-1	-1	1
15	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
16	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

La traduction de cette matrice en variables naturelles est consignée dans le tableau 6.

Tableau 6. Plan d'expérimentation.

N°Exp	Rand	Temps décantation	Vitesse d'agitation	pH	[Polyphénols]	S/L	Température	[Ca2+]
Unité	-	min	trs/min	-	g/l	g/l	°C	g/l
1	16	30	400	12	0.1	10	25	0
2	8	30	400	12	0.1	10	25	0
3	12	5	400	12	4.5	1	40	0
4	11	5	400	12	4.5	1	40	0
5	7	5	100	12	4.5	10	25	0.2
6	13	5	100	12	4.5	10	25	0.2
7	14	30	100	6	4.5	10	40	0
8	2	30	100	6	4.5	10	40	0
9	10	5	400	6	0.1	10	40	0.2
10	1	5	400	6	0.1	10	40	0.2
11	3	30	100	12	0.1	1	40	0.2
12	15	30	100	12	0.1	1	40	0.2
13	9	30	400	6	4.5	1	25	0.2
14	5	30	400	6	4.5	1	25	0.2
15	6	5	100	6	0.1	1	25	0
16	4	5	100	6	0.1	1	25	0

Les résultats obtenus à partir des 16 expériences sont consignés dans le tableau suivant.

Tableau 7. Résultats des expériences (criblage)

N° Expérience	Y ₁	Y ₂
1	0.43	14.62
2	0.46	15.22
3	2.41	37.84
4	2.47	38.87
5	1.84	27.09
6	1.81	26.66
7	3.16	48.16
8	3.12	49.02
9	2.31	43.00
10	2.21	41.97
11	1.24	21.41
12	1.31	21.84
13	3.69	61.06
14	3.63	59.34
15	3.43	55.04
16	3.38	55.99

2.3. Estimation des poids des facteurs

Les estimations des poids b_j , les écart-types ainsi que le seuil de signification sont calculés par le logiciel NEMRODW.

Pour identifier les effets principaux des facteurs, nous devons calculer l'écart-type, le t de Student et le seuil de signification (%) pour chaque coefficient.

$$\text{Var}(b_j) = \frac{\text{Var}(Y)}{N} \quad \text{donc : } \sigma(b_j) = \sqrt{\frac{\text{Var}(Y)}{N}}, \quad t_{\text{exp}} = \frac{b_j}{\sigma(b_j)}$$

σ : écart-type

N : nombre d'essais

Connaissant t_{exp} et le nombre de degrés de liberté (ddl), on détermine le seuil de signification (%) en utilisant la loi de Student.

Si le seuil de signification est inférieur à 5 %, nous pouvons considérer que l'effet est significatif.

- **Concentration en polyphénols (Y_1)**

Le tableau 8 et la figure 3 montrent que tous les facteurs ont une influence sur la réponse étudiée. On dit qu'ils présentent un poids significatif (le seuil de signification est inférieur à 5%).

Tableau 8. Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y_1 : [Polyphénols]

Ecart Type de la réponse	0.042
R2	0.999
R2A	0.998
Nombre de degrés de liberté	8

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₁	-0.176	0.010	-16.85	< 0.01 ***
b ₂	-0.105	0.010	-10.04	< 0.01 ***
b ₃	-0.810	0.010	-77.45	< 0.01 ***
b ₄	0.460	0.010	43.98	< 0.01 ***
b ₅	-0.389	0.010	-37.17	< 0.01 ***
b ₆	-0.027	0.010	-2.63	3.02 *
b ₇	-0.051	0.010	-4.90	0.119 **

* : significatif au niveau de 95%. ** : significatif au niveau de 99% et *** : significatif au niveau de 99.9%.

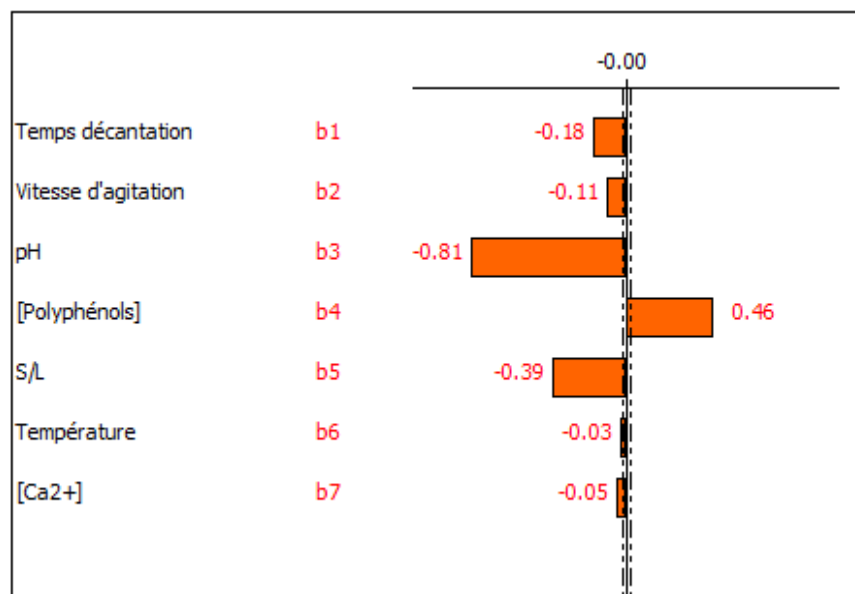


Figure 3. Etude graphique des effets de la réponse Y_1 [Polyphénols]

- **Demande chimique en oxygène : DCO (Y₂)**

Le tableau 9 et la figure 4 montrent que tous les facteurs ont une influence sur la réponse étudiée. On dit qu'ils présentent un poids significatif (seuil de signification inférieur à 5%).

Tableau 9. Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y₂ : DCO

Ecart Type de la réponse	0.682
R ²	0.999
R ² A	0.998
Nombre de degrés de liberté	8

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₁	-2.237	0.171	-13.11	< 0.01 ***
b ₂	0.419	0.171	2.46	3.94 *
b ₃	-13.127	0.171	-76.94	< 0.01 ***
b ₄	4.934	0.171	28.92	< 0.01 ***
b ₅	-5.353	0.171	-31.38	< 0.01 ***
b ₆	-0.807	0.171	-4.73	0.148 **
b ₇	-0.774	0.171	-4.54	0.190 **

* : significatif au niveau de 95%. ** : significatif au niveau de 99% et ***: significatif au niveau de 99.9%.

