

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie de l'environnement

Présentée par

Mme YAHIAOUI Nouara épouse KEBCI

Thème

Elaboration de l'hydroxyapatite et application au traitement des margines par co-précipitation en utilisant la méthodologie des plans d'expériences

Devant le jury composé de:

ELIAS Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Président
MOUSSAOUI Ramdane	Professeur	UMMTO	Rapporteur
KADI Hocine	Professeur	UMMTO	Co-Rapporteur
BENAICHA Mohamed	Professeur	UFA Sétif	Examineur
BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP Alger	Examinatrice
CHEMAT Smain	Directeur de Recherches	CRAPC Alger	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie appliquée et génie chimique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (LCAGC), mes remerciements vont au Directeur Mr le Professeur CHAOUCHI Ahcène pour son accueil.

Je tiens à remercier vivement mon Directeur de thèse Mr le Professeur MOUSSAOUI Ramdane et mon Co-directeur Mr le Professeur KADI Hocine qui ont permis à cette thèse de prendre forme par leur aide, disponibilité et leur inestimable soutien scientifique.

Mon vif remerciement aux membres du jury:

Monsieur Elías Abdelhamid, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, vous me faites l'honneur en acceptant d'être membre de mon jury et d'en être le président.

Monsieur BENAICHA Mohamed, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Setif, je vous remercie d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Madame BELHANECHÉ Naïma, Professeur à l'école Nationale Polytechniques d'Alger, je vous remercie d'avoir accepté de juger mon travail.

Monsieur CHEMAT Smain, Directeur de recherches au Centre de Recherche en Analyses Physico-chimiques d'Alger, merci d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'ai le plaisir de remercier Madame IBOUKOULEF Hamida, Maître de Conférences/A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et Madame SEBAOUI Ouiza, Maître de Recherche/B au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique d'Alger, pour votre aide et votre soutien tout au long de ce parcours.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse.

Merci

A

Tous ceux qui me sont chers

Résumé

L'objectif de cette étude consiste en l'élaboration d'une hydroxyapatite par la méthode de la précipitation en vue de procéder à la réduction des teneurs en composés phénoliques et DCO des margines d'olive par le procédé de la co-précipitation.

Les résultats de l'optimisation du procédé de synthèse par la technique des surfaces de réponse ont montré que l'hydroxyapatite stœchiométrique (avec $\text{Ca/P} = 1,67$) a été obtenue en utilisant un rapport molaire Ca/P de 1.70 en réactifs, une concentration en ions Ca^{2+} de 1.50 M et une durée de réaction de 45h.

L'étude de la co-précipitation des composés phénoliques et la DCO des margines par l'hydroxyapatite synthétisée a été effectuée en appliquant la méthodologie de la recherche expérimentale. Cette démarche nous a permis d'identifier rapidement les facteurs influents sur le procédé ainsi que les éventuelles interactions entre ces derniers. Les meilleures taux de réduction des composés phénoliques (87,30 %) et de la DCO (76,30 %) de la marge ont été obtenues sous les conditions: $\text{pH}=12$, rapport solide / liquide = 10 g/L et une durée de 30 min.

L'extraction des composés phénoliques à partir de l'hydroxyapatite chargée en utilisant l'éther diéthylique comme solvant avec un rapport liquide/solide de 40 mL/g nous a permis de récupérer 25.50 % des polyphénols totaux. La réutilisation de ce matériau après une première régénération par calcination dans le traitement de la marge par le même procédé a permis l'obtention d'un bon pouvoir de réduction des teneurs en DCO et en composés phénoliques de la marge étudiée.

La modélisation de la cinétique de la réaction de co-précipitation par différents modèles mathématiques a montré que le modèle logarithmique est celui qui présente le meilleur ajustement des concentrations prédites par la méthodologie des surfaces de réponses. Ce dernier correspond à la cinétique du premier ordre.

Mots clés : Marge, hydroxyapatite, composés phénoliques, DCO, co-précipitation, extraction, calcination, cinétique, plans d'expériences.

Abstract

The aim of this study was to synthesize hydroxyapatite by precipitation method for reducing the phenolic compounds and COD in olive mill wastewater by the co-precipitation process. Results of the optimization synthesis of hydroxyapatite by the response surface technique showed that the stoichiometric hydroxyapatite (with Ca/P = 1.67) was obtained using reagents Ca/P molar ratio of 1.70, Ca²⁺ concentration of 1.50 M and reaction time of 45 h.

The co-precipitation process of phenolic compounds and COD with synthesized hydroxyapatite was carried out using experimental methodology. This approach allowed us to quickly identify the influencing factors on the process and the interactions between them. The best reductions of phenolic compounds (87, 30%) and COD (76,30%) were obtained at pH 12 with solid/liquid ratio of 10 g/L and reaction time of 30 min.

Phenolic compounds extraction from the charged hydroxyapatite using diethyl ether as solvent with a liquid /solid ratio of 40 mL/g allowed us to recover 25.50% of polyphenols. Reuse of regenerated hydroxyapatite by calcination in olive mill wastewater treatment by the same process allowed for a good reduction of phenolic compounds and COD.

Kinetic modeling of the co-precipitation process by several mathematical models showed that the logarithmic model fits better the predicted concentrations by the response surface methodology. This model corresponds to the kinetic of the first order.

Key words: Olive mill wastewater, hydroxyapatite, phenolic compounds, COD, co-precipitation, extraction, calcination, kinetics and experimental designs.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

PARTIE 1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1. Données sur la margines d'olive

1.1. Margines.....	4
1.2. Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	4
1.3. Caractéristiques microbiologiques des margines.....	6
1.4. Effets des margines sur l'environnement.....	7
1.4.1. Pollution de l'air.....	7
1.4.2. Pollution des cours eaux.....	7
1.4.2.1. Perturbation du réseau public d'assainissement.....	7
1.4.2.2. Saturation des stations de traitement des eaux usées.....	7
1.4.3. Pollution du sol.....	8
1.5. Traitement des margines.....	8
1.5.1. Procédés physiques.....	8
1.5.1.1. Traitements thermiques.....	8
1.5.1.2. Techniques membranaires.....	9
1.5.2. Procédés chimiques.....	9
1.5.2.1. Coagulation- floculation.....	9
1.5.2.2. Adsorption.....	10
1.5.2.3. Oxydation avancée.....	10
1.5.3. Procédés biologiques.....	11
1.5.3.1. Traitement anaérobie.....	11
1.5.3.2. Traitement aérobie.....	11
1.6. Valorisation des margines.....	12

1.6.1. Production des protéines d'organismes unicellulaires et de biogaz.....	12
1.6.2. Epandage et production de compost.....	12
1.6.3. Utilisation des margines en génie civil.....	13

Chapitre 2. Procédé de la co-précipitation par l'hydroxyapatite

2.1. Précipitation et co-précipitation.....	14
2.1.1. Mécanismes de la co-précipitation.....	15
2.1.1.1. Adsorption de surface.....	15
2.1.1.2. Formation de cristaux mixtes.....	15
2.1.1.3. Occlusion.....	16
2.1.1.4. Piégeage mécanique.....	16
2.1.2. Paramètres influençant la co-précipitation.....	16
2.1.2.1. Rayon ionique et atomique.....	16
2.1.2.2. Quantité de la trace dans le milieu.....	16
2.1.2.3. Présence de complexes de l'élément trace.....	17
2.1.2.4. Influence des ions étrangers à la réaction.....	17
2.1.2.5. Effet de la température.....	17
2.1.2.6. Couche limite et double couche électrique.....	17
2.2. Hydroxyapatite.....	17
2.2.1. Propriétés de l'hydroxyapatite.....	18
2.2.1.1. Structure cristalline.....	18
2.2.1.2. Substitutions dans le réseau apatitique.....	19
2.2.1.3. Stabilité thermique et chimique.....	21
2.2.1.4. Surface spécifique et densité théorique.....	21
2.2.2. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite.....	21
2.2.2.1. Réactions en phase aqueuse.....	22
2.2.2.2. Réactions en phase solide.....	22
2.2.2.3. Réactions liquide / solide: la voie des ciments.....	23
2.2.3. Applications de l'hydroxyapatite.....	23
2.2.3.1. Utilisation de l'hydroxyapatite dans la décontamination des eaux.....	24
2.2.3.2. Mécanisme de fixation des molécules organiques par L'hydroxyapatite.....	25

PARTIE 2. EXPERIMENTATION ET RESULTATS

Chapitre 3. Techniques expérimentales

3.1. Matériels.....	26
3.1.1. Hydroxyapatite Synthétique.....	26
3.1.2. Margine.....	26
3.2. Méthodes.....	26
3.2.1. Procédé d'obtention de l'hydroxyapatite.....	26
3.2.1.1. Caractérisation analytique de l'hydroxyapatite synthétisée.....	27
3.2.1.2. Analyse spectroscopique des poudres d'hydroxyapatite.....	28
3.2.2. Traitement de la margine.....	28
3.2.2.1. Caractérisation de la margine.....	28
a. Potentiel d'hydrogène (pH).....	28
b. Conductivité.....	28
c. Densité.....	28
d. Turbidité.....	29
e. Teneur en eau et en matière sèche.....	29
f. Teneur en cendres et en matière volatile.....	29
g. Teneur en matière grasse.....	30
h. Teneur en sucres totaux.....	30
i. Demande chimique en oxygène (DCO).....	30
j. Teneur en composés phénoliques.....	31
3.2.2.2. Traitement de la margine par co-précipitation.....	31
3.2.2.3. Récupération des composés phénoliques à partir de l'hydroxyapatite chargée.....	32
3.2.2.4. Régénération et réutilisation de l'hydroxyapatite.....	32

Chapitre 4. Modélisation et optimisation de la synthèse de l'hydroxyapatite par précipitation en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses

4.1. Matrice et plan d'expérimentation.....	33
4.2. Modèle mathématique.....	35
4.3. Qualité de prédiction.....	36
4.4. Expérimentation.....	37
4.5. Validation du modèle pour la réponse étudiée.....	38
4.5.1. Equation du modèle sans les points tests.....	38
4.5.2. Modèle mathématique affiné (avec points tests).....	39
4.6. Analyse des résidus.....	39
4.7. Analyse de la variance.....	40
4.8. Optimisation.....	40
4.8.1. Etude graphique des courbes d'isoréponses.....	41
4.8.2. Vérification expérimentale.....	42
4.8.2.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
4.8.2.2. Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite (IRTF).....	43
4.8.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	44
4.9. Conclusion.....	45

Chapitre 5. Traitement des margines d'olive par le procédé de co-précipitation Utilisation des plans d'expériences

5.1. Caractérisation physico-chimique de la marge.....	46
5.2. Traitement de la marge par co-précipitation- Utilisation des plans d'expériences.....	48
5.2.1. Criblage de facteurs.....	48
5.2.1.1. Estimation des poids des facteurs.....	50
5.2.2. Etude quantitative des facteurs.....	51
5.2.2.1. Matrice et plan d'expérimentation.....	51
5.2.2.2. Estimation des effets.....	52
5.2.2.3. Détermination des meilleures conditions opératoires.....	54
5.3. Régénération et réutilisation de l'hydroxyapatite.....	58
5.3.1. Récupération des composés phénoliques à partir de l'hydroxyapatite chargée.....	58
5.3.2. Caractérisation de l'HA récupérée après traitement.....	59

5.3.2.1. Caractérisation par MEB.....	61
5.3.2.2. Caractérisation IR.....	62
5.3.3. Utilisation de l'hydroxyapatite calcinée dans le traitement de la marge.....	63
5.4. Conclusion.....	64

Chapitre 6. Modélisation de la cinétique de co-précipitation

6.1. Modélisation du procédé de la co-précipitation.....	65
6.1.1. Matrice et plan d'expériences.....	65
6.1.2. Qualité de prédiction.....	66
6.1.3. Expérimentation.....	67
6.1.4. Validation du modèle pour les deux réponses Y_1 et Y_2	68
6.2. Etude de la cinétique de co-précipitation.....	72
6.3. Modélisation de la cinétique de la co-précipitation.....	73
6.3.1. Critères de comparaison.....	74
6.3.2. Résultats et analyse.....	75
6.4. Conclusion.....	82
Conclusion générale.....	85
Références bibliographiques.....	87
Annexes.....	98

Liste des figures

Figure 1.1. Effets des polyphénols sur la santé humaine	6
Figure 2.1. Schéma illustrant le phénomène de la co-précipitation des ions Sr^{2+} par le BaSO_4	15
Figure 2.2. Maille élémentaire de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	18
Figure 2.3. Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite.....	19
Figure 2.4. Diagramme de diffraction des rayons X d'une hydroxyapatite non calcinée (a) et calcinée (b)	20
Figure 4.1. Isovariance par rotation de la réponse au temps $T= 48$ h	37
Figure 4.2. Distribution des résidus en fonction de la réponse calculée	39
Figure 4.3. Droite d'Henry	39
Figure 4.4. Courbes d'isoréponse du rapport molaire Ca/P de l'hydroxyapatite synthétisée en fonction de la concentration en ion calcium et de la durée de la réaction pour différents rapports Ca/P des réactifs	42
Figure 4.5. Courbes d'isoréponses donnant l'hydroxyapatite de Ca/P = 1.67 en fonction de $[\text{Ca}^{+2}]$ et du temps pour différents rapports molaires Ca/P des réactifs	42
Figure 4.6. Images de la surface de l'hydroxyapatite sous MEB avec deux résolutions (1000X et 500x)	43
Figure 4.7. Spectre IR de l'hydroxyapatite synthétisée.....	44
Figure 4.8. Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite synthétisée	45
Figure 5.1. Représentation graphique des effets des facteurs sur la réduction des composés phénoliques	53
Figure 5.2. Représentation graphique des effets des facteurs sur la réduction de la DCO ...	54
Figure 5.3. Interaction pH-S/L (X_3X_4) pour les polyphénols.....	55
Figure 5.4. Interaction temps - pH (X_1X_3)	55
Figure 5.5. Interaction t - S/L (X_1X_4)	56
Figure 5.6. Interaction pH - S/L (X_3X_4)	56
Figure 5.7. Interaction t – pH - S/L ($X_1X_3X_4$)	57
Figure 5.8. Masse extraite des composés phénoliques en fonction des rapports L/S Etudiés	59
Figure 6.1. Isovariance par rotation dans le plan t, pH pour S/L = 5.5 g/L.....	67
Figure 6.2. Taux en composés phénoliques en fonction du temps à différents pH.....	73
Figure 6.3. Taux de la DCO en fonction du temps à différents pH.....	73

Figure 6.4. Taux en composés phénoliques calculés par le modèle des surfaces de réponses et les autres modèles étudiés en fonction du temps à différents pH	76
Figure 6.5. Taux en DCO calculés par le modèle des surfaces de réponses et les autres modèles étudiés en fonction du temps à différents Ph	77
Figure 6.6. Comparaison des valeurs du taux en composés phénoliques calculés avec le modèle des surfaces de réponses avec celles obtenues avec chaque modèle à différents pH....	78
Figure 6.7. Comparaison des valeurs du taux en DCO calculés avec le modèle des surfaces de réponses avec celles obtenues avec chaque modèle à différents pH	79

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Structure et teneur des monomères phénoliques les plus rencontrés dans les margines	5
Tableau 2.1. Substitutions possibles dans la maille apatitique	19
Tableau 4.1. Domaine expérimental des facteurs étudiés	34
Tableau 4.2. Matrice et plan de Box-Behnken	35
Tableau 4.3. Valeurs du rapport molaire Ca/P	37
Tableau 4.4. Tests statistiques appliqués aux points tests.....	39
Tableau 4.5. Analyse de la variance.....	40
Tableau 5.1. Caractéristiques physico-chimiques de la marge	46
Tableau 5.2. Domaine expérimental des facteurs étudiés dans le criblage	48
Tableau 5.3. Matrice et plan d'expérimentation (criblage).....	49
Tableau 5.4. Valeurs des réponses étudiées Y_1 et Y_2	49
Tableau 5.5. Estimation et statistiques des coefficients pour les polyphénols (criblage)	50
Tableau 5.6. Estimation et statistiques des coefficients pour la DCO (criblage).....	51
Tableau 5.7. Matrice d'expérience en variables codées et réelles (étude quantitative)	52
Tableau 5.8. Résultats expérimentaux des réponses Y_1 et Y_2 (étude quantitative)	64
Tableau 6.1. Matrice composite centrée en variables codées et réelles	65
Tableau 6.2. Résultats expérimentaux des réponses Y_1 et Y_2	67
Tableau 6.3. Estimations des coefficients du modèle sans les points tests pour Y_1	68
Tableau 6.4. Estimations des coefficients du modèle sans les points tests pour Y_2	68
Tableau 6.5. Coefficients de détermination des réponses Y_1 et Y_2	69
Tableau 6.6. Tests statistiques appliqués aux points tests pour Y_1 et Y_2	69
Tableau 6.7. Estimations des coefficients du modèle affiné pour Y_1	70
Tableau 6.8. Estimations des coefficients du modèle affiné pour Y_2	70
Tableau 6.9. Analyse de variance pour la réponse Y_1	71

Tableau 6.10. Analyse de variance pour la réponse Y_2	72
Tableau 6.11. Valeurs des constantes des modèles pour les composés phénoliques.....	75
Tableau 6.12. Valeurs des constantes des modèles pour la DCO	75
Tableau 6.13. Les valeurs de R^2 , χ^2 et CEM pour les composés phénoliques.....	80
Tableau 6.14. Les valeurs de R^2 , χ^2 et CEM pour la DCO.....	80
Tableau 6.15. Domaines de variation des critères de comparaison pour les composés phénoliques	81
Tableau 6.16. Domaines de variation des critères de comparaison pour la DCO.....	81
Tableau 6.17. Constante de vitesse k (min ⁻¹) en fonction du Ph.....	82

Liste des abréviations

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO₅ : Demande biologique en oxygène en 5 jours

EDTA : éthylène diamine tétraacétique

M : mol /L

NTU : unité de turbidité néphalométrique

HA : hydroxyapatite

Ca /P : rapport molaire calcium/ phosphore

S/L : rapport solide/liquide

L/S : rapport liquide/solide

CCP : concentration en composés phénoliques

MEB: microscopie électronique à balayage

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier

DRX : diffraction des rayons X

MS : teneur en matières sèches

TE : teneur en eau

MV : teneur en matières volatiles

TC : teneur en cendres

MO : matières organiques

Poly : plyphénols

DSA : direction des services agricoles

MRE : méthodologie de la recherche expérimentale

MSR : méthodologie des surfaces de réponses

X : variable codée

Y₁ :Concentration résiduelle en composés phénoliques

Y₂ : Concentration résiduelle en DCO

INTRODUCTION GENERALE

L'Algérie, pays faisant partie de la rive méditerranéenne a, selon le Conseil Oléicole Internationale [1] une production d'huile d'olive de l'ordre de 97 milles tonnes durant la campagne 2018/2019, ce qui correspond à 3% de la production mondiale. Il est classé à la 8^{ème} place derrière le Portugal.