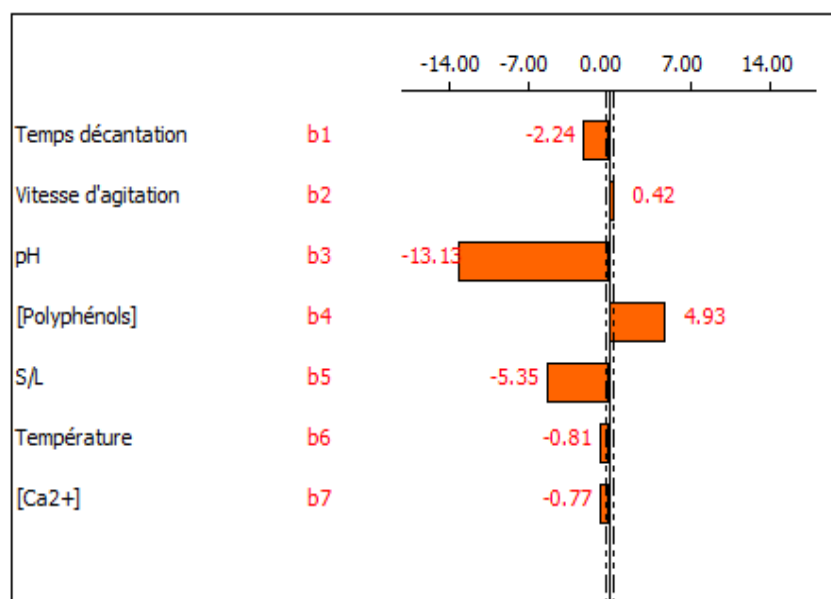


Figure 4. Etude graphique des effets de la réponse Y₂ : DCO.

3. Etude quantitative de facteurs

Dans cette étude quantitative des facteurs, l'additivité, qui est une hypothèse forte dans le criblage, est abandonnée. Dans ce cas, on ne parlera plus du poids d'un facteur mais de son effet. L'objectif recherché est d'estimer les effets principaux des facteurs indépendamment les uns des autres et les interactions entre les facteurs sur la concentration en polyphénols et la DCO.

3.1. Le choix des facteurs

Le criblage des facteurs a montré que le temps de décantation et la concentration en polyphénols ayant donné des résultats optimums dans les processus d'élimination des polyphénols et de la DCO sont respectivement 30 min et 0,1g/l (figures 5).

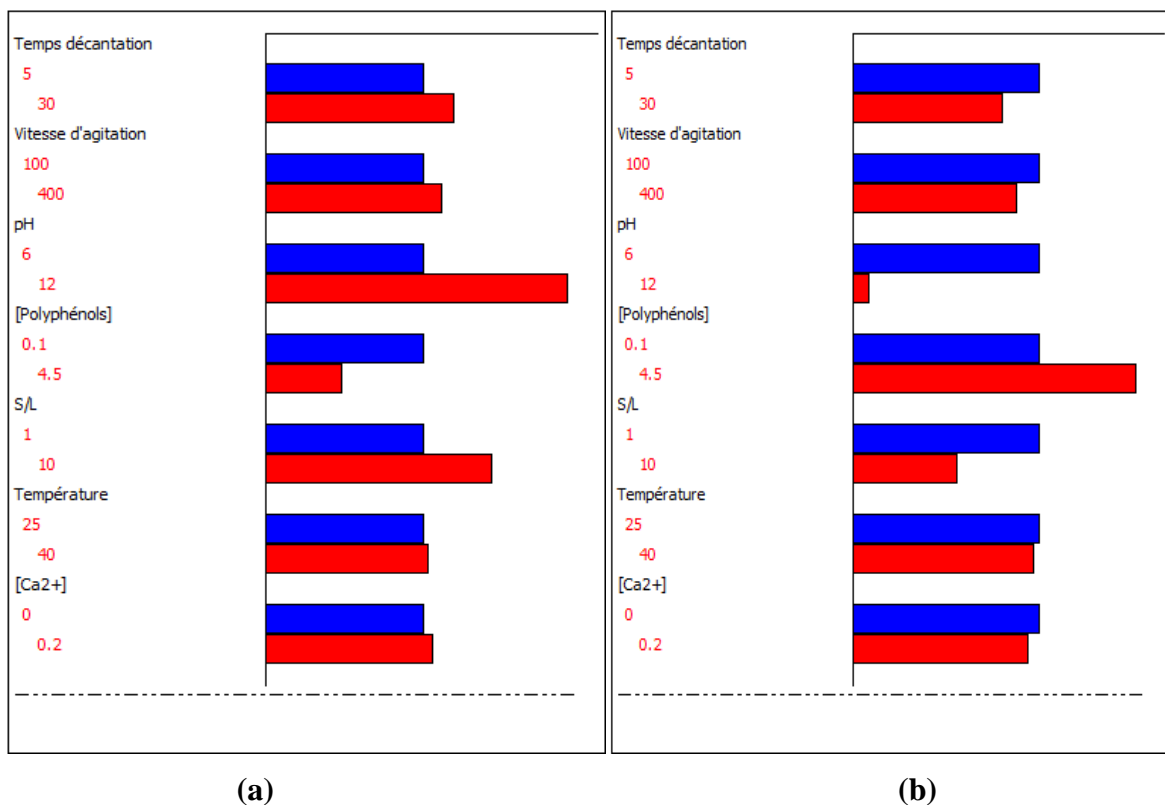


Figure 5. Etude graphique des effets de la réponse Y₁ (a) (polyphénols) et Y₂ (b) (DCO)

Les facteurs qui peuvent avoir une influence sur l'élimination des polyphénols et la DCO des margines, ainsi que les conditions opératoires choisies pour réaliser les expériences, sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau 10. Domaine expérimental des facteurs (étude quantitative).

Facteurs	Symboles	Unités	Niveau (-)	Niveau (+)
X ₁ : Vitesse d'agitation	V	tours/min	100	400
X ₂ : pH	Ph	-	6	12
X ₃ : Rapport Solide/Liquide	S/L	mg/ml	1	10
X ₄ : Température	T	°C	25	40
X ₅ : Masse de CaCl ₂	[Ca ²⁺]	g/l	0	0.2

3.2. Le choix du plan d'expérience

Dans les matrices d'expériences factorielles complètes 2^k , lorsque le nombre de facteurs augmente, le nombre d'essais devient vite très important. Il en résulte, une mise en œuvre lourde et coûteuse. Il devient non raisonnable de les utiliser dès que le nombre de facteurs $k > 5$ ou 6. Pour y remédier, nous préférons utiliser des matrices factorielles fractionnaires 2^{k-p} , une solution judicieuse permettant de réduire le nombre d'expérience.

- **Matrice avec un seul générateur indépendant**

Notre objectif est de réaliser un minimum possible d'expériences. Un plan complet nécessiterait 32 expériences tandis qu'avec le plan factoriel fractionnaire 2^{5-1} il n'en sera effectué que 16. La relation de définition choisie est la suivante :

$$I = + 12345$$

La matrice des effets résultante est présentée dans le tableau 11.