Parmi les régions d'Algérie, celles montagneuses de Kabylie sont particulièrement reconnues pour la culture de l'olivier et la production d'huile d'olive [2]. La wilaya de Tizi-Ouzou a une production évaluée à 103074 hectolitres d'huile d'olive durant la saison 2018/2019 [3].

Parallèlement à l'huile d'olive, l'industrie oléicole génère deux déchets, l'un solide (grignon d'olive) et l'autre liquide (margine). Ces sous produits, rejetés dans l'environnement sans aucun traitement préalable posent de sérieux problèmes de pollution. Leur gestion constitue un enjeu important pour la préservation de l'environnement et de la santé humaine.

Les grignons renferment une quantité d'huile résiduelle non négligeable, pouvant être récupérée à l'aide de l'extraction par solvant [4-7]. La toxicité des margines vient du fait que celles-ci sont riches en composés phénoliques et présentent une DCO élevée [8, 9]. Ces deux paramètres font de ce déchet un composé récalcitrant à la dégradation naturelle. Ces eaux de végétation, souvent déversées dans le sol ou les cours d'eau conduisent à une situation désastreuse de la faune et de la flore [10]. Le déversement de cet effluent dans la nature par les producteurs d'huile d'olive est dû à l'absence des méthodes efficaces de traitement, de valorisation et du contrôle rigoureux pollueur-payeur. Le pressage d'une tonne d'olive en utilisant les méthodes de pression modernes produit en moyenne 1,5 tonnes de margines [11]. Pour une production de 30 000 tonnes d'huile d'olive, l'industrie oléicole Algérienne rejette environ 105 000 tonnes de margines [12]. De même, il a été rapporté que le rejet de 1 m³ de margine présente une pollution équivalente à 200 m³ des rejets domestiques [13]. Afin de réduire la pollution engendrée par ces eaux de végétation sur l'environnement, leur traitement s'avère nécessaire. De plus, la récupération des composés phénoliques à partir des eaux de végétation peut constituer une valeur ajoutée au procédé d'extraction d'huile d'olive au vu de leur utilisation comme composés antioxydants dans diverses industries.

Les différents procédés de traitement envisagés par plusieurs chercheurs pour réduire la charge polluante de ces effluents liquides peuvent être physiques, chimiques et / ou biologiques. Selon les contraintes économiques et techniques, ces derniers peuvent présenter des avantages et des inconvénients.

Parmi ces procédés, la co-précipitation qui est le piégeage des composants chimiques étrangers (espèces minérales ou organiques) dans un solide de composition stœchiométrique, attire de plus en plus l'attention des chercheurs chimistes et géochimistes, ceci vu sa facilité de mise en œuvre et la possibilité d'utilisation des matériaux disponibles à faible coût. Ce phénomène intervient souvent dans le traitement chimique des différents effluents liquides riches en métaux lourds et en matières organiques [14-16]. Ce procédé a été aussi adapté pour la décontamination des effluents liquides radioactifs [17,18].

De nos jours, l'utilisation des minéraux moins coûteux, tels que les bentonites, les argiles perméables [19 et 20], les biosorbants [21] et les zéolithes naturelles [20, 22] dans les processus de traitement de divers effluents a montré une réduction intéressante de la pollution. Les travaux portant aussi sur l'utilisation des phosphates de calcium sous forme d'hydroxyapatite (HA) comme matériau fixateur des métaux traces [14] et des matières organiques solubles [16] dans les eaux usées ont donné des résultats satisfaisants. Ces derniers nous ont incité à tester la capacité de l'HA synthétique à réduire le contenu en composés phénoliques et la DCO des margines.

Deux objectifs essentiels sont assignés à cette étude:

- Le premier consiste en l'étude de l'efficacité d'une HA synthétisée au niveau de notre laboratoire en vue de réduire la teneur en composés phénoliques et la DCO de la marge par le procédé de co-précipitation.
- Le deuxième objectif porte sur la récupération des composés phénoliques à partir de l'hydroxyapatite chargée et la réutilisation de ce support après régénération thermique dans le traitement de la marge.

Ce travail de thèse est constitué de deux parties:

La première partie comporte une étude bibliographique scindée en deux chapitres qui sont: données sur la marge d'olive et procédé de la co-précipitation par l'Hydroxyapatite.

La deuxième partie est consacrée à l'expérimentation et à l'interprétation des résultats obtenus. Celle-ci est composée de quatre chapitres:

Le premier chapitre décrit le matériel et les différentes méthodes adaptées lors des procédés expérimentaux.

Dans le deuxième chapitre, sont donnés les résultats interprétés de l'optimisation du procédé de la synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode de la précipitation en utilisant les surfaces de réponses (matrice de Box behenken).

Le troisième chapitre est dédié à la représentation et l'interprétation des résultats du traitement de la margine par le procédé de la co-précipitation avec l'HA synthétisée en utilisant les plans d'expérience.

Dans le quatrième chapitre, nous avons donnés les résultats de la modélisation de la cinétique de la réaction de la co-précipitation en utilisant les résultats obtenus par la méthodologie des surfaces de réponses sans passer par l'expérimentation.

PARTIE 1
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1. Données sur la margine d'olive

***Chapitre 2. Procédé de la co-précipitation par
l'hydroxyapatite***

CHAPITRE 1

DONNEES SUR LA MARGINE D'OLIVE

Le procédé d'extraction de l'huile d'olive est basé essentiellement sur le broyage des olives, le pressage à froid et la centrifugation pour récupérer l'huile. De cette opération, sont issus deux sous produits qui sont peu ou pas valorisés:

- les grignons d'olives formés des pulpes et des noyaux récupérés après le pressage des olives.
- les margines ou effluents liquides récupérées après centrifugation.

Globalement, la trituration d'une tonne d'olive permet l'obtention de 200 Kg d'huile, 300 Kg de grignons et 500 Kg de margines. Les olives contiennent environ 20% d'huile, 30 % de grignons et 50% d'eau de végétation [23]. D'après Vitolo et al. [24], l'ajout de 110 Kg d'eau à 100 Kg d'olives permet d'obtenir plus de 150 Kg de margines.

1.1. Margines

Les margines ou eaux de végétation sont des effluents liquides générés par la fabrication de l'huile. Généralement, 40 à 50 % de ces eaux proviennent du fruit (eau de végétation), le reste est constitué de l'eau ajoutée pendant la trituration. Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux de composition complexe, de couleur brune rougeâtre avec une odeur agréable, qui rappelle celle de l'huile d'olive mais leur goût est amer. Cet effluent relativement riche en matières organiques constitue un facteur de pollution qui crée un problème réel à l'industrie oléicole. En effet, l'évacuation de ces margines sans traitement préalable crée d'importantes nuisances et perturbations au niveau des écosystèmes naturels.

1.2. Caractéristiques physico-chimiques des margines

Les études effectuées sur la composition physico-chimique des margines ont montré que celle-ci est très variable, elle dépend de plusieurs facteurs, à savoir: le procédé d'extraction de l'huile d'olive qui représente le facteur le plus important, la maturité et la variété des olives, les conditions pédoclimatiques, la durée et les conditions de stockage des olives avant la trituration [25].

Les margines présentent un pH acide (4,0 - 5,5), leur salinité exprimée en conductivité électrique est élevée (18 à 50 S/cm²), celle-ci est due aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium [26]. D'après Balice et al. [27], ces effluents ont un pouvoir polluant trop élevé avec une demande biologique en oxygène (DBO) de 100 g/L et une demande chimique en oxygène (DCO) de 200 g/L.

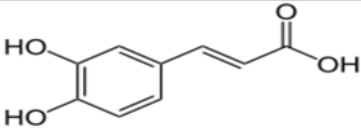
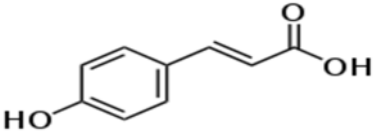
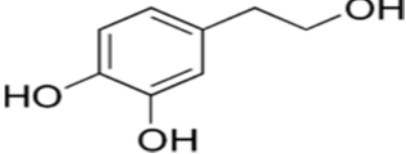
La coloration brun-rougeâtre des margines est fonction de l'état de dégradation des composés phénoliques et des olives dont elles dérivent [28].

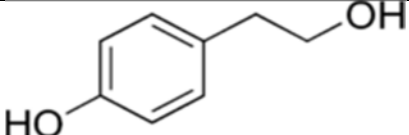
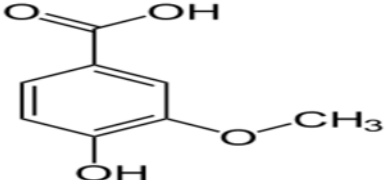
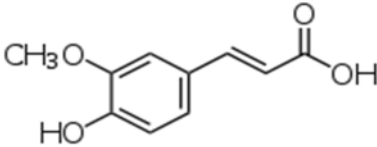
Les composés phénoliques des margines sont nombreux et leur structure est très variable. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction de l'huile. La teneur en composés phénoliques des margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive et de la variété des olives traitées [25]. En général, elle varie entre 3 et 5 g.L⁻¹ [29] et elle peut même atteindre les 16 g.L⁻¹ [30]. Plus de 50 composés phénoliques et plusieurs alcools ont été identifiés dans la margine [31], ces derniers sont classés en deux catégories:

- Les monomères phénoliques: Plusieurs monomères aromatiques ont été identifiés dans les margines par des techniques de chromatographie. Ils sont représentés essentiellement par des acides et des alcools phénoliques (tableau 1.1).
- Les polymères phénoliques: les polyphénols identifiés dans les margines sont essentiellement les anthocyanes [32], les tannins [33] et la lignine [28].

Ces composés phénoliques sont d'une part bénéfiques pour l'être humain, leur rôle est largement démontré dans la protection contre certaines maladies en raison de leurs interactions possibles avec de nombreuses enzymes et de leurs propriétés antioxydantes [34]. La figure 1.1 montre les différents effets des composés phénoliques sur la santé humaine. D'autre part, ces substances phénoliques contenues sont potentiellement toxiques pour la faune et la flore car ils inhibent le développement des microorganismes responsables de l'autoépuration des eaux et la fertilisation des sols [35].

Tableau 1.1. Structure et teneur des monomères phénoliques les plus rencontrés dans les margines [36]

Composé phénolique	Structure	Teneur (mg.L ⁻¹)
Acide caféique		321
Acide p-coumarique		298
Hydroxytyrosol		1433,4

tyrosol		851
Acide vanillique		20
Acide ferrulique		95

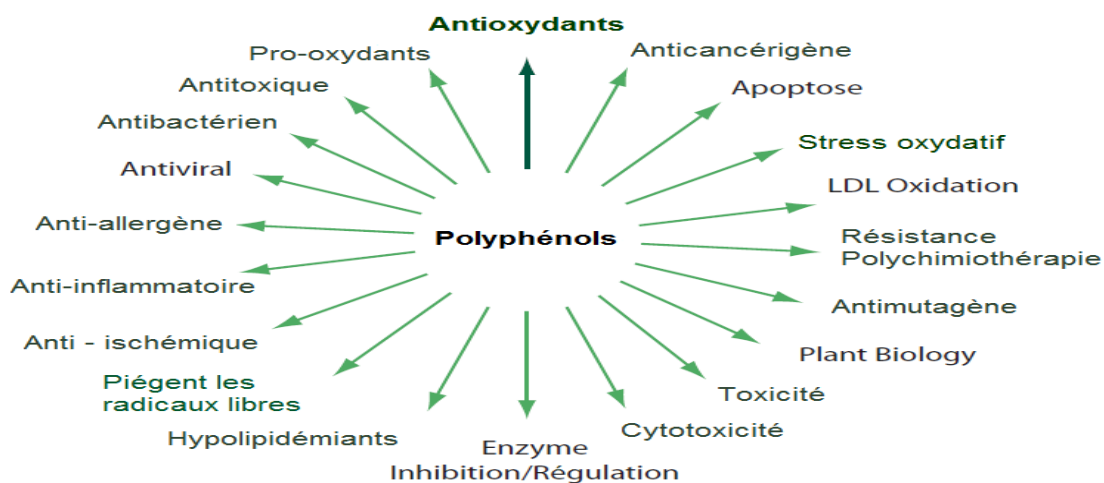


Figure 1.1. Effets des polyphénols sur la santé humaine [37]

1.3. Caractéristiques microbiologiques des margines

Plusieurs études microbiologiques ont montré que seuls quelques microorganismes, essentiellement des levures et des moisissures se développent dans ces effluents. Dans la plupart des cas, il y a absence de microorganismes pathogènes, ce qui ne pose aucun problème du point de vue sanitaire. Le pouvoir antimicrobien des margines est lié essentiellement à l'action exercée par les phénols monomériques et les pigments bruns ou catécholmélanique sur les microorganismes [28]. D'après Ranalli [38], les margines d'olive agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en inhibant également l'activité de celles symbiotiques fixatrices d'azote dans le tube digestif des ruminants par inhibition de leur activité enzymatique.

1.4. Effets des margines sur l'environnement

Le pouvoir polluant des margines est dû à des causes diverses, parmi lesquelles se trouvent l'acidité et les fortes teneurs en matières grasses et organiques. Ce pouvoir polluant peut être évalué en ayant recours aux analyses de la DBO₅ et de la DCO. Ces eaux fortement polluées causent de sérieux dégâts à l'environnement. En Algérie, les margines sont couramment déversées à l'état brut dans le milieu naturel pour atterrir dans les cours d'eau. Leurs différents impacts sur la nature sont:

1.4.1. Pollution de l'air

Cette pollution est généralement engendrée par la décomposition des margines. La teneur élevée en sels de ces eaux de végétation, leur forte charge organique et leur acidité sursaturent les milieux récepteurs et engendrent des conditions d'anaérobiose adéquates au dégagement d'odeur désagréable liée à la formation d'hydrogène sulfureux (H₂S) lors du processus de fermentation.

1.4.2. Pollution des cours eaux

La charge en matières organiques des margines empêche les eaux de s'auto-épurer, ainsi la pollution peut s'étendre sur de très longues distances [39]. Leur teneur en matières grasses provoque la formation d'un film imperméable qui empêche la pénétration de la lumière et de l'oxygène dans les eaux. A ces effets, s'ajoute leur acidité élevée qui est responsable de l'asphyxie de la faune et la flore marine.

1.4.2.1. Perturbation du réseau public d'assainissement

L'acidité, conjuguée au dégagement de H₂S suite à la fermentation des composés organiques, rend les margines extrêmement agressives. En séchant, elles forment des blocs qui obstruent les canalisations. Les polyphénols sont principalement responsables de ce colmatage catalysé par la présence de matières en suspension.

1.4.2.2. Saturation des stations de traitement des eaux usées

L'arrivée d'un flux de margines perturbe fortement le fonctionnement des stations de traitement des eaux. La charge polluante des margines étant bien plus concentrée que celle des eaux usées domestiques, provoquera une surcharge qui saturera la station et fera chuter les rendements d'épuration. De plus, la forte acidité et salinité de ces eaux de végétation ainsi que la présence d'une quantité importante de composés phénoliques perturbent les processus biologiques aérobie ou anaérobies ayant cours dans les stations.

1.4.3. Pollution du sol

L'épandage des margines a pour conséquence la réduction de la qualité des sols. Elles ont pour effets l'augmentation de la salinité ainsi que la diminution du pH de ces derniers [40]. Certaines substances toxiques des margines, telles que les composés phénoliques peuvent inhiber l'activité microbienne et détruire la microflore du sol [41].

1.5. Traitement des margines

Les procédés de traitement envisageables pour l'élimination de la charge polluante des margines peuvent être classés en trois catégories : physiques, chimiques et biologiques. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés. D'après Rannali [42], le choix du système de traitement approprié dépend de plusieurs facteurs, tels que: le mode utilisé pour l'extraction de l'huile, la possibilité de stockage et le rapport entre la charge polluante produite par les huileries et celle dégagée par la population locale.

1.5.1. Procédés physiques

Les procédés physiques de traitement des margines sont des opérations de séparation des matières minérales et organiques solubles et insolubles dans leur phase aqueuse. Pour cela, différents procédés sont utilisés:

1.5.1.1. Traitements thermiques

Parmi les différents traitements thermiques employés, nous avons:

- **Evaporation naturelle**

Ce procédé constitue le mode d'élimination le moins coûteux. Celui-ci consiste à accumuler les margines dans des bassins ayant une profondeur comprise entre 60 à 70 cm, où cet effluent est ensuite séché pendant plusieurs semaines, voir plusieurs mois selon les conditions climatiques. Durant cette période, ces déchets liquides subissent une autoépuration naturelle par une série de processus de fermentation aérobie et anaérobie capable de réduire la DBO de moitié en deux mois. Les agents de dégradation sont surtout des levures qui se trouvent à l'origine dans les olives [43].

- **Evaporation forcée**

Cette technique consiste en l'introduction des panneaux évaporateurs dans les bassins de stockage des margines. Cette méthode nécessite une technologie avancée, mais permet d'améliorer les rendements et surtout de réduire la surface et le volume des installations de traitement [44].

- Incinération

L'incinération est une technique coûteuse complexe et extrêmement énergivore. Elle paraît d'autant moins appropriée lorsque les margines sont composées de plus de 80% d'eau. Elle permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et de brûler ensuite les matières organiques pour les transformer en cendres. Cette technique est intéressante dans le cas où l'énergie nécessaire pour le système d'incinération est obtenue par la combustion du grignon d'olive [45].

1.5.1.2. Techniques membranaires

Ces procédés reposent sur la filtration à travers une membrane qui permet la séparation des substances dissoutes selon la taille et la charge électrique des particules. Parmi ces procédés, nous citons l'ultrafiltration [46], l'osmose et l'osmose inverse [38].

Des essais de traitement des margines ont été réalisés par la technique d'osmose inverse, les résultats obtenus ont montré que celles-ci devenaient limpides et incolores [38]. L'étude effectuée par Ochando-Pulido et al. [47] sur l'optimisation de la purification des margines prétraitées par la même technique, a montré que l'eau récupérée après traitement peut être réutilisée dans l'irrigation ou rejetée directement dans les cours d'eau sans aucun risque. D'après Drouiche et al. [48], 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 margine, une demande énergétique élevée, et un renouvellement permanent des membranes utilisées.

1.5.2. Procédés chimiques

Le traitement chimique des margines a été utilisé en tant que prétraitement ou traitement de finition. Ces techniques se basent généralement sur les phénomènes d'oxydation avancés de coagulation-floculation ou d'adsorption.

1.5.2.1. Coagulation- floculation

C'est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension. Cette technique consiste à traiter les margines avec des produits tensioactifs ou certains coagulants. Elle est souvent utilisée en tant que complément après un traitement biologique, afin d'éliminer les matières en suspension et les polluants résiduels [49].

L'étude du couplage de la chaux ou du sulfate de fer avec des poly-électrolytes cationiques a permis une élimination quantitative de la matière solide en suspension, une réduction de 10 à 40% de la DCO et de 30 à 80% des phénols totaux [50]. L'inconvénient de ce traitement réside dans le fait qu'il offre une solution partielle et nécessite toujours un traitement

secondaire. D'autre part, il produit une grande quantité de déchets (la boue) qui cause d'autres problèmes environnementaux [51].

1.5.2.2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène qui consiste en la fixation des molécules sur la surface d'un solide. L'adsorbant est utilisé pour récupérer des molécules indésirables d'un fluide donné (liquide ou gazeux) dispersées dans un solvant. Le principal adsorbant utilisé pour éliminer les polluants organiques dans les eaux résiduaires est le charbon actif. Mais, son coût de fabrication et celui de sa régénération après saturation constitue un facteur limitant pour son utilisation.

Dans le but de procéder à la recherche des matériaux alternatifs au charbon actif, plusieurs études ont été menées sur l'utilisation des adsorbants organiques et inorganiques de substitution disponibles et moins coûteux pour le traitement des margines. Beccari et al. [52] ont montré que le traitement des margines par adsorption sur les bentonites permet d'obtenir une réduction de la DCO de l'ordre de 61,6% à pH 6,5. D'autres auteurs ont aussi utilisé ce processus d'adsorption sur des argiles de Fès et ils ont obtenu après optimisation du système de traitement un taux d'abattement de la DCO proche de 86% [53].

1.5.2.3. Oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés dans le traitement des margines sont ozonation et procédés électrochimique et Fenton.

L'ozonation consiste en l'utilisation de l'ozone (O_3) comme produit d'oxydation, celui-ci permet la destruction d'un grand nombre de micropolluants et la réduction des mauvaises odeurs. L'élimination de la pollution par ce procédé est très limitée et les réactifs utilisés sont très coûteux. En utilisant ce procédé, Mantzavinos et Kalogerakis [54] ont montré que les taux de réduction de la DCO, même à des conditions plus favorables, ne dépassent guère 20 à 30%.

Plusieurs études ont été menées sur le traitement des margines par les procédés électrochimiques en utilisant différents types d'anodes, telles que: Titane-Tantale-Platine-Iridium (Ti-Ta-Pt-Ir) [55], des électrodes spéciales parallèles d'aluminium [56] et une anode plate parallèle à base du mélange d'oxydes de Titane et Rhuthénium [57].

Le procédé Fenton est l'une des techniques les plus applicables au traitement des effluents quelque soit la nature des contaminants. Cette méthode est économique et est caractérisée par sa simplicité et la possibilité d'utiliser des réacteurs agités. En utilisant ce procédé pour le traitement des margines d'olive et comparé au traitement conventionnel, Iboukhoulé [30] a montré que cette méthode permet d'obtenir de meilleurs taux d'élimination des composés

phénoliques et de la DCO en des temps très courts quand celui-ci est assisté par microondes ou par ultrasons.

1.5.3. Procédés biologiques

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

1.5.3.1. Traitement anaérobie

Le traitement anaérobie des margines a l'avantage de nécessiter peu d'énergie et de produire peu de rejets. Les métabolites produits sont: le gaz carbonique, le méthane et l'eau. Selon Martin et al. [58], la digestion anaérobie permet une réduction de la DCO de l'ordre de 40% à 85%. Cependant, le problème majeur rencontré lors de ce traitement des margines par la majorité des chercheurs est l'inhibition de la digestion par les acides gras à chaînes longues, notamment l'acide oléique. Ce problème pourrait être épargné en diluant les margines et en ajoutant l'urée comme source d'azote [59].

1.5.3.2. Traitement aérobie

Ce mode de traitement est généralement utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines. Le but de ce processus est de réduire la teneur en polyphénols et leur toxicité associée [54].

Plusieurs études ont été réalisées sur le traitement aérobie des margines par des micro-organismes. Hamdi et al. [23] ont étudié le prétraitement des margines par *Aspergillus niger* afin de réduire leur effet inhibiteur vis-à-vis des bactéries méthanogènes. Dans ce cas, les taux d'abattement obtenus sont de 60% pour la DCO et 58 % pour les composés phénoliques. Les margines prétraitées subissent ensuite une digestion anaérobie. D'autres auteurs ayant utilisé des suspensions mixtes de microorganismes ont abouti à des abattements très importants en termes de DCO et des polyphénols [60]. Ces abattements varient en fonction de la performance des souches sélectionnées. L'inconvénient majeur du traitement aérobie est la consommation excessive d'oxygène. En général, le traitement des margines par l'application seule des procédés biologiques a donné des résultats insuffisants [38], à cause de la présence de fortes charges organiques polluantes représentées particulièrement par les composés phénoliques. De ce fait, plusieurs auteurs ont recommandé de les diluer avant leur traitement [25, 61].

1.6. Valorisation des margines

Les margines sont riches en éléments nutritifs minéraux et organiques. Ce fait a amené les chercheurs à mettre au point de nombreux procédés de valorisation et d'exploitation de ces effluents, aussi bien à l'échelle de laboratoire qu'à l'échelle pilote.

1.6.1. Production des protéines d'organismes unicellulaires et de biogaz

L'une des alternatives à la valorisation des eaux résiduelles des industries agro-alimentaires riches en glucides fermentescibles comme les margines est la production de protéines d'organismes unicellulaires. L'intérêt de ce procédé se traduit par une diminution de la DBO₅ de la margine et l'obtention des cellules de levure qui absorbent le colorant brun des margines qui empêche l'épuration parfaite des eaux polluées.

L'application du processus de digestion anaérobie aux margines a permis de transformer par des réactions biochimiques environ 80% des substances organiques en biogaz (65 à 70% de méthane et gaz carbonique). L'énergie du méthane peut-être utilisée sous forme thermique ou convertie en énergie électrique [62].

1.6.2. Epandage et production de compost

L'épandage des margines dans les sols sableux engendre l'accroissement de la teneur de la matière organique de 0,3% à 1%. Grâce à ses effets à la fois liants et hydrophobes, la margine rend le sol pulvérulent plus stable et favorise la création d'un mulch empêchant l'évaporation de l'eau [63].

L'avantage du compost formé à partir des margines est l'absence des métaux lourds et des microorganismes pathogènes [64] avec des concentrations élevées en éléments minéraux nutritifs (phosphore, potassium, azote et en magnésium). Paredes et al. [65] ont montré que l'effet positif sur la fertilité du sol augmente avec l'augmentation de la vitesse d'application du compost-margine. D'autre part, ils ont constaté que la salinité du sol augmente avec l'augmentation des doses de compost (au delà de 60 t/ha).

1.6.3. Utilisation des margines en génie civil

Les méthodes d'épuration des margines sont coûteuses et nécessitent un investissement important au départ. A cet effet, une solution alternative à ce problème qui consiste à remplacer le ciment et la chaux dans la confection des briques a été proposée [66].

La fabrication des briques non cuites en substitution à celles cuites classiques a été essayée en utilisant différents types de liants (ciment, asphalte, paille, margines). En tenant compte du rapport qualité/prix du produit obtenu, les margines constituent le meilleur produit.

CHAPITRE 2

PROCEDE DE CO-PRECIPITATION PAR L'HYDROXYAPATITE

Parmi les nombreuses techniques de traitement des eaux, la précipitation et la co-précipitation demeurent les méthodes les plus utilisées. L'usage des minéraux phosphatés sous leurs formes les plus répandues (les fluoroapatites et les hydroxyapatites) dans les processus de traitement des effluents a montré une réduction intéressante de la pollution. Ces matériaux sont utilisés avec succès comme adsorbants de métaux à l'état de traces [67 et 14] et des matières organiques solubles telles que les colorants textiles [68 et 16].

2.1. Précipitation et co-précipitation

Le procédé de co-précipitation intervenant dans le traitement chimique des effluents liquides est composé de deux processus qui ont lieu de manière simultanée: la formation de la phase solide hôte par précipitation et l'incorporation du polluant dans celle-ci.

- Précipitation

La précipitation correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Celle-ci est caractérisée par deux étapes principales : la naissance des cristaux communément appelée la nucléation et la croissance cristalline. Ces deux phénomènes déterminent la distribution de la taille des cristaux formés. En effet, une nucléation prédominante favorise la formation de fines particules, tandis qu'une croissance cristalline prédominante favorise la formation de grosses particules [69].

- Co-précipitation

Selon Wurenlingen and Villigen [70], la co-précipitation qui est le piégeage des composants chimiques étrangers dans un solide peut être définie de plusieurs manières:

- Elle correspond à un remplacement isomorphe qui inclut l'incorporation des ions étrangers dans les sites du réseau cristallin habituellement occupés par un ion majeur du solide.
- La co-précipitation est une constitution en défauts cristallins qui comprend l'incorporation des ions, des atomes ou des molécules étrangers en dehors des positions du réseau cristallin.
- C'est une constitution non uniforme incluant le piégeage des particules discrètes dans un solide.

D'après Alloway [71], la co-précipitation est aussi définie comme étant la précipitation simultanée de plusieurs espèces chimiques.

La Figure 2.1 illustre comme exemple, le processus de la co-précipitation du strontium (Sr^{+2}) par le sulfate de baryum (BaSO_4). Dans ce cas, le phénomène de la co-précipitation peut être décomposé en deux processus simultanés:

- a- La formation de la phase solide hôte (BaSO_4) par précipitation ;
- b- L'intégration dans celle-ci du composé présent à l'état de traces (Sr^{2+}) dans la solution.

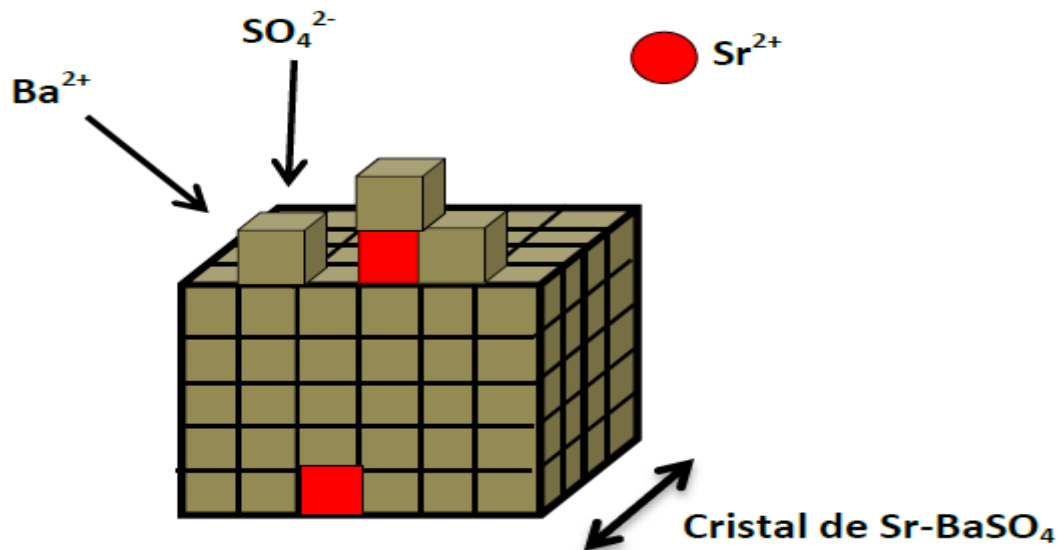


Figure 2.1. Schéma illustrant le phénomène de la co-précipitation des ions Sr^{2+} par le BaSO_4 [18].

2.1.1. Mécanismes de la co-précipitation

Il existe quatre principaux mécanismes de co-précipitation: L'adsorption de surface, la formation de cristaux mixtes, l'occlusion et le piégeage mécanique. L'adsorption et la formation de cristaux mixtes sont des processus d'équilibre, tandis que l'occlusion et le piégeage mécanique résultent des modalités de croissance du cristal [69].

2.1.1.1. Adsorption de surface

L'adsorption de surface est un phénomène qui se produit généralement sur les colloïdes coagulés et les solides cristallins. L'effet global de ce type d'adsorption est la captation d'un composé soluble comme contaminant de surface.

2.1.1.2. Formation de cristaux mixtes

Lors de la formation des cristaux mixtes, un des ions du réseau cristallin d'un solide est remplacé par un ion d'une autre espèce. Pour que cet échange se produise, il faut que les deux ions aient la même charge et que leurs tailles ne diffèrent pas de plus de 5% environ et qu'aussi les deux sels doivent appartenir à la même classe cristalline. Par exemple, le sulfate de baryum formé par l'addition du chlorure de baryum à une solution contenant des ions sulfates, plomb et acétate est fortement contaminé par du sulfate de plomb, malgré la présence d'ions acétates destinés à empêcher la précipitation de sulfate de plomb par masquage. Des

ions plomb remplacent ainsi une partie des ions baryum dans les cristaux de sulfate de baryum.

2.1.1.3. Occlusion

Lorsqu'un cristal croît trop rapidement pendant sa formation, des ions étrangers présents dans la couche des contre ions peuvent être piégés ou occlus à l'intérieur de ce cristal. La quantité de matière retenue par occlusion est la plus élevée dans la partie du cristal qui s'est formée au début de la précipitation, car la vitesse de croissance y était maximale.

2.1.1.4. Piégeage mécanique

Le piégeage mécanique se produit lorsque des cristaux sont très proches les uns des autres pendant leur croissance. Dans ce cas, le rapprochement dû à leur croissance emprisonne une partie de la solution dans des espaces interstitiels. Dans ce cas, les cristaux mixtes peuvent se former aussi bien dans des précipités colloïdaux que dans des précipités cristallins, alors que l'occlusion et le piégeage mécanique se limitent aux précipités cristallins.

2.1.2. Paramètres influençant la co-précipitation

La vitesse de croissance du cristal est déterminante sur le phénomène de la co-précipitation, mais les caractéristiques de la trace (espèce à piéger) et du milieu réactionnel ont également une grande importance. Ces facteurs sont :

2.1.2.1. Rayon ionique et atomique

La taille des atomes et des ions est considérée comme étant paramètre le plus important pour expliquer le phénomène d'isomorphisme. Pour avoir une substitution isomorphe, un écart inférieur à 15% sur la différence de taille relative doit être respecté [69].

2.1.2.2. Quantité de la trace dans le milieu

Wahl et Bonner [72] ont montré que la fraction de la trace coprécipitée est indépendante de la concentration de cette dernière sur une très large gamme, car la composition du précipité reste inchangée par la présence d'une quantité mineure de la matière trace.

2.1.2.3. Présence de complexes de l'élément trace

Lorsque l'élément trace peut être sous forme complexée en solution, l'activité de la trace chute et le coefficient de partition décroît aussi. Cette technique est utilisée pour la préparation des composés ultra-purs [73]. Un réactif est alors ajouté pour complexer spécifiquement la trace seule (l'impureté dans ce cas) ou la trace et l'ion de la phase majoritaire. Mais dans ce cas, le réactif est choisi de telle façon à ce que la stabilité du

complexe formé avec la trace soit plus grande que celle du complexe obtenu avec l'ion de la phase hôte.

2.1.2.4. Influence des ions étrangers à la réaction

Les paramètres à prendre en considération pour évaluer l'influence d'un sel sur la croissance du composé hôte sont en particulier les charges et les tailles du cation et de l'anion formant le sel. Plus la charge de l'ion est importante et sa taille faible, plus l'influence sur la vitesse est forte [74].

2.1.2.5. Effet de la température

L'effet de la température est complexe, car celle-ci agit sur de nombreuses caractéristiques de la phase solide. En effet, elle affecte souvent de manière différente la solubilité des deux phases pures mises en jeu. Ce paramètre a pour conséquence de réduire l'hydratation des ions et peut favoriser la formation de complexes. Cela, peut conduire à des transitions de phases.

2.1.2.6. Couche limite et double couche électrique

Quand le système est limité par la diffusion, il est important de connaître les conditions hydrodynamiques et la distribution de l'élément trace près de la surface du cristal. Melikhov [75] a montré que la mobilité des ions au contact des surfaces chargées est altérée. Par conséquent, les coefficients de diffusion des ions mesurés dans les milieux poreux sont plus faibles au voisinage de ces cristaux. La double couche électrique a également une influence sur le transport des espèces vers la surface des cristaux et ses propriétés, son potentiel zêta a une influence sur la quantité de la trace incorporée.

2.2. Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HA) est une espèce minérale de la famille des phosphates, de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, usuellement écrite sous la forme $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ pour montrer que la maille de la structure cristalline comprend deux molécules de ce composé. Celle-ci représente le membre hydroxylé du groupe apatite. L'ion OH^- peut être remplacé par le fluor, le chlore ou le carbonate. Le rapport molaire Ca/P varie de 1.33 à 1.67, cette valeur est caractéristique d'une hydroxyapatite pure et stœchiométrique.

Les hydroxyapatites de synthèse ont fait l'objet de plusieurs travaux qui ont conduit à des applications biologiques et cliniques. Leur composition chimique est proche de celle du tissu dur des os et des dents et leurs propriétés de biocompatibilité et de bioactivité les rendent utilisables en chirurgie osseuse ou dentaire [76]. Les hydroxyapatites biologiques qui constituent les phases minérales des tissus calcifiés (email dentaire et os) diffèrent des

hydroxyapatites synthétiques en composition, stœchiométrie, cristallinité et en propriétés physiques, chimiques et mécaniques [77].

2.2.1. Propriétés de l'hydroxyapatite

2.2.1.1. Structure cristalline

L'hydroxyapatite cristallise selon un réseau hexagonal, groupe spatial $P6_{3/m}$ où P correspond à une maille primitive, 6_3 est assigné à une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe c suivi d'une translation $\frac{1}{2}$ parallèlement à l'axe c et m est le miroir perpendiculaire à c à $z = \frac{1}{2}$). Les valeurs des paramètres de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite sont: $a = b = 9,432 \text{ \AA}$ et $c = 6,881 \text{ \AA}$ [78].

La maille contient 10Ca^{2+} , $6(\text{PO}_4)^{3-}$ et 2OH^- . Le rapport atomique Ca/P de l'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique est 1,67. Les dix Ca^{2+} sont définis par Ca (I) ou Ca (II) dépendant de leur environnement. Quatre ions calcium occupent la position de Ca (I) en deux couches situées aux niveaux 0 et 1/2 de la maille. Les six ions restants occupent la position de Ca (II) en deux couches, trois sont situés aux niveaux 1/4 et trois autres aux niveaux 3/4. Les six ions tétraédriques $(\text{PO}_4)^{3-}$ se trouvent en deux couches et ils sont situés aux niveaux 1/4 et 3/4 de la maille. Les deux ions OH^- se situent approximativement à la même hauteur que les plans contenant les atomes Ca (II) (1/4 et 3/4). La maille élémentaire de l'hydroxyapatite est représentée par la figure 2.2.