Tableau 11. Matrice des effets (plan 2⁴)

N°	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₄	X ₁ X ₃ X ₄	X ₂ X ₃ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	Y	Y'
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	Y ₁	Y' ₁
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	Y ₂	Y' ₂
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	Y ₃	Y' ₃
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	Y ₄	Y' ₄
5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	Y ₅	Y' ₅
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	Y ₆	Y' ₆
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	Y ₇	Y' ₇
8	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	Y ₈	Y' ₈
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	Y ₉	Y' ₉
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	Y ₁₀	Y' ₁₀
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	Y ₁₁	Y' ₁₁
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	Y ₁₂	Y' ₁₂
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	Y ₁₃	Y' ₁₃
14	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	Y ₁₄	Y' ₁₄
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	Y ₁₅	Y' ₁₅
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Y ₁₆	Y' ₁₆

Nous affectons le facteur X₅ à la colonne X₁ X₂ X₃ X₄ :

$$5 = 1234 \longrightarrow I = +12345$$

$$G_1 = +12345$$

Les 16 combinaisons linéaires possibles (aliasées) sont les suivantes :

$$L_0 = b_0 + b_{12345}$$

$$L_5 = b_5 + b_{1234}$$

$$L_{11} = b_{34} + b_{125}$$

$$L_1 = b_1 + b_{2345}$$

$$L_6 = b_{12} + b_{345}$$

$$L_{12} = b_{15} + b_{234}$$

$$L_2 = b_2 + b_{1345}$$

$$L_7 = b_{13} + b_{245}$$

$$L_{13} = b_{25} + b_{134}$$

$$L_3 = b_3 + b_{1245}$$

$$L_8 = b_{23} + b_{145}$$

$$L_{14} = b_{35} + b_{124}$$

$$L_4 = b_4 + b_{1235}$$

$$L_9 = b_{14} + b_{235}$$

$$L_{15} = b_{45} + b_{123}$$

Sachant qu'il est possible de considérer les interactions d'ordre supérieur à 2 comme nulles sans risque, les combinaisons linéaires ci-dessus nous permettrons d'accéder aux effets principaux b_j et aux interactions de 1^{er} ordre b_{ij} (les coefficients des modèles). Dans ce cas, nous pouvons écrire la matrice des effets comme suit (Tableau 12).

Tableau 12. Matrice des effets (étude quantitative)

N° essai	I	1	2	3	4	5	12	13	14	15	23	24	25	34	35	45	Y	Y'
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	Y ₁	Y' ₁
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	Y ₂	Y' ₂
3	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	Y ₃	Y' ₃
4	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	Y ₄	Y' ₄
5	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	Y ₅	Y' ₅
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	Y ₆	Y' ₆
7	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Y ₇	Y' ₇
8	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	Y ₈	Y' ₈
9	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	Y ₉	Y' ₉
10	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	Y ₁₀	Y' ₁₀
11	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	Y ₁₁	Y' ₁₁
12	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	Y ₁₂	Y' ₁₂
13	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	Y ₁₃	Y' ₁₃
14	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	Y ₁₄	Y' ₁₄
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	Y ₁₅	Y' ₁₅
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Y ₁₆	Y' ₁₆

3.3. Matrice d'expérience – plan d'expérimentation

La matrice d'expériences et le plan d'expérimentation sont donnés par les tableaux 13 et 14.

Tableau 13. Matrice d'expérience (étude quantitative)

N° Exp	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	1

Les résultats des expériences réalisées sont donnés dans le tableau qui suit.

Tableau 14. Plan d'expérimentation et résultats (étude quantitative)

N°Exp	Rand	Vitesse d'agitation	pH	S/L	Température	[Ca ²⁺]
		tr/min				
1	16	100	6	1	25	0.2
2	6	400	6	1	25	0.1
3	5	100	12	1	25	0.1
4	7	400	12	1	25	0.2
5	11	100	6	10	25	0.1
6	8	400	6	10	25	0.2
7	10	100	12	10	25	0.2
8	12	400	12	10	25	0.1
9	3	100	6	1	40	0.1
10	2	400	6	1	40	0.2
11	15	100	12	1	40	0.2
12	13	400	12	1	40	0.1
13	1	100	6	10	40	0.2
14	14	400	6	10	40	0.1
15	4	100	12	10	40	0.1
16	9	400	12	10	40	0.2

Rappel

La stratégie du criblage nous a permis de fixer :

- La dilution des polyphénols à 0.1 g/l.
- Le temps de décantation à 30 minutes.

Les résultats obtenus à partir des 16 expériences sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 15. Résultats des expériences (étude quantitative)

N° Expérience	Y ₁	Y ₂
1	3.60	45.00
2	3.40	58.00
3	1.80	27.00
4	1.45	34.00
5	3.00	42.60
6	2.60	50.20
7	0.65	13.00
8	0.40	15.60
9	3.20	40.30
10	2.90	47.00
11	1.35	21.00
12	1.15	28.50
13	2.50	38.50
14	2.00	43.30
15	0.50	10.50
16	0.22	15.00

3.4. Estimation des effets

Les estimations des effets principaux et les interactions entre les facteurs ont été calculés par le logiciel NEMRODW. Les résultats des estimations des coefficients pour la concentration en polyphénols et la DCO sont représentés dans le tableau 16.

Tableau 16. Estimations des coefficients pour la concentration en Polyphénols et en DCO.

b_j	Polyphénols	DCO
b_1	-0.155	3.356
b_2	-0.980	-12.519
b_3	-0.436	-4.506
b_4	-0.192	-2.581
b_5	-0.011	-0.131
b_{12}	0.020	-0.656
b_{13}	-0.024	-0.919
b_{23}	-0.061	-2.544
b_{14}	-0.005	-0.419
b_{24}	0.057	0.756
b_{34}	0.014	0.819
b_{15}	0.039	0.231
b_{25}	-0.011	0.306
b_{35}	0.020	0.719
b_{45}	0.026	-0.006

3.5. Interprétation des résultats : variance expérimentale inconnue

La variance expérimentale inconnue, on fait appel aux outils d'aide à l'interprétation :

a) Polyphénols (Y_1)

1. Approche de Lenth

Les valeurs des estimations des effets sont classées par ordre croissant et représentées dans le tableau 17.

Tableau 17. Approche de Lenth

N° essai	b_j	$ b_j $	Itération 1	Itération 2
b_{1-4}	-0.005	0.005	0.005	0.005
b_5	-0.011	0.011	0.011	0.011
b_{2-5}	-0.011	0.011	0.011	0.011
b_{3-4}	0.014	0.014	0.014	0.014
b_{3-5}	-0.011	0.020	0.020	0.020
b_{1-2}	0.020	0.020	0.020	0.020
b_{1-3}	-0.024	0.024	0.024	0.024
b_{4-5}	0.026	0.026	0.026	0.026
b_{1-5}	0.039	0.039	0.039	0.039
b_{2-4}	0.057	0.057	0.057	0.057
b_{2-3}	-0.061	0.061	0.061	0.061
b_4	-0.155	0.155	0.155*	
b_1	-0.192	0.192	0.192*	
b_3	-0.436	0.436	0.436*	
b_2	-0.980	0.980	0.980*	
Médiane			0.026	0.020
Pseudo écart type (S_0)			0.039	0.030
$b_j > 2.5 * 0.039$			0.098	0.075

Itération 1 :

On a effectué les calculs : Médiane = 0.026

$$S_0 = 1.5 * 0.026 = 0.039 \quad b_j > 2.5 * S_0$$

Selon la méthode de Lenth, on élimine les effets b_1 , b_2 , b_3 , b_4 et on calcule la nouvelle médiane.