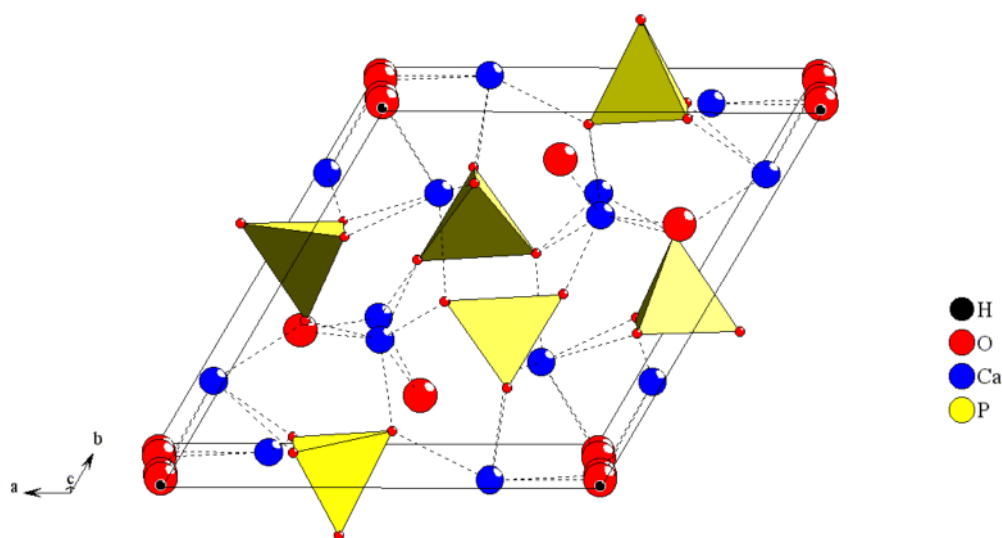


Figure 2.2. Maille élémentaire de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

La structure peut alors se décrire comme un arrangement d'anions $(\text{PO}_4)^{3-}$ stabilisés par des cations Ca^{2+} et les anions (OH^-) sont localisés sur l'axe cristallographique c.

L'existence des tunnels dans leur structure fait que les hydroxyapatites peuvent se comporter comme des échangeurs dans lesquels les différents ions peuvent se substituer.

2.2.1.2. Substitutions dans le réseau apatitique

Les différentes apatites dérivent de l'hydroxyapatite par la substitution totale ou partielle des cations et des anions par d'autres cations ou anions ou des lacunes. Les différentes possibilités de substitutions sont regroupées dans le tableau 2.1.

Ces substitutions induisent une légère variation du diamètre moyen des tunnels et modifient ainsi les propriétés physiques et chimiques des hydroxyapatites.

Tableau 2.1. Substitutions possibles dans la maille apatitique [79]

Ca^{+2}		PO_4^{-3}		OH^-		
Sr^{+2}	Na^+	AsO_4^{-3}	SO_4^{-2}	F^-	CO_3^{-2}	
Pb^{+2}	K^+	VO_4^{-3}	HPO_4^{-3}	Cl^-	S_2^{-2}	O_2
Cd^{+2}	La^{+3}	SiO_4^{-4}	CO_3^{-2}	Br^-	O_2^{-2}	H_2O
Mn^{+2}	Mg^{+2}			I^-	Lacune	
Ba^{+2}	Lacune					

La structure de l'hydroxyapatite est atypique. Celle - ci est montrée respectivement par les spectres infrarouge et DRX (figures 2.3 et 2.4).

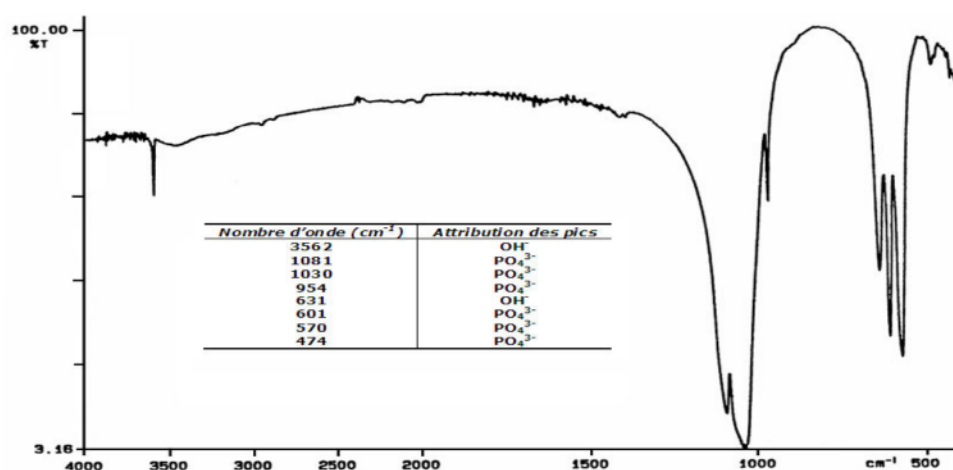


Figure 2.3. Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite [80]

Le spectre d'absorption infrarouge représenté par la figure 2.2 montre la présence de deux pics attribués aux ions OH^- observés à 3562 et 631 cm^{-1} , ces fréquences correspondent aux

mouvements d'élongation O-H. Un groupement de pics caractéristiques des ions PO_4^{3-} observés aux alentours de 474, 570, 601, 954, 1030 et 1081 cm^{-1} sont assignés aux vibrations symétriques et antisymétriques.

Le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une hydroxyapatite est représenté par la figure 2.3.

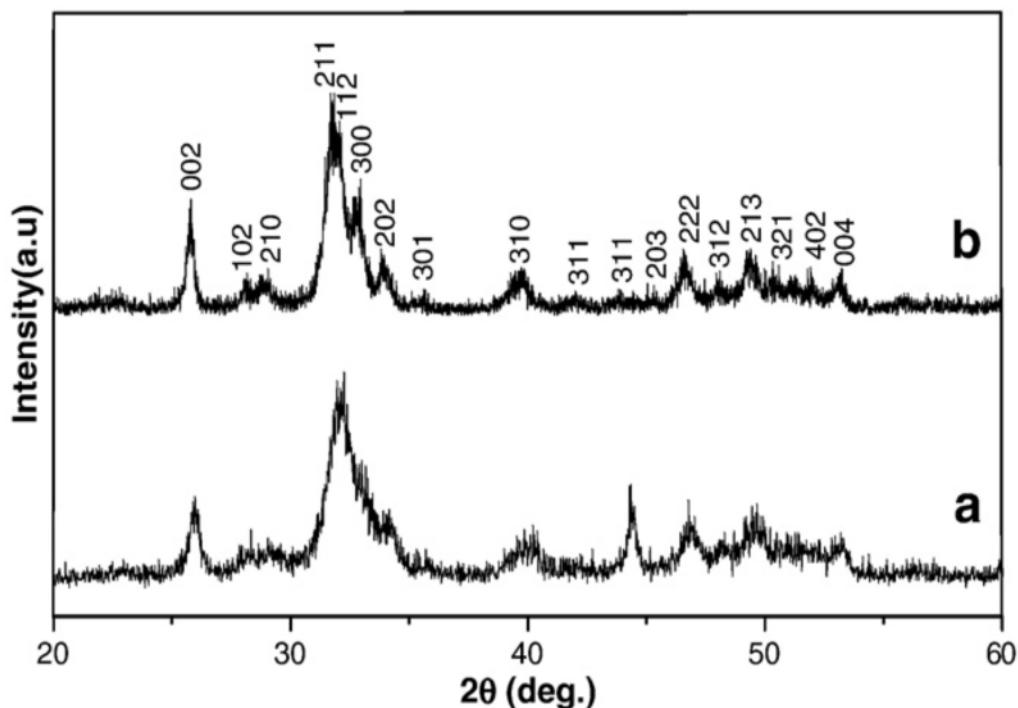


Figure 2.4. Diagramme de diffraction des rayons X d'une hydroxyapatite non calcinée (a) et calcinée (b) [81]

D'après Hadrich [82], les trois principales raies caractéristiques de l'hydroxyapatite se situent, par ordre d'importance, en configuration 2θ pour une radiation $\text{CuK}\alpha_1 = 1,54 \text{ \AA}$ à environ $31,8^\circ$, $32,2^\circ$, $32,9^\circ$. La présence d'autres raies importantes à $25,9^\circ$, $34,1^\circ$ et $28,9^\circ$ a été aussi observée par Iretskaya [83].

2.2.1.3. Stabilité thermique et chimique

L'hydroxyapatite a une structure très stable, raison pour laquelle, elle ne se décompose qu'à des températures très élevées. Ce matériau commence à se transformer à une température supérieure à 1000°C en oxy-hydroxyapatite en perdant de l'eau, ensuite elle se décompose de façon plus complexe au-delà de 1250°C [84]. Un traitement thermique de l'HA à 900°C et 1100°C a montré qu'aucune nouvelle phase n'a été observée lors du chauffage et que les

paramètres de maille diminuent légèrement, cet abaissement est attribué à une perte partielle d'ions OH^- et à une formation de sites vacants [85].

D'après la bibliographie, le produit de solubilité de l'hydroxyapatite est compris entre 10^{-117} et 10^{-115} [86]. Les hydroxyapatites sont totalement solubles à $\text{pH} < 3$, cependant, les teneurs en phosphore et calcium relâchés en solution sont non négligeables, même à des pH variant entre les valeurs 7 et 10 dans le cas des hydroxyapatites calciques [78].

2.2.1.4. Surface spécifique et densité théorique

La surface spécifique de l'apatite naturelle (l'os minéral) est de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, pour les apatites synthétiques celle-ci est de l'ordre de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ et dépend de la méthode de synthèse utilisée [87].

La densité théorique de l'HA est de 3,156 [85]. Oktar [88] a montré que la valeur de la densité des composites de HA - TiO_2 est plus grande à des températures de frittage élevées lors de l'étude portant sur la microstructure et les propriétés mécaniques des composites obtenus à partir de l'email dentaire et le TiO_2 .

2.2.2. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

Que se soit dans le domaine médical ou environnemental, sa reproductibilité, sa biocompatibilité et sa non toxicité confèrent à l'hydroxyapatite l'avantage de répondre aux principaux points du cahier des charges que doit remplir un substitut osseux de synthèse. Pour ces raisons, plusieurs grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des apatites à savoir: la précipitation par voie aqueuse, la réaction solide - solide (voie sèche) et la voie des ciments.

2.2.2.1. Réactions en phase aqueuse

Parmi les techniques les plus couramment utilisées, on peut citer la synthèse par précipitation, celle hydrothermale et le procédé sol - gel.

La synthèse par précipitation en phase aqueuse se fait selon deux procédés différents qui sont la méthode par double décomposition et celle par neutralisation. La méthode par double décomposition [89 et 67] consiste à ajouter de façon contrôlée une solution d'un sel de cation noté Me dans une solution d'un sel d'anion XO_4 , celle par neutralisation consiste à neutraliser une solution de lait de chaux en y ajoutant une solution d'acide phosphorique [90 et 91]. Ces réactions permettent d'obtenir rapidement de fines particules (poudres) d'HA de grande

surface spécifique. Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à chauffer au dessus de 100°C un mélange de réactifs en solution sous une pression suffisamment grande ($>1\text{atm}$) de telle sorte à permettre une élévation de la température tout en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode conduit à l'obtention de poudres d'HA fines, homogènes et bien cristallisées. Cependant, les HA obtenues par ce processus de synthèse ne sont pas toujours stœchiométriques et ont une basse cristallinité dont le degré dépend de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et le temps de vieillissement des solutions ainsi que la nature et la concentration des réactifs mis en jeu [92].

Le procédé sol - gel est basé sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxydes M(OR)_n . Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo, ensuite à un oxyde organique. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères et ensuite des polymères en augmentant ainsi la viscosité. Ces solutions polymériques conduisent à des gels qui permettent une mise en forme aisée des poudres fines [93]. Cette technique est élektive pour la préparation de poudres hautement pures. Cette méthode permet d'obtenir un mélange homogène de phosphore et de calcium et un contrôle strict des paramètres de la maille cristalline [94]. Cependant, l'application de la technique sol-gel est limitée par la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le cout élevé des matières premières.

2.2.2.2. Réactions en phase solide

La synthèse par réaction solide - solide de l'HA consiste à chauffer un mélange réactionnel constitué de divers sels des cations et des anions, dans un rapport Me/XO_4 égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale. Dans le cas d'une réaction solide/gaz, le gaz provient soit de la sublimation d'un sel solide contenu dans le mélange réactionnel (la synthèse peut alors s'effectuer dans une enceinte fermée), soit par un apport extérieur sous forme d'un balayage du gaz réactif.

Le principe de la synthèse de l'HA par mécano chimie consiste en la perturbation par pression des espèces liées en surface pour accroître les réactions thermodynamiques et cinétiques entre les solides. Les réactifs sont mélangés à l'état solide dans un broyeur à boulets à une vitesse de l'ordre de 170 tr/min. L'activation mécano chimie génère des zones locales de hautes températures (450-700°C) et de hautes pressions ($> 1\text{atm}$) et cause des effets de frottements [95].

Comparativement à la préparation par voie humide, la synthèse par voie sèche a le grand avantage d'atteindre une composition stœchiométrique mais, son coût reste élevé à cause des hautes températures et des grandes pressions qu'elle nécessite.

2.2.2.3. Réactions liquide / solide: la voie des ciments

Les ciments phosphocalciques sont des ciments hydrauliques minéraux qui font prise grâce à des réactions acido-basiques entre deux types de phosphates de calcium: ceux à caractère acide et ceux à caractère basique pour donner une hydroxyapatite phosphocalcique en phase unique [96]. D'autres études récentes ont montré la possibilité de combiner ces méthodes su-mentionnées aux nouvelles techniques dites sources alternatives à l'instar des micro-ondes et des ultrasons pour préparer des particules d'HA de composition et/ou de dimension bien contrôlées [97].

2.2.3. Applications de l'hydroxyapatite

Grâce à sa composition chimique qui est proche de celle du tissu osseux et des dents, l'hydroxyapatite est très utilisée dans le domaine de la médecine comme: revêtement des prothèses en titane, en chrome ou cobalt (genoux ou hanches), comblement osseux, revêtement d'implants dentaires et complément nutritionnel pour le traitement de l'ostéoporose [98]. Vu son abondance dans la nature, l'hydroxyapatite constitue l'une des matières premières les plus employées dans la fabrication des engrais (environ 140 Mt par an) [99]. Ce substrat est aussi utilisé de façon plus large comme support biologique (phase stationnaire) dans la chromatographie pour la séparation et la purification des protéines et l'isolation de l'ADN [100].

2.2.3.1. Utilisation de l'HA dans la décontamination des eaux

La propriété de substitution dans son réseau apatitique confère à l'hydroxyapatite la possibilité d'échanger les ions Ca^{2+} avec d'autres cations en solution. Plusieurs études ont été menées dans le but de fixer sur l'hydroxyapatite les ions des métaux lourds, tels que : Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} présents en solution aqueuse [101 et 67] et aussi dans les sols contaminés [102]. Suzuki et al. [103] ont montré que la substitution des ions Ca^{2+} par les ions Pb^{2+} est presque totale et le taux de sorption de Pb^{2+} sur l'hydroxyapatite atteint approximativement 9,5 moles de Pb^{2+} pour une mole d'hydroxyapatite.

Dans le but d'obtenir de nouvelles familles de matériaux utilisables dans la formulation des os artificiels, l'hydroxyapatite a été utilisée dans l'adsorption des macromolécules à intérêt biologique, à savoir les acides aminés, les protéines et les acides carboxyliques. Toutefois, des essais concernant l'adsorption de l'o-phosphoserine, le poly (L-lysine), le poly (L-acide glutamique) et le poly (acrylate de sodium) sur l'hydroxyapatite ont été effectués [104].

Des études récentes ont montré l'utilisation de l'hydroxyapatite pour dépolluer les eaux contenant des molécules organiques telles que les colorants textiles. Des essais de décoloration des eaux usées de l'industrie du textile et de quelques solutions colorées par le bleu de méthylène (indicateur coloré), bleu Maxillon (colorant cationique), rouge du congo et jaune Drimaren (colorants anioniques) ainsi que leurs mélanges en utilisant l'hydroxyapatite naturelle ont montré que l'adsorption du colorant sur cette apatite dépend fortement de la masse, de la granulométrie, du type de traitement, du pH du milieu, de la concentration des solutions à traiter et de la température des eaux colorées [105].

Barka et al. [68] ont évalué l'utilisation de l'hydroxyapatite synthétique mal cristallisée pour l'enlèvement de deux colorants textiles (Marine dispersé 5RN et Jaune Réactif 84). Les résultats obtenus ont montré que cette dernière peut éliminer les deux colorants des solutions aqueuses avec des capacités d'adsorption très grandes. Une décoloration totale de la solution du Marine Dispersé 5RN est observée pour une masse d'hydroxyapatite de concentration 0.5g/l, alors que la solution du jaune réactif 84 se décolore à 86 % pour une teneur d'hydroxyapatite de 1.2 g/L.

L'étude menée par Lemlikchi [106] a montré que l'utilisation d'une HA synthétique permet l'élimination quasi-totale des colorants contenus dans les rejets de l'industrie textile. La régénération de l'HA a été effectuée par simple calcination, tout en gardant son efficacité.

2.2.3.2. Mécanisme de fixation des molécules organiques par L'hydroxyapatite

Pour décrire le mécanisme de rétention des différents composés en solution sur l'HA, des processus tels que l'échange d'ions, la complexation en surface et la dissolution suivie de la précipitation d'une nouvelle phase ont été proposés. Le mécanisme par lequel une molécule organique est fixée par l'hydroxyapatite dépend fortement de la nature de celle-ci et des conditions opératoires, telles que la concentration initiale et le pH. A ce titre, la fixation des colorants par l'HA est expliquée par une interaction forte entre les groupements polaires phénoliques de ces derniers et les ions calcium. Les groupements OH phénoliques sont orientés vers le solide ionique (HA) et la partie hydrophobe (noyau aromatique) est orientée

vers l'extérieur. Les molécules d'eau qui ne forment pas de liaisons avec les parties aromatiques non polaires sont ainsi repoussées [106].

PARTIE 2

EXPERIMENTATION ET RESULTATS

Chapitre 3. Techniques expérimentales

Chapitre 4. Modélisation et optimisation de la synthèse de l'hydroxyapatite par précipitation en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses

Chapitre 5. Traitement des margines d'olive par le procédé de coprécipitation - Utilisation des plans d'expériences

Chapitre 6. Modélisation de la cinétique de co-précipitation

CHAPITRE 3

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude expérimentale de notre travail a été réalisée dans le laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Ce chapitre décrit de façon détaillée le matériel et les méthodes expérimentales utilisés.

3.1. Matériel

Le matériel utilisé est constitué de l'hydroxyapatite synthétique comme matériau fixateur des matières organiques et les margines d'olive comme déchet liquide à traiter.

3.1.1. Hydroxyapatite Synthétique

L'hydroxyapatite employée pour le traitement des margines est synthétisée au niveau de notre laboratoire par la méthode de la précipitation qui sera décrite dans la rubrique méthodes. Ce matériau est une poudre blanche, fine, de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ayant un rapport molaire calcium/phosphore (Ca/P) égal à 1.67.