Itération 2 : Médiane = 0.020

$$S_0 = 1.5 * 0.020 = 0.030 \quad b_j > 2.5 * S_0$$

D'après les résultats de la seconde itération, nous constatons qu'aucun effet à éliminer donc : le pseudo écart type (PES) = 0.030.

On calcule les limites pour $d \approx 4$ ($d = 11/3 = 3.67$) et un seuil de signification

$$\alpha = 0.05 [t = 2.78].$$

$$\text{Limite 1} = 2.78 * 0.030 = \pm 0.083 \quad L_1 = \pm 0.083$$

Les secondes limites sont calculées avec un risque plus faible

$$\alpha = 1 - 0.95^{1/11} = 0.0045 \text{ et } t_{(0.0045, 4)} = 6.30$$

$$\text{Limite 2} = \pm 6.30 * 0.030 = \pm 0.189 \quad L_2 = \pm 0.189$$

Les résultats donnés par le logiciel NEMROD W sont représentés dans le tableau 18. Nous constatons une légère différence entre les résultats obtenus par le logiciel et ceux calculés par EXCEL. Cet écart est dû au fait que nous avons arrondi le nombre de degré de liberté à un nombre entier, ce qui influe sur le t de Student ainsi sur les limites.

Tableau 18. Les résultats donnés par le logiciel NEMROD W (polyphénols)

ITERATION	1
Médiane	0.026
So	0.039
Valeur limite	0.098
ITERATION	2
Médiane	0.020
So	0.030
Valeur limite	0.075
texp/ddl	2.91 / 3.67
MSE/Alpha	0.087 / 0.050
SME/Alpha	0.191 / 0.0047

2. Normal plot et half normal plot

Pour confirmer nos résultats, nous avons utilisé la méthode Normal plot et half normal plot.

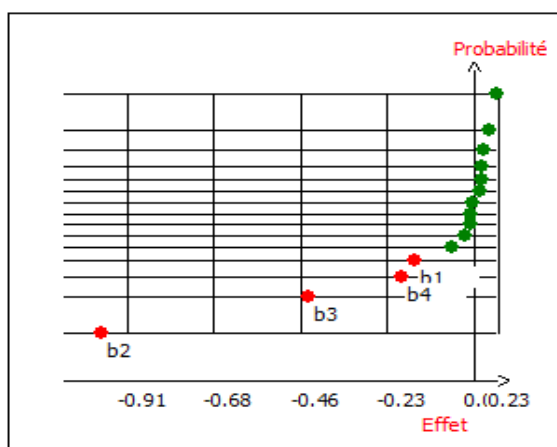


Figure 6. Normal Plot

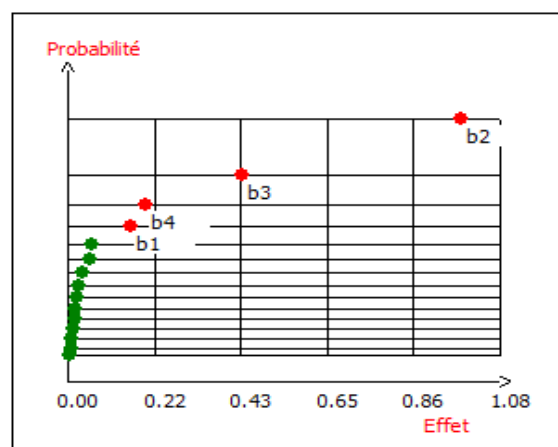


Figure 7. Half Normal Plot

Les figures 6 et 7 montrent que les points en rouge ne forment pas une ligne droite. Cela signifie que les facteurs correspondants à ces points sont significatifs.

b) Demande chimique en oxygène (DCO) (Y_2)

1. Approche de Lenth

Les valeurs des estimations des effets, classées par ordre croissant sont présentées dans le tableau 19.

Tableau 19. Approche de Lenth

N° Essai	b _j	Itération 1	Itération 2	Itération 3	Itération 4
b₄₋₅	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
b₅	0.131	0.131	0.131	0.131	0.131
b₁₋₅	0.231	0.231	0.231	0.231	0.231
b₂₋₅	0.306	0.306	0.306	0.306	0.306
b₁₋₄	0.419	0.419	0.419	0.419	0.419
b₁₋₂	0.656	0.656	0.656	0.656	0.656
b₃₋₅	0.719	0.719	0.719	0.719	0.719
b₂₋₄	0.756	0.756	0.756	0.756	0.756
b₃₋₄	0.819	0.819	0.819	0.819	0.819
b₁₋₃	0.919	0.919	0.919	0.919	0.919
b₂₋₃	2.544	2.544	2.544	2.544*	
b₄	2.581	2.581	2.581*		
b₁	3.356	3.356*			
b₃	4.506	4.506*			
b₂	12.519	12.519*			
Médiane		0.756	1.032	0.656	0.558
Pseudo écart type (S_0)		1.134	1.548	0.984	0.837
$b_j > 2.5 * 0.039$		2.834	2.58	2.46	2.093

Itération 1 : Nous avons effectué les calculs :

$$\text{Médiane} = 0.756 \quad S_0 = 1.5 * 0.756 = 1.134 \quad b_j > 2.5 * S_0$$

Selon la méthode de Lenth, on élimine les effets b_1 , b_2 , b_3 et on calcule la nouvelle médiane.

Itération 2 : Médiane = 1.032 $S_0 = 1.5 * 1.032 = 1.548$ $b_j > 2.5 * S_0$

Dans cette itération, nous avons éliminé l'effet b_4 et on calcule la nouvelle médiane.

Itération 3 : Médiane = 0.656 $S_0 = 1.5 * 0.656 = 0.984$ $b_j > 2.5 * S_0$

L'effet b_{2-3} est éliminé et on calcule aussi la nouvelle médiane.

Itération 4 : Médiane = 0.558 $S_0 = 1.5 * 0.558 = 0.837$ $b_j > 2.5 * S_0$

D'après les résultats de la quatrième itération, nous ne constatons aucun effet à éliminer. Donc le pseudo écart-type (PES) = 0.837. Nous calculons les limites pour $d \approx 3$ ($d = 10/3 = 3.33$) et un seuil de signification $\alpha = 0.05$ [$t = 3.18$].

$$\text{Limites 1} = 3.18 * 0.837 = \pm 2.661 \qquad L_1 = \pm 2.661$$

Et pour $d = 3.33$, la valeur de la limite trouvée par le logiciel est de 2.46. En prenant cette dernière en considération, nous aurons cinq effets significatifs.

Les résultats donnés par le logiciel NEMRODW sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20. Les résultats donnés par le logiciel NEMRODW (DCO)

ITERATION	1
Médiane	0.756
So	1.134
Valeur limite	2.836
ITERATION	2
Médiane	0.688
So	1.031
Valeur limite	2.578
ITERATION	3
Médiane	0.656
So	0.984
Valeur limite	2.461
ITERATION	4
Médiane	0.538
So	0.806
Valeur limite	2.016
texp/ddl	3.05 / 3.33
MSE/Alpha	2.457 / 0.050
SME/Alpha	5.469 / 0.0051

2. Normal plot et half normal plot

Nous pouvons également identifier les effets significatifs en utilisant le Normal plot et le Half Normal Plot (figures 8 et 9).

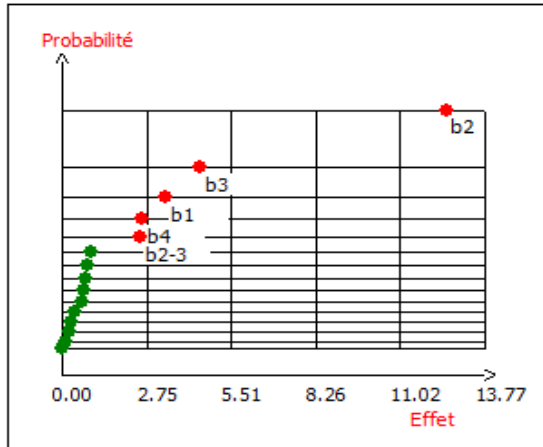


Figure 8. Normal Plot

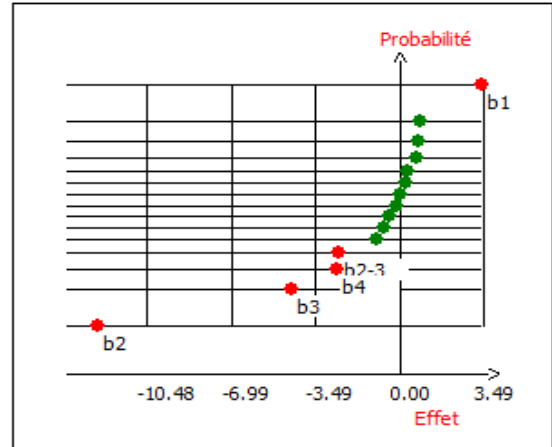
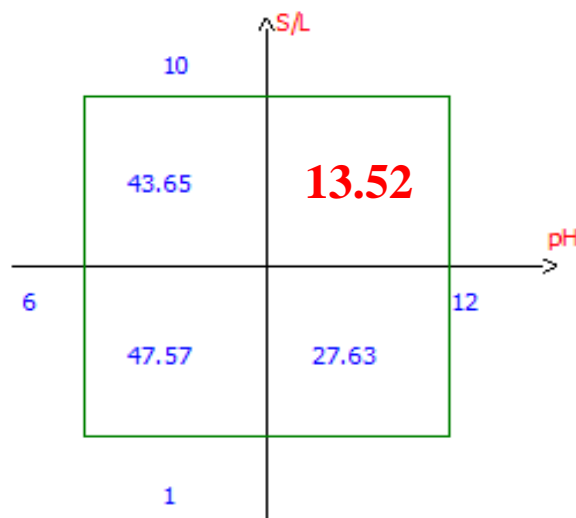


Figure 9. Half Normal Plot

Les deux figures 8 et 9 montrent que les points en rouge n'ont pas une tendance à former une ligne droite, cela affirme que les facteurs correspondant à ces points (b₁, b₂, b₃, b₄ et b₂₋₃) sont significatifs.

4. Interprétation de l'interaction X₂X₃

L'approche de Lenth nous a permis de trier les effets significatifs. Nous avons constaté qu'il y a deux effets principaux qui sont potentiellement significatifs X₂ et X₃ dans le cas de l'élimination de la DCO. Une forte probabilité que l'interaction entre ces deux facteurs soit significative. Nous passons donc au diagramme d'interaction (figure 10).



Représentation (A)

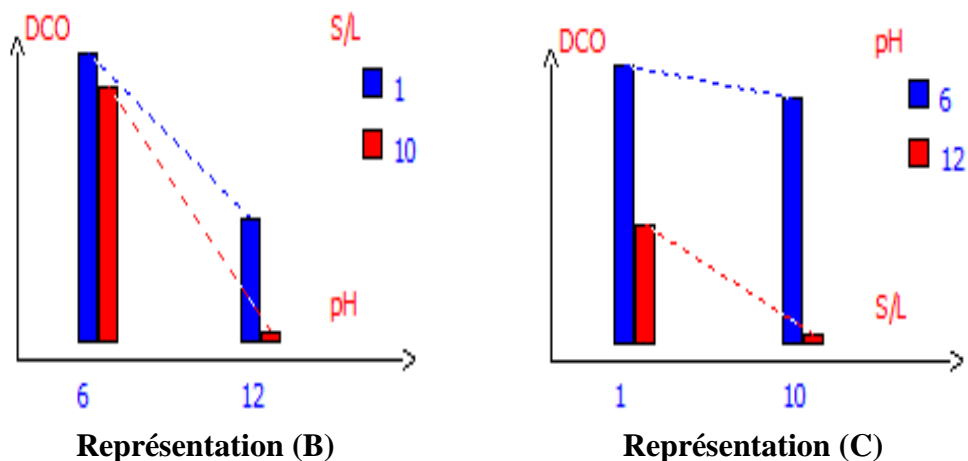


Figure 10. Diagramme d'interaction Y_2 : DCO.

D'après les deux représentations (B) et (C), nous remarquons que les droites en pointillés ne sont pas parallèles. Cela indique que l'interaction entre X_2 et X_3 existe.

En utilisant les données de la représentation (A) de la figure 10, nous pouvons calculer ces deux écarts :

$$\frac{13.52 - 43.65}{2} = -15.06$$

$$\frac{27.63 - 47.57}{2} = -9.97$$

Les deux valeurs sont très différentes au vu de l'écart entre elles. Cela implique tout bonnement que l'effet X_2X_3 est significatif.

Avec un rapport $S/L = 1$ mg/ml, le pH semble influencer peu faiblement sur la réponse (DCO). En revanche, si on augmente le rapport $S/L = 10$ mg/ml, le taux des composés organiques diminue avec l'augmentation du pH. La réponse optimale correspond à un rapport $S/L = 10$ mg/ml et à un $pH = 12$.

Conclusion

L'industrie oléicole est un secteur en perpétuel développement. Il génère d'importante quantité d'effluent appelé « margine ». Ces déchets sont, dans la majorité des cas déversés directement et sans aucun traitement dans le milieu naturel.