3.1.2. Margines

Les margines utilisées proviennent de la trituration des olives de la variété "Chemlal" récoltées au cours de la saison oléicole 2015 / 2016. Ces eaux de végétation ont été obtenues auprès d'une huilerie d'olive traditionnelle dotée d'un système discontinu d'extraction par presse, située dans la région de Beni-Douala (20 km environ à l'ouest de Tizi-Ouzou). Les échantillons sont prélevés dans des bocaux en plastique, bien fermés et stockés à l'abri de la lumière jusqu'à utilisation.

3.2. Méthodes

Les différentes méthodes employées pour la synthèse et la caractérisation de l'hydroxyapatite ainsi que celles utilisées pour la préparation, la caractérisation et le traitement des margines d'olive sont les suivantes:

3.2.1. Procédé d'obtention de l'hydroxyapatite

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite citées dans la bibliographie, nous avons opté pour la précipitation [67]. Le carbonate de calcium tétra hydraté $\text{CaCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de marque Sigma- Aldrich et le phosphate monoammonique $\text{NH}_4 \text{H}_2 \text{PO}_4$ fournis par Kanto Chemical sont utilisés respectivement comme réactifs précurseurs de calcium et de phosphore. Le choix de cette méthode est motivé par diverses raisons, à savoir: la facilité du procédé de synthèse, le faible coût et la disponibilité des réactifs.

Le protocole d'obtention de l'hydroxyapatite est décrit comme suit: un volume de 50 ml d'une suspension contenant une quantité bien déterminée de carbonate de calcium est introduit dans un bécher contenant une masse donnée du phosphate monoammonique dissoute

dans le même volume d'eau distillée. La solution obtenue est vigoureusement agitée à température ambiante sous pression atmosphérique pendant un temps bien déterminé. Le mélange est ensuite filtré et le "gâteau" résultant est rincé à l'eau distillée. Le solide collecté est séché à 100°C dans une étuve et est ensuite calciné à 900°C dans un four à moufle pour transformer les particules de CaCO_3 qui n'ont pas été transformées en oxyde de calcium (CaO). Après calcination, la poudre fine obtenue est lavée à l'eau distillée, puis rincée jusqu'à pH neutre et séchée à nouveau à 100°C.

3.2.1.1. Caractérisation analytique de l'hydroxyapatite synthétisée

La caractérisation analytique des poudres d'hydroxyapatite préparées a été effectuée en déterminant le rapport molaire calcium/phosphore (Ca/P).

a- Dosage du calcium

Le dosage du calcium est effectué par complexométrie avec l'éthylène diamine tétraacétique (EDTA) en présence d'ammoniaque [107]. L'excès d'EDTA est dosé par une solution titrée de chlorure de zinc. L'indicateur de virage utilisé est le noir ériochrome.

Une solution d'HA est préparée en faisant dissoudre une masse de 100 mg de ce composé dans 20 mL d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 2M. La solution obtenue est diluée à 250 mL avec de l'eau distillée. Un mélange de 50 mL d'EDTA (0,05M), 10 mL d'ammoniaque concentré et 3 gouttes d'indicateur coloré est ensuite ajouté à la solution précédente. La solution obtenue est titrée avec du chlorure de zinc (ZnCl_2) de concentration 0,5 M jusqu'au virage du bleu au mauve.

b- Dosage du phosphore

Le phosphore est dosé par colorimétrie par la méthode de Briggs [108]. En milieu acide, les ions phosphates libres (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) forment avec les ions molybdates un complexe phosphomolybdique jaune instable. Ce complexe est réduit pour former un complexe phosphomolybdique-molybdeux stable coloré en bleu qui absorbe à une longueur d'onde de 700 nm.

Une solution est préparée en faisant dissoudre 10 mg d'hydroxyapatite dans 100 mL d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 2 M. A 1mL de cette solution, sont ajoutées 1mL du réactif molybdique (molybdate d'ammonium 100g/L + acide sulfurique 9M), 1mL d'hydroquinone (10g/L) et 1mL de sulfite de sodium (200g/L). Le mélange obtenu est laissé au repos pendant une durée de 30 min au bout de laquelle la couleur bleue apparaît. La teneur de la solution en phosphore est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en utilisant des solutions étalons de KH_2PO_4 (Annexe1). La densité optique des solutions préparées est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible contre un blanc à 700 nm.

3.2.1.2. Analyse spectroscopique des poudres d'hydroxyapatite

Des analyses spectroscopiques ont été menées sur les poudres d'hydroxyapatite synthétisées, à savoir: la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse par la diffraction des rayons X (DRX).

3.2.2. Traitement de la margine

Afin d'éliminer les matières en suspension ainsi que la matière grasse, les margines ayant fait l'objet de notre travail ont subi une délipidation partielle par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter suivie d'une centrifugation à 2600 tours/mn pendant 10 mn.

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

3.2.2.1. Caractérisation de la margine

La caractérisation physico-chimique des margines a été effectuée en étudiant les différents paramètres cités ci-dessous:

a- Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH ou potentiel hydrogène permet d'évaluer la concentration des ions H_3O^+ dans une solution aqueuse. Cette grandeur mesure le caractère acide ou basique d'une solution donnée. Le pH des margines a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre de marque HI2210 HANNA.

b- Conductivité

La conductivité électrique est utilisée comme diagnostique de la salinité des solutions. Elle permet la mesure de la concentration en ions de la phase liquide d'un substrat. La conductivité électrique des margines étudiées est mesurée à l'aide d'un conductimètre de type W T W 82362 Weilheim et elle est exprimée en $mS.cm^{-1}$.

c- 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 mesure de la densité de la margine est réalisée à température ambiante, à l'aide d'un pycnomètre dont la capacité est 50 mL. La densité de la margine est donnée par la relation suivante:

$$d = \frac{(Mm - Mv)}{(Me - Mv)} \quad (3.1)$$

Mm : masse du pycnomètre rempli de margines.

Mv : masse du pycnomètre à vide.

Me : masse du pycnomètre rempli d'eau.

d- 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 Turbidimeter TN-100.

e- Teneur en eau et en matières sèches

Les teneurs en eau et en matières sèches sont déterminées selon le protocole suivant:

Dans un bécher de masse M_0 est introduit un volume de 20 mL de margines. Le bécher contenant les margines est pesé (masse M_1) et est ensuite introduit dans une étuve dont la température est fixée à $100 \pm 3^\circ\text{C}$ jusqu'à obtention d'une masse constante notée M .

La teneur en matières sèches (MS) est déterminée par la relation suivante:

$$MS = (M - M_0) \times 1000 / 20 \quad (\text{g/L}) \quad (3.2)$$

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 humidité est déterminée par comme suit:

$$TE = ((M_1 - M) / (M_1 - M_0)) \times 100 \quad (\%) \quad (3.3)$$

TE : teneur en eau

$M_1 - M_0$: masse des margines fraîches.

Les résultats obtenus représentent la moyenne de 3 déterminations.

f- Teneur en cendres et en matières volatiles

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:

$$TC = M_c * 1000 / 20 \quad (\text{g/L}) \quad (3.4)$$

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 matières sèches et celle en cendres issues de la calcination. Elle est exprimée en g.L^{-1} .

$$MV = MS - TC \quad (\text{g/L}) \quad (3.5)$$

g- Teneur en matière grasse

La teneur en matières grasses est déterminée conformément à la méthode décrite par Aissam [35]. A un volume de 100 ml de margines, sont ajoutés respectivement 75 ml de chloroforme et 100 ml de méthanol. Après agitation suivie d'une décantation, le mélange est séparé en deux phases. La phase inférieure constituée de margines et de méthanol est éliminée, alors que la phase supérieure contenant le chloroforme et les lipides solubles subit une distillation dans un rotavapor de type Buchi. Le chloroforme s'évapore et les lipides sont récupérés. Le volume de lipides obtenu est évalué en pourcentage par rapport au volume de margines utilisé (v/v).

h- Teneur en sucres totaux

La méthode utilisée pour déterminer la teneur des margines en sucres totaux est celle décrite par Duboit [109]. Son principe repose sur le fait que les sucres simples, oligosaccharides, polysaccharides et leurs dérivés réagissent avec le phénol et l'acide sulfurique concentré et donnent une coloration jaune-orange.

Dans un tube à essais, sont mélangés 1 mL de margine, 1mL de solution du phénol à 5 % et 5 mL d'acide sulfurique (96 %). Le mélange obtenu est bien agité et est laissé reposer 10mn à température ambiante ensuite, il a été incubé à 30 °C pendant 30 mn dans un bain marie. La coloration jaune orangée apparue est mesurée par spectrophotométrie à 490 nm.

La concentration des sucres totaux est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage d'une solution de glucose à des concentrations allant de 10 à 100 mg. L⁻¹ (Annexe 2).

i- Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité de dioxygène O₂ provenant de la réduction du dichromate de potassium, nécessaire pour oxyder les matières oxydables. Ces dernières étant en très grande majorité des matières organiques biodégradables ou non. La DCO peut être considérée comme une mesure de la totalité des matières organiques contenues dans une eau donnée. La consommation d'oxygène par l'échantillon à analyser provoque un changement de la couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de dichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

La détermination de la DCO des margines étudiées est réalisée à l'aide des tubes DCO jetables avec réactifs intégrés. Le principe de cette méthode consiste à oxyder la matière organique des margines avec une solution étalon de dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique. Le protocole expérimental est le suivant :

Dans les tubes DCO, sont introduits 2 mL de margines à l'aide d'une micropipette. Après une bonne agitation, le contenu des tubes est porté à reflux dans un bloc chauffant à une

température de 150 °C pendant une période de 2 heures. Après refroidissement pendant 30 minutes, la valeur de la DCO est lue à l'aide d'un lecteur DCO selon la gamme choisie pour les tubes contre un blanc préparé dans les mêmes conditions que les échantillons de la margine.

j- Teneur en composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques des margines est réalisé par la méthode colorimétrique de Gutfinger [110] 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. Le protocole expérimental est le suivant:

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 mn de réaction, 1 mL d'une solution saturée de Na_2CO_3 est ajouté au mélange. La solution obtenue est bien agitée et est laissée à l'obscurité pendant 1 h jusqu'à apparition d'une coloration bleue. La densité optique de la solution est mesurée contre l'essai à blanc à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 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 (Annexe 3).

3.2.2.2. Traitement de la margine par co-précipitation

Dans cette étude, l'HA synthétisée est exploitée dans le traitement des margines d'olive, en utilisant le procédé de la co-précipitation.

Pour toutes les expériences de traitement effectuées, l'hydroxyapatite synthétique utilisée est totalement dissoute dans l'acide chlorhydrique de concentration 2M. Celle - ci est introduite sous forme d'une solution dans la margine de manière à avoir les rapports solide / liquide (HA / margine) de 1 et 10 g/L. La suspension est vigoureusement agitée à 100 et 400 tr/min à des températures de 25 et 40 °C. Le pH de la solution est ajusté à 6 et 12 par addition de la potasse (KOH) sous forme de pastilles pour faire co-précipiter l'hydroxyapatite dissoute avec les composés phénoliques et les matières organiques de la margine. Une fois que le pH souhaité est atteint, une masse de $CaCl_2$ de 0.2g est ajoutée au mélange réactionnel selon le besoin. Après la dissolution totale du $CaCl_2$, la solution obtenue est laissée décanter pendant 5 et 30 min, ensuite, filtrée à l'aide d'un papier filtre sous pression atmosphérique.

Le filtrat récupéré est analysé pour déterminer sa teneur résiduelle en composés phénoliques et sa demande chimique en oxygène (DCO). Le précipité récupéré après traitement est séché dans une étuve à 40°C et analysé par MEB, FTIR et DRX.

3.2.2.3. Récupération des composés phénoliques à partir de l'hydroxyapatite chargée

La récupération des composés phénoliques à partir de l'hydroxyapatite chargée, c'est à dire celle récupérée après traitement est effectuée à l'aide de l'extraction liquide/solide dans un ballon à fond plat. A cet effet, le solvant utilisé est l'éther diéthylique. Cette opération est effectuée en utilisant divers rapports liquide/solide (10, 20, 30, 40, 50 et 60 mL/g). Dans chaque cas, le mélange est agité pendant 10 min, puis filtré à l'aide d'un papier filtre. Le filtrat récupéré est distillé à 35°C sous pression atmosphérique. Les composés phénoliques extraits ont été dosés dans la fraction organique par la méthode de Gutfinger [110].

Le taux de récupération des composés phénoliques est déterminé par la relation suivante:

$$P(\%) = \frac{M_e}{M_0} \times 100 \quad (3.6)$$

P: taux de composés phénoliques extrait

M_e : quantité de composés phénoliques extraite

M_0 : quantité de composés phénoliques contenue initialement dans l'hydroxyapatite chargée

3.2.2.4. Régénération et réutilisation de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite récupérée après extraction des composés phénoliques a été calcinée à 800°C dans un four à moufle pendant 4 heures. Après refroidissement, celle-ci a été dissoute dans l'acide HCl (2M) et réutilisée à nouveau dans le traitement de la margine par le même procédé en appliquant les conditions optimales de traitement.

Afin d'évaluer l'efficacité de l'HA calcinée dans le traitement de la margine, deux autres calcinations successives lui sont appliquées et après chaque une d'elles, l'hydroxyapatite récupérée et est réutilisée dans le traitement de la margine de la même manière que précédemment.

Le taux d'élimination des composés phénoliques est déterminé par la relation suivante:

$$P(\%) = \frac{C_0 - C_R}{C_0} \times 100 \quad (3.7)$$

P : pourcentage d'élimination des composés phénoliques

C₀ : concentration initiale en composés phénoliques (avant traitement) (g/L)

C_R : concentration résiduelle en composés phénoliques (après traitement) (g/L)

Le taux de rabattement de la DCO est obtenu en utilisant la relation suivante:

$$P(\%) = \frac{DCO_0 - DCO_R}{DCO_0} \times 100 \quad (3.8)$$

P : pourcentage d'élimination de la DCO

DCO₀ : concentration initiale en DCO (avant traitement) (g/L)

DCO_R : concentration résiduelle en DCO (après traitement) (g/L)

CHAPITRE 4

**MODELISATION ET OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DE L'HYDROXYAPATITE
PAR PRÉCIPITATION EN UTILISANT LA METHODOLOGIE
DES SURFACES DE REPONSES**

L'étude effectuée par Britel et al. (2007) [91] sur la synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode de précipitation, nous a conduits à choisir trois facteurs à optimiser, à savoir le rapport calcium/phosphore des réactifs (R), la concentration en ions actifs $[Ca^{2+}]$ et la durée de la réaction (T). Ces facteurs sont ceux qui ont à priori une influence directe sur la composition du solide final, c'est à dire sur le rapport molaire Ca/P de l'hydroxyapatite.

4.1. Matrice et plan d'expérimentation

Pour élaborer le modèle mathématique donnant le rapport Ca/P dans le produit synthétisé et déterminer les conditions optimales de la synthèse de l'hydroxyapatite (Ca/P= 1.67), nous avons utilisé une matrice de Box-Behnken. Les facteurs étudiés et leur domaine expérimental sont donnés dans le tableau 4.1. Les autres paramètres sont maintenus constants:

- Vitesse d'agitation = 400 tr/min,
- Température = température ambiante = $20 \pm 4^{\circ}C$
- Pression = pression atmosphérique.

Le nombre de facteurs à étudier pour construire le plan de Box-Behnken est $k = 3$. Ce plan ou matrice comportera 15 points expérimentaux, dont 12 situés sur les arrêtes d'un cube et 3 situés au centre. Pour que ce plan puisse répondre au critère de presque orthogonalité, 2 autres points au centre lui seront ajoutés. Ainsi, nous aurons 17 expériences à effectuer. Afin de tester le modèle en des points particuliers du domaine expérimental d'intérêt, 4 points, appelés points test seront ajoutés à ce plan. Au total, le nombre d'expériences à effectuer est 21 (tableau 4.2).

Tableau 4.1. Domaine expérimental des facteurs étudiés

Facteur	Unité	Symbole	Code	Niveaux		
				-1	0	+1
Rapport molaire calcium/phosphore	-	R	X_1	1,6	1,65	1,7
Concentration en ion calcium	Mol/L	$[Ca^{+2}]$	X_2	1	1,5	2
Temps de la réaction	h	T	X_3	24	48	72

La matrice d'expérience de Box-Behnken sous forme de variables codées et réelles permet l'obtention des différentes combinaisons entre les trois facteurs (tableau 4.2.).

Tableau 4.2. Matrice et plan de Box-Behnken

Experience N°	Variables codes			Variables réelles		
	X ₁	X ₂	X ₃	R	[Ca ⁺²]	T
1	-1	-1	0	1.60	1.00	48.00
2	1	-1	0	1.70	1.00	48.00
3	-1	1	0	1.60	2.00	48.00
4	1	1	0	1.70	2.00	48.00
5	-1	0	-1	1.60	1.50	24.00
6	1	0	-1	1.70	1.50	24.00
7	-1	0	1	1.60	1.50	72.00
8	1	0	1	1.70	1.50	72.00
9	0	-1	-1	1.65	1.00	24.00
10	0	1	-1	1.65	2.00	24.00
11	0	-1	1	1.65	1.00	72.00
12	0	1	1	1.65	2.00	72.00
13	0	0	0	1.65	1.50	48.00
14	0	0	0	1.65	1.50	48.00
15	0	0	0	1.65	1.50	48.00
16	0	0	0	1.65	1.50	48.00
17	0	0	0	1.65	1.50	48.00
18	-0.57735	-0.33333	-0.23570	1.62	1.33	42.34
19	0.57735	-0.33333	-0.23570	1.68	1.33	42.34
20	0.00000	0.66667	-0.23570	1.65	1.83	42.34
21	0.00000	0.00000	0.70711	1.65	1.5	65.00

4.2. Modèle mathématique

Le modèle polynomial de second degré décrivant la réponse étudiée est le suivant :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 \quad (4.1)$$

Y : réponse prédite (rapport Ca/P) dans le produit synthétisé

b_0 : terme constant

b_1 , b_2 et b_3 : correspondent respectivement aux coefficients des variables X_1 , X_2 et X_3

b_{11} , b_{22} et b_{33} : représentent respectivement les coefficients des variables carrées X_1^2 , X_2^2 et X_3^2

b_{12} , b_{13} et b_{23} : correspondent respectivement aux coefficients d'interactions entre $X_1 X_2$, $X_1 X_3$ et $X_2 X_3$.

4.3. Qualité de prédiction

On parle de la bonne qualité de prédiction de la réponse sur tout le domaine d'étude si la valeur maximale de la fonction de variance est inférieure à l'unité et si l'isovariance par rotation est assurée.

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 :

$$\text{Var}(Y_B) = d_B \sigma^2 \quad (4.2)$$

Où ;

σ^2 : variance expérimentale de la réponse

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

$$d_B = X_B^t (X_B^t X_B)^{-1} X_B \quad (4.3)$$

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.

Celle-ci est dite de prévision acceptable, si sa valeur maximale $d_{\max}$ est inférieure ou égale à l'unité ($d_{\max} \leq 1$). Comme, dans notre cas, $d_{\max} = 0.74$, nous pouvons donc effectuer nos expériences.