Pour ce faire, l'objectif de notre travail été le traitement de ces margines par le procédé de co-précipitation en utilisant un matériau disponible « l'hydroxyapatite synthétique ». Par soucis de gain de temps et du respect de l'environnement, nous y avons intégré une technique statistique appelé « Méthodologie des plans d'expériences ».

La première partie de ce travail a donc été focalisé sur la caractérisation de notre margines. Celle-ci à révéler que l'effluent été acide avec un $\text{pH} = 4,17$. Nous avons également constaté qu'elle renferme des quantités de matière organique exprimée en termes de DCO ainsi que des composées phénoliques toxiques appelés « polyphénols ».

Dans la seconde partie, nous avons utilisé une des stratégies de la MRE : le criblage. Une technique qui a pour but de tamiser parmi un nombre initial de facteur susceptibles d'influer sur la réponse ceux qui le sont réellement. Initialement, le criblage a été réalisé avec sept facteurs. Il a été démontré que tous les facteurs présentent un poids significatif sur le traitement des margines. Néanmoins, nous avons pu fixer deux facteurs chacun d'entre eux au niveau ayant donné un résultat optimum : Le temps de décantation à 30 minutes et la concentration en composés phénoliques à 0,1 g/l.

Par ailleurs, afin d'identifier les éventuelles interactions entre les cinq facteurs restants, nous avons effectué une étude quantitative. Par soucis d'économie, nous avons réduit le nombre d'expériences à exécuter en optant pour un plan factoriel fractionnaire 2^{5-1} .

L'étude quantitative des facteurs a démontré que l'élimination des composés phénoliques et la DCO est impacté par quatre facteurs : pH, S/L, la température et la vitesse d'agitation. Elle a également mis en évidence l'existence d'une forte interaction entre le rapport S/L et le pH.

Le travail entrepris au cours de cette étude sur le traitement des margines a permis d'identifier les facteurs influents. Dans la perspective, d'autres études de recherches doivent être envisagées afin de pouvoir adapter au mieux le modèle des plans d'expériences dans le cadre d'une optimisation de traitement des margines par ce procédé.

Références

Bibliographiques

- [1] LOUSSERT R., BROUSSE G., L'olivier : techniques agricoles et production méditerranéennes. Maisonneuve et La rose. 1978. 459 p.
- [2] ANGINOT P., ISLER F., L'olive : de l'arbre à la table, CEE, Artisans de la terre : LIBRIS, 2003, 303 p.
- [3] Institut national de la recherche agronomique (INRA). Terroirs en Méditerranée : Concepts, théories, pratiques et perspectives de recherche. Série recherche N°09. 2014.
- [4] Ministère de l'Agriculture et du développement rural, Direction des Statistiques Agricoles et des Systèmes d'informations (DSASI). Tizi-Ouzou, Compagne agricole 2015/2016.
- [5] Conférence des Nations Unies sur le commerce et le développement : projet d'accord international de 2005 sur l'huile d'olive et les olives de table, 2015, Genève.
- [6] ARGENSON C., REGIS S., JOURDAIN JM., VAYSSE P., L'olivier. Centre technique interprofessionnel des fruits et légumes (Ctifl). 1999. Paris.
- [7] BOUDISSA F., Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine. Thèse de magister : chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri, 2011. Tizi-Ouzou.
- [8] CHIMI H., Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité, Transfert de technologie en agriculture, Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural et Des Pêches Maritimes. 2006. Maroc.
- [9] RANALLI G., ALFANO G., BAHAMMI M., BELLI C., LUSTRATO G., Gestion des sous-produits de la filière oléicole au Maroc. 2003, 56 - 78.
- [10] LAKHTAR H., Culture du *Lentinula edodes* (Berk.) Pegler sur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide : Transformation des polyphénols des margines. Thèse de doctorat : Biologie des Populations et Ecologie. Université Paul Cézanne, Aix Marseille III. 2009. Marseille.
- [11] ROUSSAS S., PERRAUD-GAIME I., LAKHTAR H., AOUIDI F., LABROUSSE Y., BELKACEM N., MACARIE H., ARTAUD J., Valorisation biotechnologique des sous-produits de l'olivier par Fermentation en Milieu Solide. Séminaire sur les Biotechnologies et qualité des produits de l'olivier dans le bassin méditerranéen (Olivebioteq), 2009, 293-300.

- [12] BRUN J.P., Le vin et l'huile dans la méditerranée antique : viticulture, oléiculture et procédés de fabrication. Edition Errance, 123-183.
- [13] AZRI C., OBAY I., MEDHIOUB K., Un moyen de lutte contre la pollution issue de la combustion des grignons d'olives. Techniques, Sciences, Méthodes (TSM), 1999, 82-92.
- [14] GASA J., LOPES MARTINS J.A., CASTRILLO C., Utilisation des margines comme supplément des fourrages pour la brebis. Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens ; n°16, 1991, 167- 169.
- [15] MINH D.P., GALLEZOT P., BESSON M., Treatment of olive oil mill wastewater by catalytic wet air oxidation 3. Stability of supported ruthenium catalysts during oxidation of model pollutant p-hydroxybenzoic acid in batch and continuous reactors. ELSEVIER. Science directe. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 71–77.
- [16] ZAHARI A., TAZI A., AZZI M. Optimisation des conditions de traitement des margines par un super oxydant $K_3Fe_xMn_yO_8$. J. Mater. Environnement Science. 5 (2), 2014, 484-489.
- [17] FIESTAS ROS DE URSENOS J.A. Différentes utilisations des margines : Actes séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier. FAO-UNDP. 1981. Tunisie, 93-110.
- [18] MORAND C., MILENKOVIC D., Polyphénols et santé vasculaire : mise en évidence du rôle direct des polyphénols dans les effets bénéfiques des agrumes dans la protection vasculaire. Innovations Agronomiques 42(2014), 47-62.
- [19] SCALBERT A., JOHNSON I.T., SALTMARSH M., Polyphenols: antioxidants and beyond. The American journal of clinical nutrition. 2005, 215 –217.
- [20] BENLEMLIH M., GHANAM J., JOYEUX H., Polyphénols d'huile d'olive, un trésor de santé : Polyphénols aux actions antioxydantes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, antiviellissement et protectrices cardio-vasculaires. Medicatrix. 2^{ème} Ed. 2012.
- [21] HENNEBELLE T., SAHPAZ S., BAILLEUL F., Polyphénols végétaux, sources, utilisations et potentiel dans la lutte contre le stress oxydatif, Phytothérapie n°1, 2004, 3-6.
- [22] BOUAYED J., RAMMAL H., YOUNOS C., DICKO A., SOULIMANI R. Caractérisation et bioévaluation des polyphénols : nouveaux domaines d'application en santé et nutrition. Phytothérapie. 2008. 6 : 71–74.