Pour que l'isovariance par rotation soit respectée, il faut que les réponses prédites par le modèle aient une erreur de prévision identique pour des points situés à la même distance du

centre du domaine d'étude. Dans notre cas, cette propriété est assurée, comme le montre la figure 4.1.

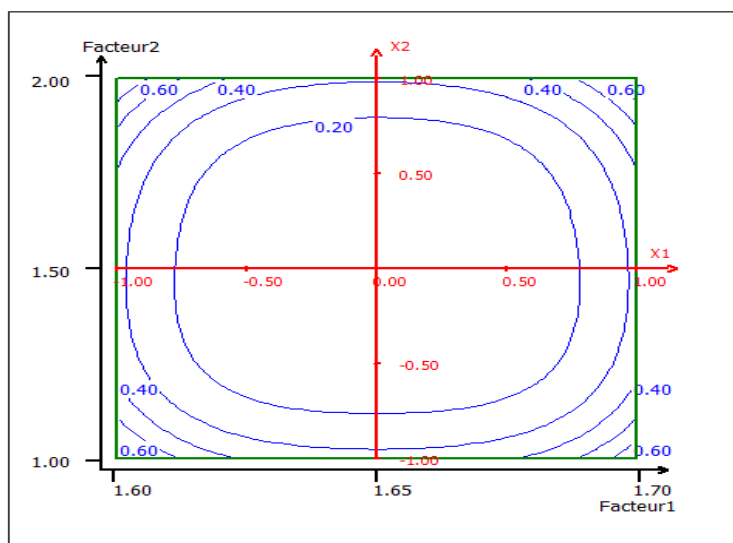


Figure 4.1. Isovariance par rotation de la réponse au temps T= 48h

4.4. Expérimentation

La réponse (Y) étudiée dans l'optimisation de la synthèse de l'hydroxyapatite est le rapport molaire Ca/P de l'hydroxyapatite synthétisée. Ce dernier est l'un des paramètres les plus importants dans la détermination des différentes propriétés physico-chimiques des hydroxyapatites synthétiques.

Les résultats expérimentaux obtenus pour la réponse étudiée (valeurs du rapport molaire Ca/P) sont donnés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3. Valeurs du rapport molaire Ca/P

N° Essais	Rapport Ca/P	N° Essais	Rapport Ca/P
1	1,5980	12	1,6690
2	1,6520	13	1,6410
3	1,6400	14	1,6350
4	1,6730	15	1,6450
5	1,5700	16	1,6390
6	1,5800	17	1,6400
7	1,6000	18	1,6190
8	1,7100	19	1,6450
9	1,5400	20	1,6340
10	1,5610	21	1,6580
11	1,5900		

4.5. Validation du modèle pour la réponse étudiée

L'exploitation des résultats expérimentaux repose essentiellement sur le calcul des coefficients du modèle, leur signification par rapport à l'erreur expérimentale, le calcul des résidus et l'analyse de la variance de la régression. Tous ces calculs statistiques ont été effectués en utilisant le logiciel Nemrodw [111].

4.5.1. Equation du modèle sans les points tests

Les résultats expérimentaux donnés dans le tableau 4.3, sans les points tests, ont été exploités pour calculer les 10 coefficients du modèle en utilisant l'équation matricielle suivante:

$$\hat{a} = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (4.4)$$

$\hat{a}$: vecteur colonnes des effets

Y : vecteur colonnes des réponses

X : matrice de calcul des effets

X^t : matrice transposée de X

$X^t X$: matrice d'information

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

Comme les valeurs des coefficients de détermination R^2 et de détermination ajusté R_a^2 sont respectivement 0.99 et 0.98, l'ajustement est de bonne qualité.

L'équation du modèle exprimée en variables codées est la suivante :

$$\begin{aligned} \text{Ca/P} = & 1.6400 + 0.0259 X_1 + 0.0204 X_2 + 0.0397 X_3 + 0.0129 X_1^2 - 0.0121 X_2^2 \\ & - 0.0379 X_3^2 - 0.0052 X_1 X_2 + 0.0250 X_1 X_3 + 0.0145 X_2 X_3 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Pour tester la validité du modèle postulé sur tout le domaine expérimental choisi, nous avons réalisé quatre expériences (points tests), de sorte à ce qu'ils soient éloignés des points expérimentaux. Les tests statistiques appliqués à la différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la réponse ($Y_{\text{cal}} - Y_{\text{exp}}$) pour ces points (tableau 4.4) montrent que celle-ci se situe dans la gamme des erreurs expérimentales.

Tableau 4.4. Tests statistiques appliqués aux points tests

N°.	Y _{exp.}	Y _{calc.}	différence	texp.	dU	ddI	Ecar- type	Signif %
18	1.6190	1.6133	0.0057	1.446	0.206	4	0.004	22.2
19	1.6450	1.6384	0.0066	1.675	0.206	4	0.004	16.9
20	1.6340	1.6344	-0.0004	-0.111	0.216	4	0.004	91.7
21	1.6580	1.6492	0.0088	2.216	0.222	4	0.004	9.1

4.5.2. Modèle mathématique affiné (avec points tests)

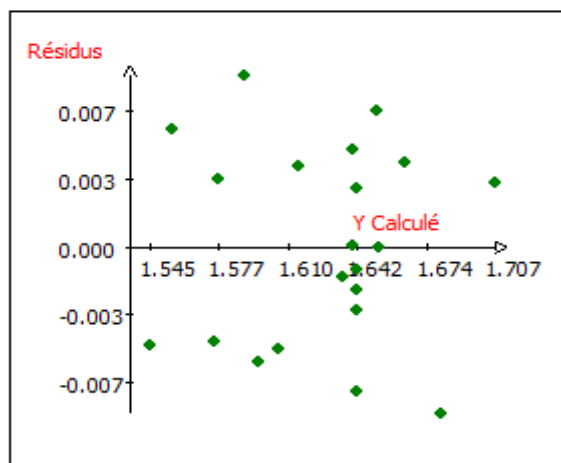
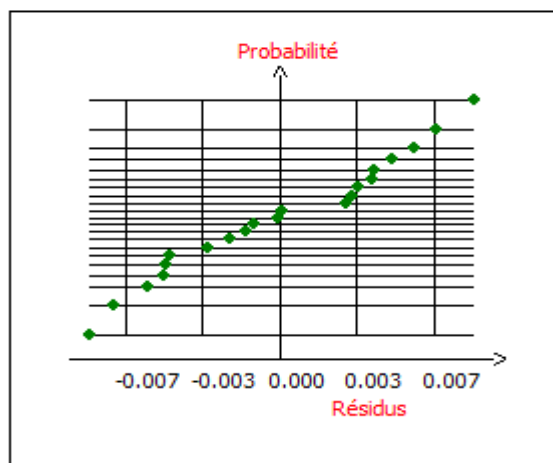
Le modèle mathématique affiné écrit avec les nouveaux coefficients calculés en intégrant les valeurs de la réponse aux points tests est donné par l'équation suivante:

$$Y = 1.6421 + 0.0259 X_1 + 0.0199 X_2 + 0.0401 X_3 + 0.0121 X_1^2 - 0.0135 X_2^2 - 0.0384 X_3^2 - 0.0053 X_1 X_2 + 0.0250 X_1 X_3 + 0.0147 X_2 X_3 \quad (4.6)$$

Les valeurs des coefficients de détermination R^2 et de détermination ajusté R^2_a sont respectivement 0.986 et 0.975.

4.6. Analyse des résidus

La figure 4.2 montre que les résidus sont répartis d'une manière aléatoire, ce qui signifie que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle postulé. Sur la figure 4.3, nous constatons aussi que ces derniers sont bien alignés sur une droite (droite d'Henry), ceci indique que l'hypothèse de normalité est bien respectée.

**Figure 4.2.** Distribution des résidus**Figure 4.3.** Droite d'Henry

4.7. Analyse de variance

Le modèle obtenu peut être validé et être utilisé pour calculer la valeur de la réponse en tout point du domaine expérimental car:

- $R^2 = 0.986$ et $R_a^2 = 0.975$.

- les tests statistiques présentés dans le tableau 4.5 montrent que le modèle peut être validé et que la variation de la réponse n'est pas due à l'erreur expérimentale.

Tableau 4.5. Analyse de la variance

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	3.36679E-0002	9	3.74088E-0003	86.6806	< 0.01 ***
Résidus	4.74728E-0004	11	4.31571E-0005		
Validité	4.22728E-0004	7	6.03897E-0005	4.6454	7.80
Erreur	5.20000E-0005	4	1.30000E-0005		
Total	3.41427E-0002	20			

*** Significatif au niveau de confiance de 99,9%

4.8. Optimisation

Le but de l'optimisation est de répondre à notre objectif, qui est la synthèse d'une hydroxyapatite pure et stœchiométrique de rapport molaire Ca/P égal à 1,67 à partir du carbonate de calcium et du phosphate monoammonique. La démarche consiste à trouver l'ensemble des conditions opératoires qui conduisent à la réponse souhaitée, en se basant sur des contraintes pratiques et économiques.

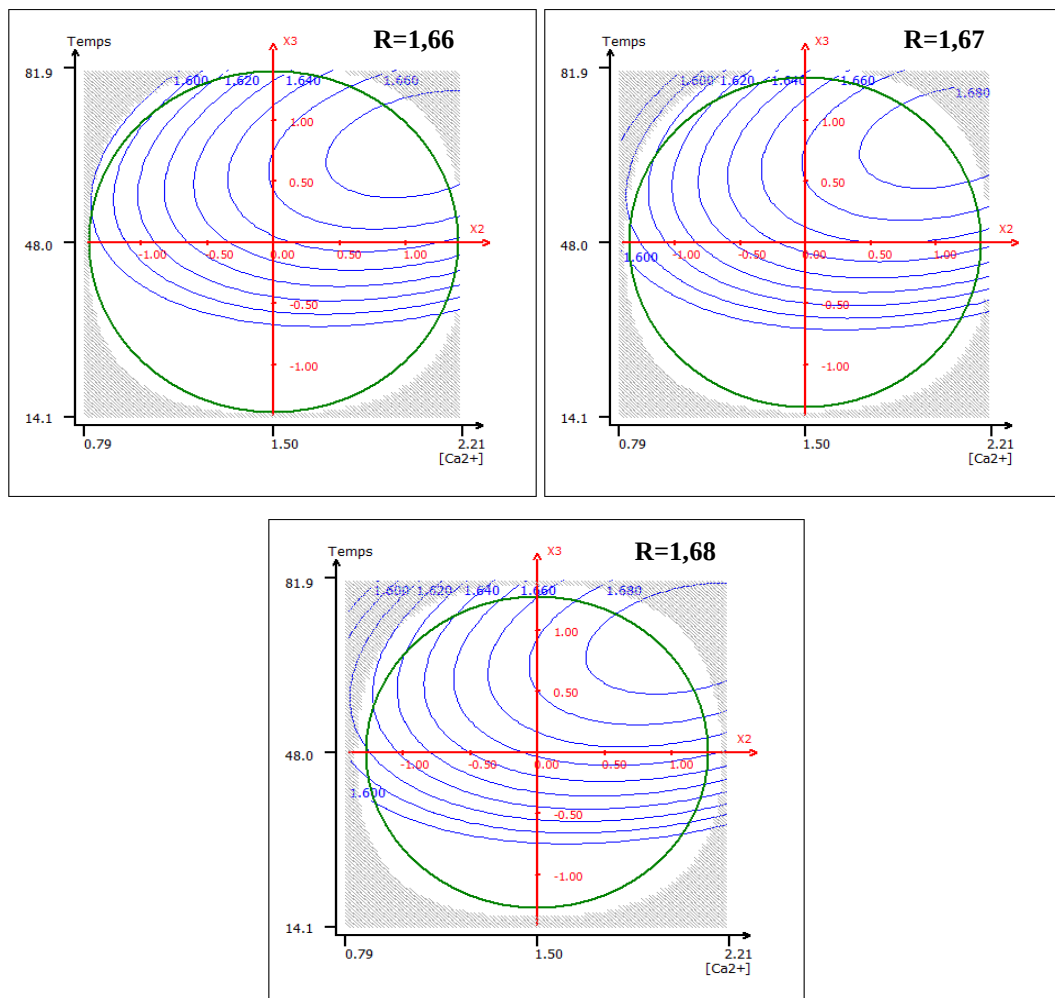
Après la modélisation de la réponse en fonction des trois facteurs étudiés, nous avons tracé les valeurs prédites par le modèle sous forme de courbes d'isoréponse. Les conditions optimales de la synthèse peuvent être déterminées par l'analyse de ces courbes.

4.8.1. Etude graphique des courbes d'isoréponse

Les courbes d'isoréponse du rapport molaire Ca/P de l'hydroxyapatite en fonction de la durée de la réaction et de la concentration en ion calcium pour différents rapports R (1.66 ; 1.67 ; 1.68 ; 1.69 et 1.70) des réactifs sont représentées par la figure 4.4.

Pour obtenir les conditions optimales conduisant à une poudre ayant Ca/P=1.67, nous avons opté pour une méthode graphique. A partir de la figure 4.4, nous avons repris toutes les courbes donnant l'hydroxyapatite pure sur un même schéma (Figure 4.5). Comme les réactifs ne coûtent pas cher, l'objectif est d'aboutir au produit recherché au bout d'un temps le plus court possible. Les conditions optimales de préparation sont donc :

- Le rapport molaire calcium/phosphore des réactif $R = 1.70$ ($X_1 = +1$),
- La concentration en ion calcium $[Ca^{+2}] = 1.50$ M ($X_2 = 0$),
- Temps de la réaction $T = 45$ h ($X_3 = -0.125$).



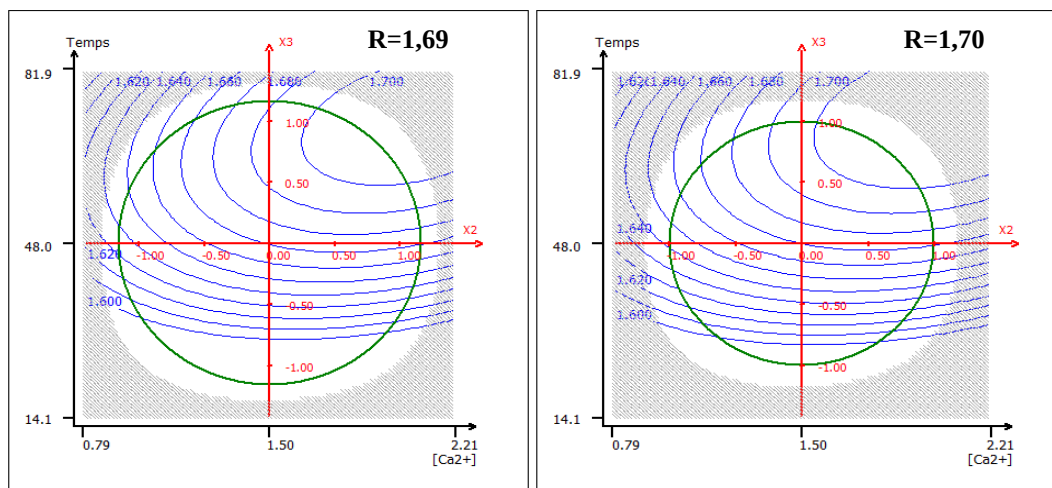


Figure 4.4. Courbes d'isoréponse du rapport molaire Ca/P de l'hydroxyapatite synthétisée en fonction de la concentration en ion calcium et de la durée de la réaction pour différents rapports R des réactifs.

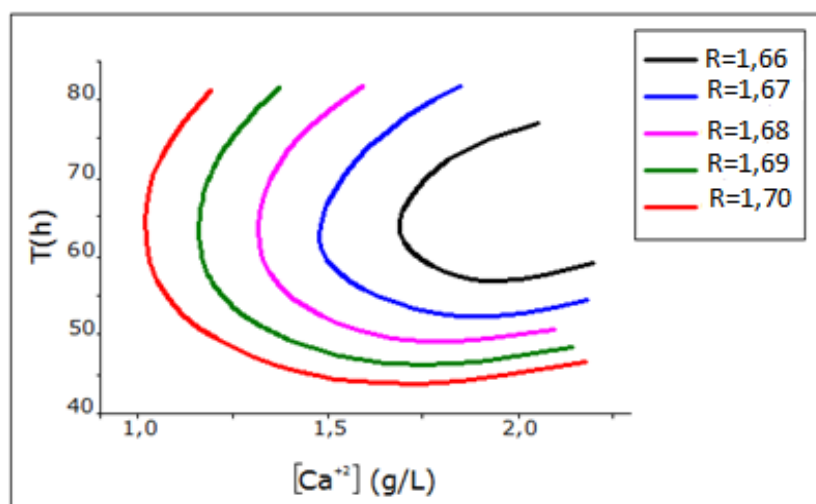


Figure 4.5. Courbes d'isoréponse donnant l'hydroxyapatite (Ca/P=1.67) en fonction de $[Ca^{2+}]$ et du temps pour différents rapports R.

4.8.2. Vérification expérimentale

Pour la vérification expérimentale, nous avons préparé une hydroxyapatite dans les conditions optimales citées ci-dessus. La poudre obtenue est fine, de couleur blanche avec un rapport molaire Ca/P de 1.67. Les analyses spectroscopiques appliquées à cette poudre sont: le MEB, la FTIR et la DRX.

4.8.2.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 4.6 représente deux images d'un échantillon d'hydroxyapatite déterminées par microscopie électronique à balayage avec deux résolutions : 1000x et 500x. Nous remarquons que les particules de la poudre de l'HA ne sont pas agglomérées parfaitement et il y a absence de coalescence entre les grains. Ces derniers ont des formes et des tailles différentes. La largeur et la longueur des grains varient respectivement de 1 à 14 μm et de 4 à 18 μm .