- [23] NEFZAOUI A., Valorisation des sous-produits de l'olivier, CIHEAM Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens n°16. 1991.
- [24] HAMDI M., Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive, Thèse de doctorat : Biologie cellulaire et Microbiologie. Université de Provence. 1991. Marseille.
- [25] AISSAM H., Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de doctorat : Microbiologie et environnement. Université sidi Mohamed Ben Abdellah. 2003. FES.
- [26] ROBERFROID M.B., COXAM V., DELZENNE N.M., Aliments fonctionnels. Collection science et technique agroalimentaires. 2^{ème} Ed. Tec et Doc. Librairie LAVOISIER. 1083 p.
- [27] DEVALLOIS V., Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydro systèmes continentaux. Thèse de doctorat : sciences de l'environnement. Université de Provence. 2009. Aix-Marseille.
- [28] CHOY J., HAN Y., KIM J., Hydroxide coprécipitation route to the piezoelectric oxide $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT). Journal of Materials Chemistry, 1995, Vol 5, n°1, 65-69.
- [29] CHOY J., HAN Y., KIM S., Oxalate coprécipitation route to the piezoelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT). Journal of Materials Chemistry, 1997, Vol 7, n°9, 1807-1813.
- [30] RAO K.R.M., PRASADA RAO A.V., KOMARNENI S., Reactive PZT precursor powder by coprécipitation. Materials Letters.
- [31] NEGREA A., IOVI A., NEGREA P., IOVI C., Removal of phosphate ion by coprecipitation from wastewaters. Multi-phase flow and transport phenomena: International symposium on multi-phase flow and transport phenomena, Antalya, Turkey, 5-10 Nov., Begell House, Inc., New York, Wallingford (UK), 2000, 528-532.
- [32] YAHIAOUI N., Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister : Chimie de l'environnement. Université de Mouloud Mammeri. 2012. Tizi-Ouzou.
- [33] LINDER R., Les plans d'expériences un outil indispensable à l'expérimentateur. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 2005. Paris.

- [34] TINSSON W., Plans d'expériences : constructions et analyse statistiques. Mathématiques et Applications, Vol. 67, Springer, 2010, 532 p.
- [35] IBOUKHOULEF H., Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-Like (H_2O_2/Cu). Thèse de doctorat : Chimie des matériaux. Université de Mouloud Mammeri. 2014. Tizi-Ouzou.
- [36] CLOUDE H., Les plans factoriels fractionnaires, 2009, UFR de pharmacie de tours.
- [37] GOUPY J., Les plans d'expériences. Revue Modulad, 2006, 75-116.
- [38] GOUPY J., Introduction aux plans d'expériences, Dunod, 2001. Paris.
- [39] LENTH R.V., Quick and easy of unreplicated factorials, Technometrics, vol.31 n°4, 1989, 469-473.
- [40] GUTFINGER T., Polyphenols in Olive Oils. JAOCS, 1981, 966 – 968.

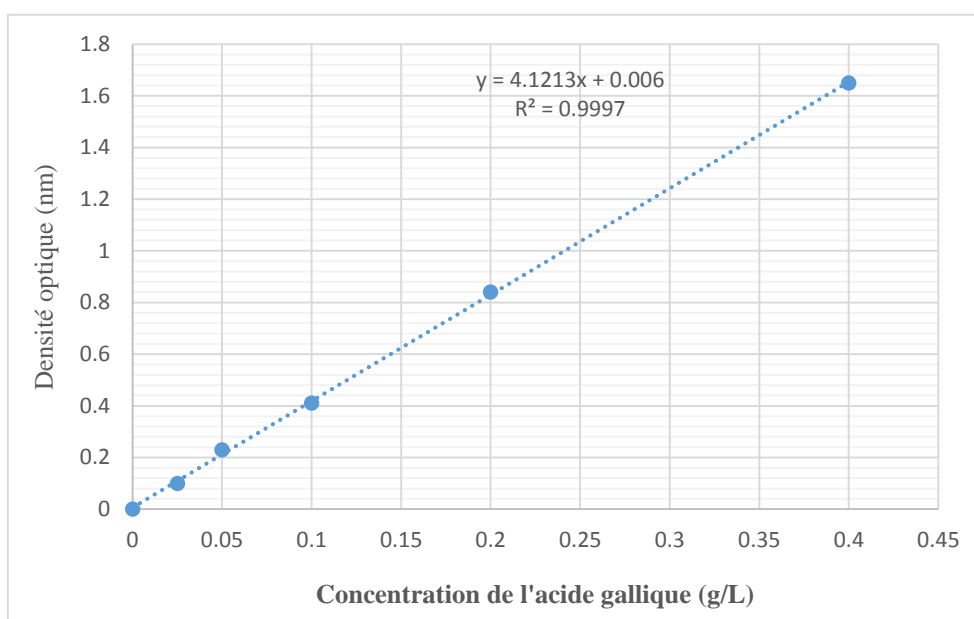
Annexes

Annexe 1

Détermination de la teneur des margines en composés phénoliques**1) Courbe d'étalonnage**

A l'aide d'une balance OHAUS Pionner TM, on a pesé 0,4 g d'acide gallique dans un verre de montre, puis il est versé dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Par la suite, on a rincé le verre de montre avec de l'eau distillée et on a agité. Ajuster jusqu'au trait de jauge. A partir de cette solution mère, on prépare des dilutions en cascade en prélevant à chaque fois 50 ml de la solution précédente.

On dilue 0.5 ml de chacune des solutions préparées précédemment dans 10 ml d'eau distillée. On y additionne 0.5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu. On laisse reposer 3 min avant d'y ajouter 1 ml de solution saturée de Na₂CO₃ et on agite. Nous remarquons l'apparition d'une couleur bleue. On laisse reposer 1 heure ensuite on mesure la densité optique à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible à 750 nm.



Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

2) Détermination de la teneur en composé phénoliques

On dilue 0.5 ml de chaque extrait phénolique dans 10 ml d'eau distillée auquel on ajoute 0.5 ml du réactif de Folin-Ciocalteu. Laisser reposer 3 min puis ajouter 1 ml de solution saturée Na₂CO₃. Agiter et laisser agir 1 heure dans l'obscurité jusqu'à apparition d'une couleur bleue. On mesure la densité optique des solutions contre l'essai à blanc par un spectrophotomètre UV – Visible à 750 nm.

Annexe 2

Le Spectrophotomètre UV Visible

La spectroscopie UV-Visible fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est :
 Ultraviolet (UV) : $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$. Visible : $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$

1) Principe du spectrophotomètre

Le spectrophotomètre UV-Visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. Les échantillons sont dissous dans des solvants qui n'absorbent pas dans la région spectrale examinée (éthanol, méthanol, cyclohexane). La longueur d'onde est réglée en fonction de la substance que l'on étudie. L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre.