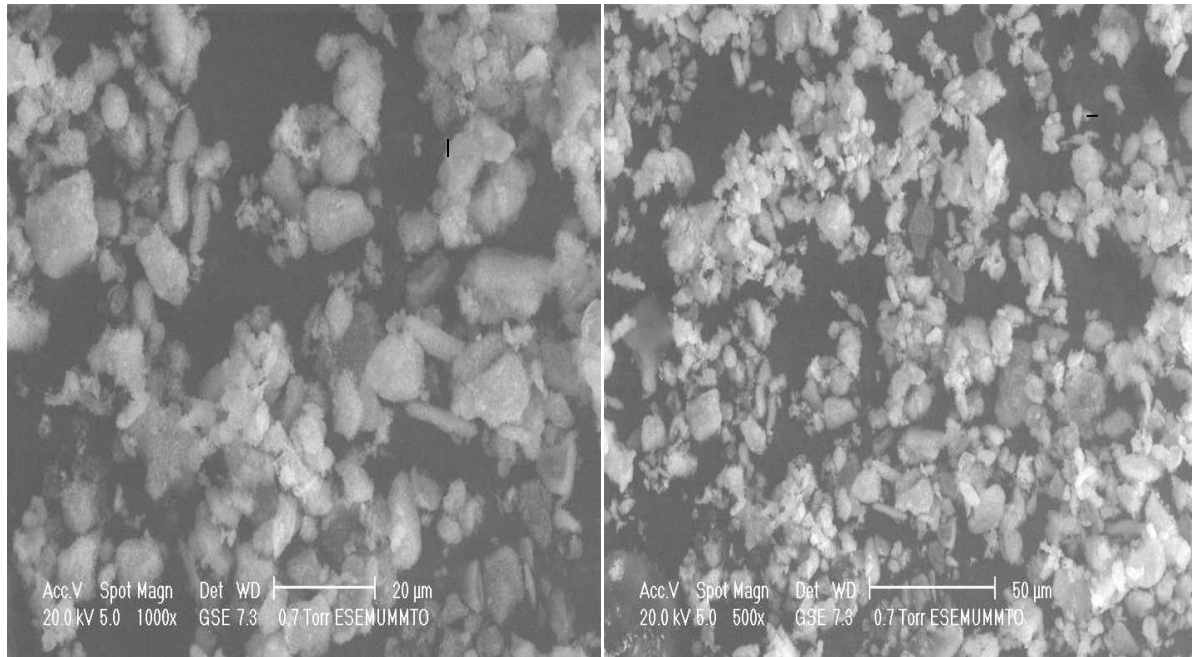


Figure 4.6. Images de la surface de l'hydroxyapatite sous MEB
avec deux résolutions : 1000X et 500x

4.8.2.2. Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite (IRTF)

Le spectre infrarouge de l'hydroxyapatite synthétisée est représenté par la figure 4.7. Sur ce spectre, nous observons les pics d'absorption IR caractéristiques d'une HA synthétique :

- Les bandes d'absorption observées à 3564 et 627 cm^{-1} sont caractéristiques de l'ion hydroxyle OH^-
- Les bandes observées à 1092, 1033, 980, 604, 568 cm^{-1} correspondent à l'ion PO_4^{3-}
- Les bandes situées à 3435 et 1636 cm^{-1} sont assignées aux molécules d'eau adsorbées.
- Les deux pics observés à 1400 et 1453 cm^{-1} sont attribués aux ions CO_3^{2-} qui résultent de l'adsorption du CO_2 atmosphérique à la surface des particules de l'HA [112].

Mandalet al. (2014) [113] ont observé les mêmes groupements fonctionnels dans le cas de l'AH préparée par la méthode mécano-chimique sèche. L'étude IR menée par Manafi et al. [114] sur les poudres d'une HA préparée par la méthode sono-chimique à de basses

températures a montré aussi la présence de groupements fonctionnels similaires à ceux obtenus au cours de notre étude.

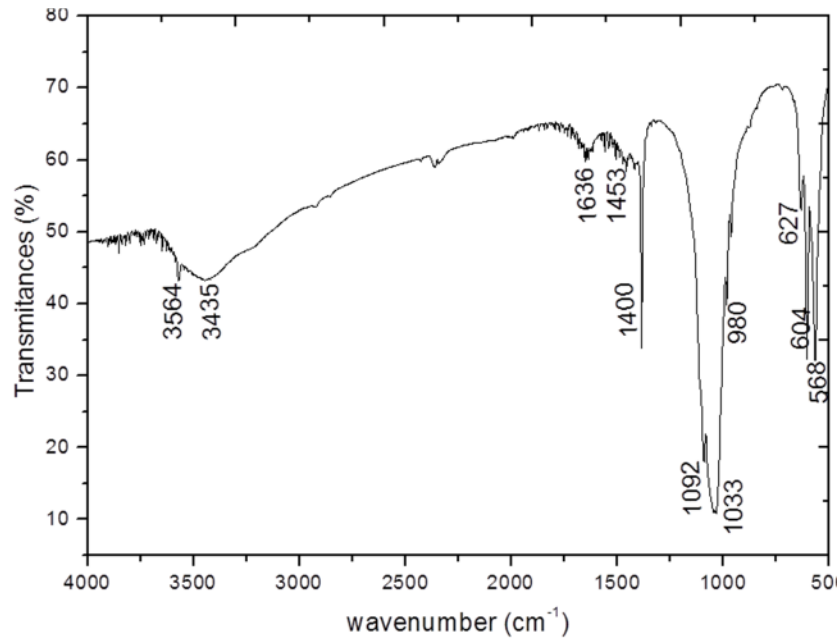


Figure 4.7. Spectre IR de l'hydroxyapatite synthétisée

4.8.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude du diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite préparée dans les conditions optimales de synthèse (Figure 4.8) révèle la présence de toutes les raies de diffraction caractéristiques d'une phase apatitique bien cristallisée (002 – 102 – 211 – 112 – 300 – 202). Sur ce diagramme, nous constatons aussi que l'axe préférentiel de la croissance cristalline est suivant le plan (211), observé pour une valeur de $2\theta = 31^\circ$ qui représente le pic le plus intense. La taille des cristallites vaut 45nm, celle-ci est déterminée en considérant la direction perpendiculaire au pic le plus intense et en utilisant l'équation de Scherrer:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (4.7)$$

D: taille moyenne des cristallites,

λ : longueur d'onde monochromatique,

β : largeur de la raie,

θ : angle de Bragg au sommet de la raie.

En effet, la dimension des cristallites est inférieure à celle enregistrée par la microscopie électronique à balayage. Cette contradiction peut être expliquée par le fait que l'analyse par

MEB donne la taille des particules qui représentent un ensemble de cristallites. Par conséquent, les particules sont plus grossières que les cristallites [115].

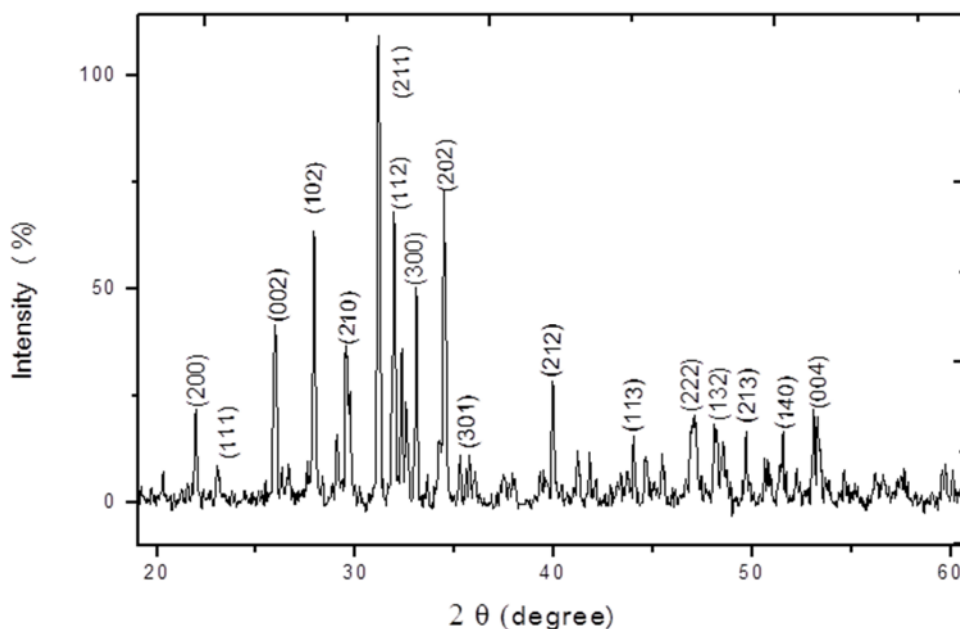


Figure 4.8. Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite synthétisée

4.9. Conclusion

Cette étude a montré la possibilité de synthétiser l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium et du phosphate monoammonique par la méthode de la précipitation à température ambiante et sous pression atmosphérique. Comparée aux autres méthodes, cette voie de synthèse permet l'obtention d'un produit exempt de nitrates qui se transforment en oxydes d'azote pendant la calcination.

La technique des surfaces de réponses a été utilisée avec succès pour optimiser les conditions opératoires de préparation de l'hydroxyapatite par la méthode de précipitation. L'hydroxyapatite pure (avec $\text{Ca/P} = 1.67$) a été obtenue en utilisant un rapport molaire Ca/P de 1.70 en réactifs, une concentration en ions Ca^{2+} de 1.50 M et un temps de réaction de 45h. L'analyse du diagramme de diffraction des rayons X et du spectre d'absorption infrarouge de la poudre de l'hydroxyapatite synthétisée dans les conditions optimales déterminées par la MSR a montré que celle-ci est une hydroxyapatite pure et stœchiométrique de rapport Ca/P égal à 1.67.

CHAPITRE 5

TRAITEMENT DES MARGINES D'OLIVE PAR LE PROCEDE DE CO-PRECIPITATION –UTILISATION DES PLANS D'EXPERIENCES

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier la réduction des composés phénoliques et de la DCO des margines par co-précipitation avec l'hydroxyapatite que nous avons synthétisée. Pour réaliser cette étude, nous avons effectué:

- un criblage pour identifier parmi les facteurs potentiellement influents que nous avons recensés ceux qui le sont réellement. Il a pour but d'alléger les études quantitatives et des surfaces de réponses en réduisant le nombre de paramètres;
- une étude quantitative des facteurs sélectionnés dans l'étape de criblage. Ainsi, nous pourrions déterminer les effets principaux influents et les éventuelles interactions significatives de ces paramètres sur les deux réponses.

Soulignons que tous les calculs et les tests statistiques relatifs aux plans d'expériences ont été effectués à l'aide du logiciel Nemrodw [111].

5.1. Caractérisation de la margine

Les résultats de la caractérisation physico-chimique de la margine utilisée dans notre travail sont donnés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1. Caractéristiques physico-chimiques de la margine étudiée

Paramètre	Valeur
pH	4.17
Conductivité (mS/cm)	10.05
Densité	1.20
Turbidité (NTU)	70.20
Teneur en eau (%)	95.20
Teneur en matière sèche (g/L)	48.84
Teneur en cendre (g/L)	12.80
Teneur en matière volatile (g/L)	36.07
Teneur en sucres totaux (mg/L)	20,00
Teneur en matière grasse (g/L)	2.00
Demande chimique en oxygène (g d'O ₂ /L)	86.00
Teneur en composés phénoliques (g/L)	4.50

Ces résultats montrent que le pH est relativement bas (4.17), c'est à dire que l'effluent est acide. Cette acidité est attribuée à la présence d'acides phénoliques et d'acides gras libres. D'après Hamdi [34], l'acidité de la margine est due en grande partie aux réactions d'auto-oxydation et de polymérisation des alcools phénoliques en acides phénoliques. La valeur du pH des margines étudiées est proche de celles rapportées par Iboukhoulé [30] et Sebaoui [116], lesquelles sont respectivement 4.7 et 4.35.

La conductivité électrique de l'effluent (10.05 mS/cm) montre que ces eaux résiduaire présentent une forte charge saline. Celle-ci serait liée à la richesse naturelle des olives en sels minéraux et particulièrement en chlorures de sodium. Cette valeur est légèrement plus faible que celle obtenue (12,40 mS/cm) par Jarboui et al. [117], mais plus élevée que celles rapportées par Achak et al. [21] et Majbar et al. [118]. Ces dernières valeurs sont respectivement 6.85 mS/cm et 5.42 mS/cm. La différence observée entre nos résultats et ceux obtenus par ces auteurs serait due à des facteurs tels que la variété des olives, la pratique de salage et les conditions pédoclimatiques.

La teneur de la margine en matière sèche est de 48.84 g/L. Cette valeur est inférieure à celle rapportée par quelques chercheurs dans la littérature [119, 120]. Les valeurs de la matière sèches obtenues par ces auteurs sont respectivement 92.40 et 56.75 g/L.

La matière volatile représente 74% de la matière sèche, ceci confirme la nature organique de la margine étudiée.

La teneur en matière grasse résiduelle présente dans la margine dépend du système d'extraction d'huile d'olive utilisé. Le processus traditionnel permet d'obtenir des taux élevés en huile résiduelle dans la margine par rapport au processus moderne employant la centrifugation [121]. La margine étudiée présente un aspect visqueux lié à la présence de la fraction huileuse (2.00 g/L).

La matière organique exprimée en terme de DCO et la teneur en composés phénoliques sont respectivement 86 g/L et 4.5 g/L. Ces valeurs sont proches de celles données par Achack et al. [21] et Iboukhoulé et al. [122]. Les composés phénoliques des margines sont des substances toxiques pour l'écosystème, du fait de leur pouvoir antimicrobien important qui limite toute biodégradation naturelle pouvant entraîner une perturbation plus ou moins importante de ce dernier. Cependant, la récupération de ces composés à partir de la margine attire de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de leur valorisation comme antioxydants naturels dans les industries agroalimentaire, cosmétique et pharmacologique.

5.2. Traitement de la margine par co-précipitation - Utilisation des plans d'expériences

La réduction dans les margines de la teneur en composés phénoliques et de la DCO par le procédé de la co-précipitation peut être influencée par un ensemble de paramètres que nous avons recensés. Ces facteurs sont :

- temps de réaction (min)
- vitesse d'agitation du mélange réactionnel (tr/min)
- pH du mélange réactionnel
- rapport solide/liquide (hydroxyapatite /margines) (g/L)
- température de la réaction (°C)
- masse de CaCl_2 ajoutée au mélange réactionnel (g)

5.2.1. Criblage de facteurs

Le domaine expérimental des facteurs étudiés est donné par le tableau 5.2.

Tableau 5.2. Domaine expérimental des facteurs étudiés (criblage)

Facteurs	Unité	Symbole	Code	Niveau (-)	Niveau (+)
Temps de reaction	Min	t	X_1	5	30
Vitesse d'agitation	Tr/min	V	X_2	100	400
pH	-	pH	X_3	6	12
Rapport HA/margine	g/L	S/L	X_4	1	10
Temperature	°C	T	X_5	25	40
Masse CaCl_2	G	m	X_6	0	0.2

La matrice d'expériences utilisée est celle de Hadamard. Le nombre d'expériences N à réaliser doit être un multiple de 4 et satisfaire la relation $N \geq k + 1$, k étant le nombre de facteurs. Donc elle doit comporter 8 expériences. Dans notre cas, cette matrice initiale (de base) a été construite par permutation circulaire à partir du bas.

Dans le but de déterminer le poids "pur" de chacun des facteurs sans que celui-ci ne soit altéré par une interaction d'ordre 1, une autre matrice de 8 expériences (matrice de repliement) a été ajoutée à la matrice initiale. Cette seconde matrice qui augmente la résolution est obtenue en inversant les signes de la matrice de base. Donc, la matrice globale comprend 16 expériences. Cette matrice globale et le plan d'expérimentation sont donnés par le tableau 5.3.

Tableau 5.3. Matrice et plan d'expérimentation (criblage)

N° exp	Variables codées						Variables réelles					
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	T	V	pH	S/L	T	m
1	1	-1	-1	1	-1	1	30	100	6	10	25	0.2
2	1	1	-1	-1	1	-1	30	400	6	1	40	0
3	1	1	1	-1	-1	1	30	400	12	1	25	0.2
4	-1	1	1	1	-1	-1	5	400	12	10	25	0
5	1	-1	1	1	1	-1	30	100	12	10	40	0
6	-1	1	-1	1	1	1	5	400	6	10	40	0.2
7	-1	-1	1	-1	1	1	5	100	12	1	40	0.2
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	5	100	6	1	25	0
9	-1	1	1	-1	1	-1	5	400	12	1	40	0
10	-1	-1	1	1	-1	1	5	100	12	10	25	0.2
11	-1	-1	-1	1	1	-1	5	100	6	10	40	0
12	1	-1	-1	-1	1	1	30	100	6	1	40	0.2
13	-1	1	-1	-1	-1	1	5	400	6	1	25	0.2
14	1	-1	1	-1	-1	-1	30	100	12	1	25	0
15	1	1	-1	1	-1	-1	30	400	6	10	25	0
16	1	1	1	1	1	1	30	400	12	10	40	0.2

Les valeurs des réponses étudiées (la concentration en composés phénoliques notée Y_1 et la DCO notée Y_2) sont données dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4. Valeurs des réponses étudiées Y_1 et Y_2

N°exp	Y_1	Y_2	N°exp	Y_1	Y_2
1	2.80	44.78	9	2.78	50.00
2	3.56	59.60	10	1.47	28.03
3	2.42	35.31	11	2.53	55.32
4	1.27	26.57	12	3.49	64.96
5	0.71	23.80	13	4.22	76.00
6	3.07	50.72	14	2.01	36.38
7	3.09	51.81	15	2.96	43.76
8	4.03	69.80	16	0.79	18.00

5.2.1.1. Estimation des poids des facteurs

Pour identifier les facteurs influents, il est nécessaire de calculer l'écart-type (σ), le t de Student et le seuil de signification (%) pour chaque coefficient.

$$\sigma(b_j) = \sqrt{\text{Var}(b_j)} \quad (5.1)$$

$$\text{Var}(b_j) = \frac{\text{Var}(Y)}{N} \quad (5.2)$$

$$\text{Var}(Y) = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N (Y_{\text{exp}_i} - Y_{\text{thé}_i})^2 \quad (5.3)$$

$\text{Var}(Y)$: Variance de la réponse Y

Y_{exp_i} : Valeur expérimentale de la réponse

$Y_{\text{thé}_i}$: Valeur calculée de la réponse

$N-p$: Nombre de degrés de liberté (ddl)

N : Nombre d'expériences ($N=16$)

p : Nombre de coefficients ($p=7$)

b_j : coefficients

$$t_{\text{exp}} = \frac{b_j}{\sigma(b_j)} \quad (5.4)$$

Connaissant t_{exp} et le nombre de degrés de liberté (ddl), on détermine le seuil de signification (%) en utilisant la loi de Student. Les résultats obtenus pour les deux réponses étudiées sont représentés par les tableaux 5.5. (composés phénoliques) et 5.6. (DCO).

Tableau 5.5. Estimation et statistiques des coefficients pour les polyphénols (criblage)

Nom	Coefficient (b_j)	F. inflation	Ecart-type	t. exp.	Signif%
b0	2.58		0.07	35.83	< 0.01 ***
b1	-0.23	1.00	0.07	-3.20	1.09 *
b2	0.06	1.00	0.07	0.83	42.62
b3	-0.76	1.00	0.07	-10.56	< 0.01 ***
b4	-0.63	1.00	0.07	-8.75	< 0.01 ***
b5	-0.07	1.00	0.07	-0.97	35.64
b6	0.09	1.00	0.07	1.25	24.28

t_{exp} : valeur expérimentale du rapport de Student.

* : significatif au niveau de confiance 95 %.

**** ***: significatif au niveau de confiance 99.9 %.

Tableau 5.6. Estimation et statistiques des coefficients pour la DCO (criblage)

Nom	Coefficient	F. inflation	Ecart-type	t. exp.	Signif%
b0	45.93		0.74	62.07	< 0.01 ***
b1	-5.10	1.00	0.74	-6.89	< 0.01 ***
b2	-0.93	1.00	0.74	-1.26	24.05
b3	-12.19	1.00	0.74	-16.47	< 0.01 ***
b4	-9.56	1.00	0.74	-12.92	< 0.01 ***
b5	0.85	1.00	0.74	1.15	28.03
b6	0.27	1.00	0.74	0.36	72.36

t_{exp} : valeur expérimentale du rapport de Student.