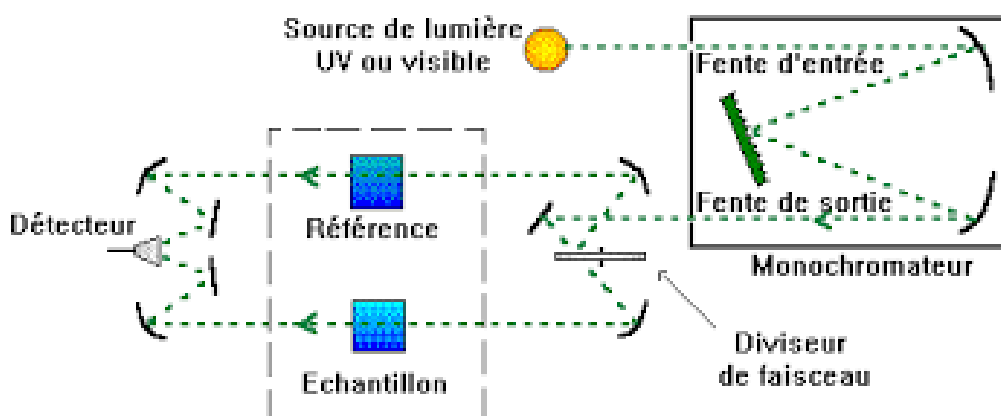


Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon l C \quad \text{avec : } A : \text{absorbance (sans unité).}$$

I : Intensité du rayon transmis

I_0 : Intensité de rayon incident

ϵ : le coefficient d'absorption molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

l : la largeur de cuve en cm

c : la concentration de la solution en mol/L.

Annexe 3

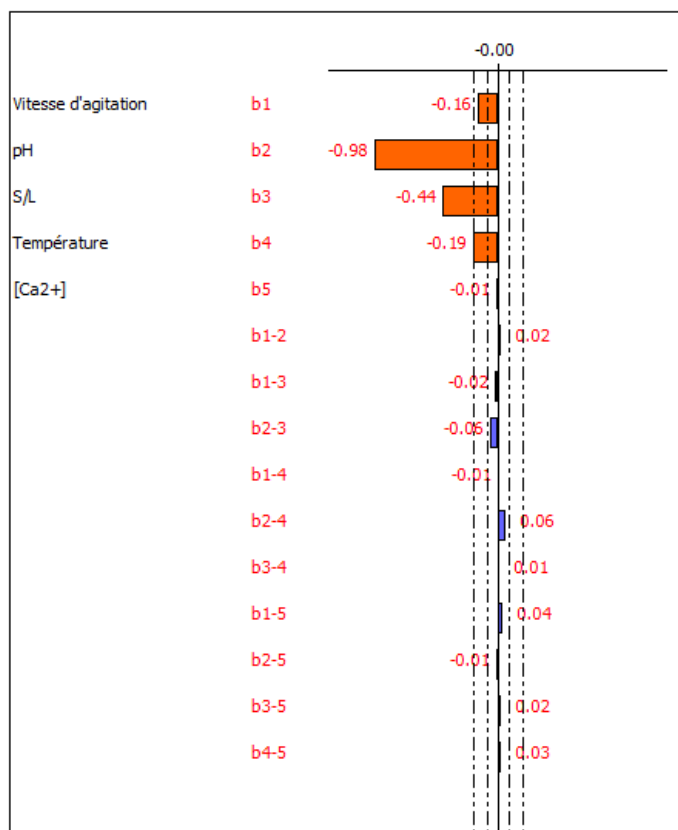


Figure a. Etude graphique des effets de la réponse Y1 :

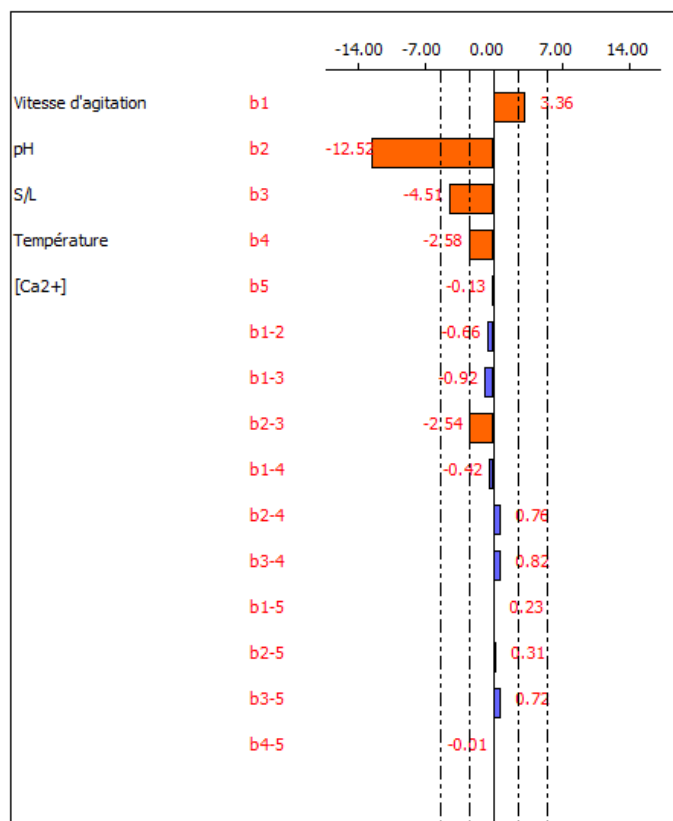


Figure b. Etude graphique des effets de la réponse Y2 : DCO

Résumé

La pollution de l'environnement à la margine est un sérieux problème. En effet, les différentes huileries génèrent des déchets solides (grignons) et des déchets liquides (margines) qui sont rejetés dans la nature. Notre étude porte sur l'élimination des polyphénols présents dans les margines, par le procédé co-précipitation, en utilisant les plans d'expériences. Différents paramètres ont été étudiés, à savoir le temps de décantation, la vitesse d'agitation, le pH, la concentration en polyphénols, le rapport S/L, la température et la concentration en Ca^{2+} . Le criblage a montré que tous les facteurs sont influents. L'étude quantitative a permis de démontrer que le rapport S/L, le pH, la température et la vitesse d'agitation influent sur l'élimination des polyphénols et de la DCO.

Mots clés : Margine, hydroxyapatite, co-précipitation, plan d'expérience, traitement.

Abstract

The pollution of the environment with Olive mill wastewater is a serious problem. Indeed, the various oil mills generate solid waste (oil cakes) and liquid waste (Olive mill wastewater) which is rejected into nature. Our study relates to the elimination of polyphenols present in the Olive mill wastewater, by the co-precipitation, using the experimental designs. Various parameters were studied, namely time of decantation, the stirring velocity, the pH, the concentration out of polyphenols, report S/L, the temperature and the concentration in Ca^{2+} . The screening showed that all the factors are influential. The quantitative study made it possible to show that the report S/L, the pH, the temperature and the stirring velocity influence the elimination of polyphenols and the DCO.

Keywords: Olive mill wastewater, hydroxyapatite, co-precipitation, experimental design, treatment.