*******: significatif au niveau de confiance 99.9 %.

Généralement, nous considérons que si le seuil de signification est inférieur à 5 %, l'effet est significatif. Les résultats des tableaux 5.5 et 5.6 montrent que seuls le temps de réaction, le pH et le rapport solide/liquide ont une influence sur les deux réponses.

5.2.2. Etude quantitative des facteurs

L'objectif de cette étude est d'estimer les effets principaux et ceux des interactions entre les facteurs influents (t, pH et S/L). Les conditions opératoires sont bien sûr celles déjà données par le tableau 5.2.

5.2.2.1. Matrice et plan d'expérimentation

Le plan d'expériences choisi pour effectuer cette étude est un plan factoriel 2^k . Comme nous avons 3 facteurs à étudier, le nombre d'expériences à réaliser est de $N = 8$.

Le modèle mathématique postulé pour l'étude quantitative est donné par l'équation suivante:

$$Y_i = c_0 + c_1 X_{1i} + c_3 X_{3i} + c_4 X_{4i} + c_{13} X_{1i} X_{3i} + c_{14} X_{1i} X_{4i} + c_{34} X_{3i} X_{4i} + c_{134} X_{1i} X_{3i} X_{4i} \quad (5.5)$$

X_1 , X_3 and X_4 représentent les variables codées du système ;

c_0 : terme constant du modèle ;

c_1 , c_3 and c_4 : effets principaux des facteurs;

c_{13} , c_{14} and c_{34} : effets d'interaction du 1er ordre (entre deux facteurs) ;

c_{134} : effet d'interaction du second ordre (entre trois facteurs) ;

La matrice et le plan d'expériences sont donnés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7. Matrice d'expériences en variables codées et réelles (étude quantitative)

Expérience N°	<u>Variables codées</u>			<u>variables réelles</u>		
	X ₁	X ₃	X ₄	t	pH	S/L
1	-1	-1	-1	5	6	1
2	1	-1	-1	30	6	1
3	-1	1	-1	5	12	1
4	1	1	-1	30	12	1
5	-1	-1	1	5	6	10
6	1	-1	1	30	6	10
7	-1	1	1	5	12	10
8	1	1	1	30	12	10

Les résultats expérimentaux correspondants aux réponses (Y₁ et Y₂) sont donnés dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8. Résultats expérimentaux des réponses Y₁ et Y₂ (étude quantitative)

N° essai	Y ₁	Y ₂
1	4.02	67.50
2	3.22	59.95
3	2.80	51.70
4	2.18	38.02
5	3.00	50.00
6	2.62	43.50
7	1.31	31.03
8	0.49	20.38

5.2.2.2. Estimation des effets

Pour éviter l'utilisation des outils d'aide à l'interprétation, nous avons travaillé avec une variance expérimentale connue. La détermination de la variance expérimentale a été effectuée en réalisant quatre (k+1) expériences au centre du domaine expérimental (t = 17.5 min, pH = 9 et S/L = 5.5 g / L).

$$\text{Var}(Y_1) = 6.7 \times 10^{-3} \text{ avec ddl} = 3$$

$$\text{Var}(Y_2) = 9.2 \times 10^{-3} \text{ avec ddl} = 3$$

Les représentations graphiques des effets des facteurs sur la réduction des composés phénoliques et la DCO de la margine sont illustrées respectivement par les figures 5.1 et 5.2.

En considérant l'intervalle de confiance des valeurs des coefficients (délimité par les deux lignes verticales en pointillés), nous pouvons confirmer les résultats obtenus dans le criblage. En effets, pour les deux réponses, les effets principaux sont importants pour les trois facteurs étudiés et ils sont tous négatifs. Seul l'effet de l'interaction du premier ordre pH- S/L est significatif dans le cas de la réponse Y_1 . Pour la réponse Y_2 , toutes les interactions du premier ordre (t-pH, t-S/L et pH-S/L) et celle du second ordre t-pH-S/L sont significatives.

Les modèles mathématiques donnant les valeurs des réponses sont les suivants :

$$Y_1 = 2.46 - 0.33X_1 - 0.76X_3 - 0.60X_4 - 0.20X_3X_4 \quad (5.6)$$

$$Y_2 = 45.26 - 4.80X_1 - 9.98X_3 - 9.03X_4 - 1.29X_1X_3 + 0.51X_1X_4 - 0.55X_3X_4 + 0.25X_1X_3X_4 \quad (5.7)$$

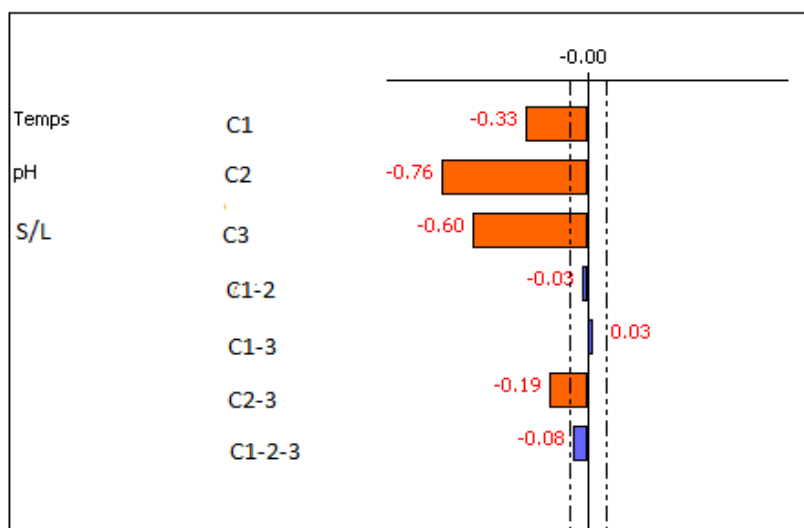


Figure 5.1. Représentation graphique des effets des facteurs sur la réduction des composés phénoliques

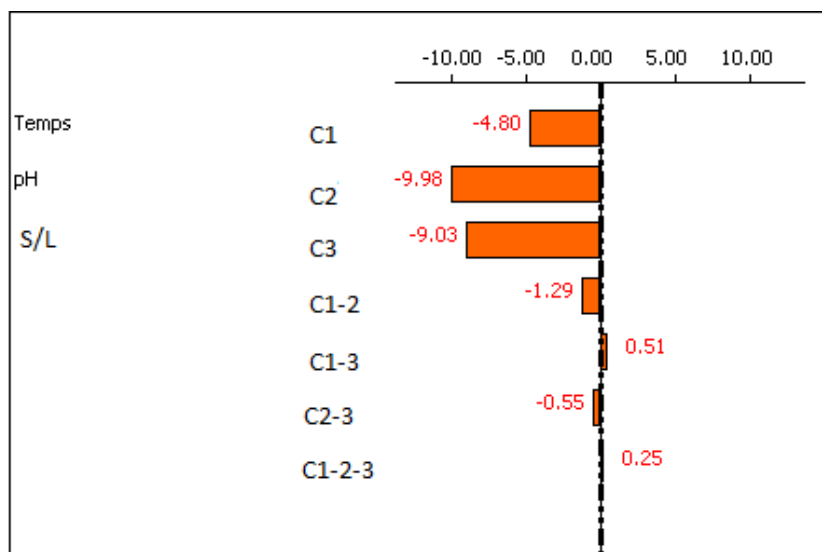


Figure 5.2. Représentation graphique des effets des facteurs
sur la réduction de la DCO

5.2.2.3. Détermination des meilleures conditions opératoires

Pour déterminer les conditions expérimentales minimisant la teneur en composés phénoliques et la DCO dans les margines après traitement, nous devons, pour chaque réponse, étudier l'influence de l'effet :

- principal de tout facteur significatif qui n'intervient dans aucune interaction ;
- de toutes interactions significatives.

a. Composés phénoliques

- Niveau du facteur temps

Le facteur temps (X_1) n'a aucune interaction avec les deux autres facteurs (pH et S/L). Son effet principal est négatif ($c_1 = -0.33$); il doit être fixé à son niveau haut ($t = 30$ min) pour minimiser la réponse.

- Interaction pH - S/L (X_3X_4)

La figure 5.3 montre que quelle que soit la valeur du rapport S/L (X_4), la réduction des composés phénoliques est favorisée quand le pH (X_3) augmente. Cette réduction est plus importante à S/L = 10 ($\Delta\text{CCP} = 1.91$ g/L) que à S/L = 1 ($\Delta\text{CCP} = 1.13$ g/L). La valeur minimale (0.90 g/L) est obtenue à pH = 12 et S/L = 10 g/L.

Les meilleures conditions de travail pour minimiser la teneur en composés phénoliques sont par conséquent:

$t = 30$ min, pH = 12 et S / L = 10.

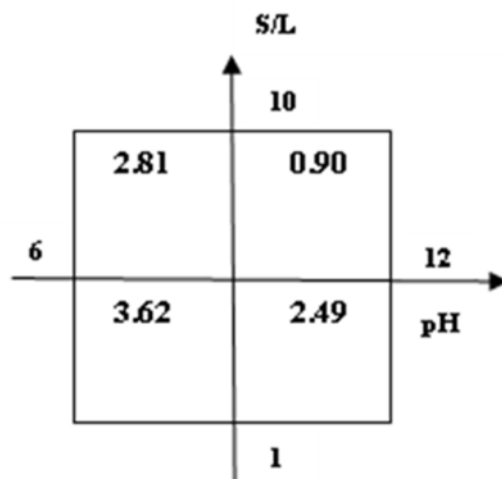


Figure 5.3. Interaction pH-S/L (X_3X_4) pour les composés phénoliques

b- Demande chimique en oxygène (DCO)

Tous les effets d'interaction d'ordre un et d'ordre deux sont significatifs. Donc, il faut étudier toutes interactions pour déterminer les meilleures conditions de traitement.

- Interaction t - pH (X_1X_3)

La figure 5.4 montre qu'à pH = 6, la réduction de la DCO est légèrement influencée par la durée de la réaction ($\Delta DCO = 7.02$ g/L). Par contre, à pH = 12, cette réduction augmente de manière notable avec le temps ($\Delta DCO = 12,17$ g/L). La plus petite valeur de la DCO (29.20 g/L) est obtenue à pH = 12 et à t = 30 min.

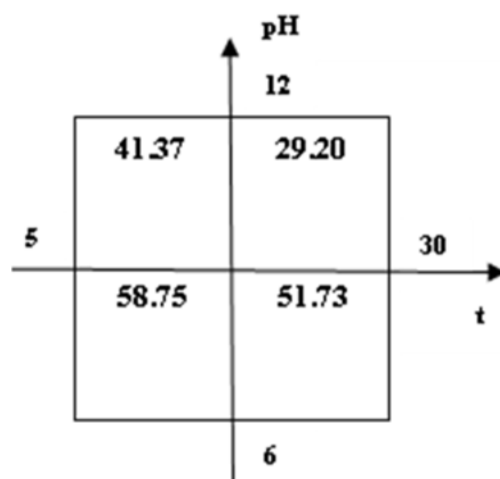


Figure 5.4. Interaction temps-pH (X_1X_3)

- Interaction t - S/L (X_1X_4)

D'après la figure 5.5, pour les deux rapports S/L étudiés (1 et 10 g/L), nous observons une diminution de la DCO de la margine avec le temps de la réaction. Pour le rapport S/L=1, la

variation de la DCO est 10,61 g/L quand le temps passe de 5 à 30 min. Cette variation est de 8,58 g/L lorsque le rapport $S/L=10$. La plus petite valeur de la DCO obtenue (31.94 g/L) correspond à $S/L=10$ g/L et $t=30$ min.

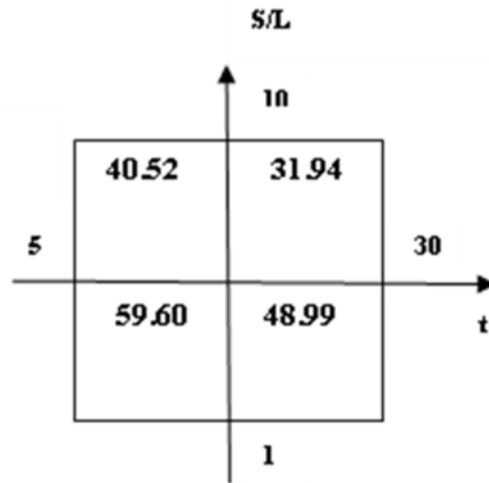


Figure 5.5. Interaction t-S/L (X_1X_4)

- Interaction pH - S/L (X_3X_4)

La figure 5.6 montre que pour les deux rapports S/L étudiés (1 et 10 g/L), la DCO de la margine diminue de manière importante quand le pH augmente. Les variations de la DCO en fonction du pH sont respectivement 18.87 et 21.04 g/L pour $S/L=1$ et $S/L=10$,

La valeur minimale de la DCO (25.71 g/L) est obtenue en travaillant à $pH = 12$ et $S/L = 10$ g/L.

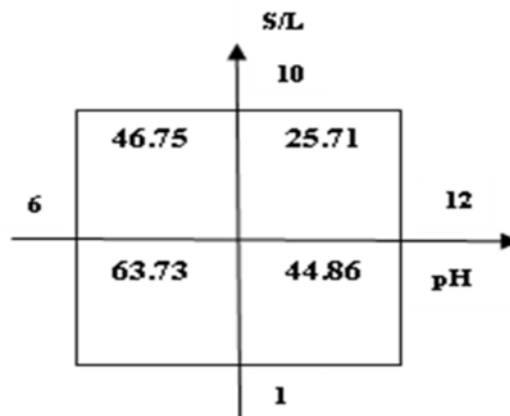


Figure 5.6. Interaction pH-S/L (X_3X_4)

- Interaction t- pH - S/L ($X_1X_3X_4$)

Généralement, les effets d'interaction d'ordre deux sont négligeables. Cependant, quand ils sont significatifs, leurs interprétations passent par deux diagrammes qui sont dans notre cas

donnés par la figure 5.7. En effet, l'analyse de l'interaction t - pH doit être effectuée pour les rapports $S/L = 1 \text{ g/L}$ et $S/L = 10 \text{ g/L}$:

- Dans le cas où $S/L = 1 \text{ g/L}$ (fig 5.7.a), la plus petite valeur de la DCO (38.02 g/L) est obtenue à $t = 30 \text{ min}$ et à $\text{pH} = 12$.
- Pour $S/L = 10 \text{ g/L}$ (fig 5.7.b), la plus petite valeur de la DCO (20.38 g/L) est observée à $t = 30 \text{ min}$ et $\text{pH} = 12$.

Compte tenu de ces résultats, il ressort que les meilleures conditions opératoires de réduction de la DCO de la marge étudiée sont: $t = 30 \text{ min}$, $\text{pH} = 12$ et $S/L = 10 \text{ g/L}$.

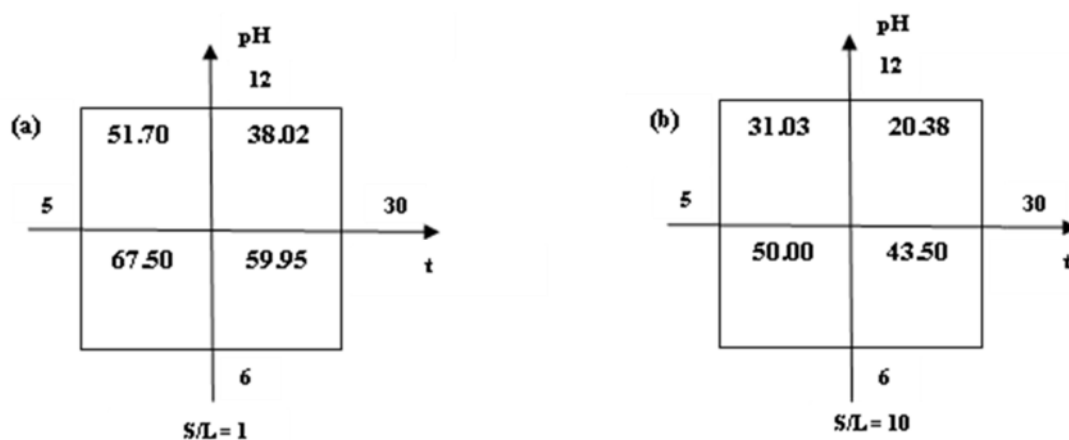


Figure 5.7. Interaction t -pH- S/L ($X_1X_3X_4$)

Les meilleures conditions opératoires minimisant les teneurs en composés phénoliques et en DCO des marges par le procédé de co-précipitation avec l'hydroxyapatite sont: $t = 30 \text{ min}$, $\text{pH} = 12$ et $S/L = 10 \text{ g/L}$. Les teneurs moyennes en composés phénoliques et celles en DCO obtenues en réalisant une expérience répétée cinq fois avec ces conditions optimales sont respectivement $0.57 \pm 0.06 \text{ g/L}$ et $20.36 \pm 0.70 \text{ g/L}$. Ces valeurs sont très proches de celles trouvées par calcul (0.57 g/L pour les composés phénoliques et 20.37 g/L pour la DCO).

Ce processus de co-précipitation utilisant l'hydroxyapatite comme adsorbant a permis d'éliminer 87.30 % de composés phénoliques et 76.30 % de la DCO de la marge. Ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus par plusieurs auteurs [20, 21, 123]. En effet, les meilleurs pourcentages de réduction rapportés par Achak et al. [21] dans le traitement des marges par le procédé de coagulation-floculation en utilisant la chaux sont 75% pour les composés phénoliques et 43% pour la DCO. Les résultats donnés aussi par Santi et al. [20] pour la réduction des composés phénoliques (75 %) et de la DCO (43 %) sont inférieurs à

ceux obtenus dans notre travail; dans ce cas, les margines ont subi un double traitement qui consiste en l'adsorption utilisant comme matériau adsorbant une zéolite suivie d'un second traitement avec la même zéolite régénérée par la technique LTA. D'autre part, le pourcentage de réduction de la DCO enregistré dans notre étude est supérieur à celui reporté par Duarte et al. [123] qui est de 35%; cet auteur a utilisé le composite silice-alginate comme matériau adsorbant pour le traitement de la margine.

5.3. Régénération et réutilisation de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite récupérée après le processus de co-précipitation est chargée en matières organiques dont les composés phénoliques. Cette hydroxyapatite chargée constitue un autre déchet qu'il faudrait traiter ou valoriser.

La démarche consiste d'abord en la récupération des composés phénoliques qui pourront servir d'antioxydants, suivie de la destruction de la charge polluante par calcination et régénération de l'apatite pour être à nouveau réutilisée dans le traitement de la margine.

5.3.1. Récupération des composés phénoliques à partir de l'hydroxyapatite chargée

La figure 5.8 illustre l'évolution de la quantité des composés phénoliques extraite à partir de l'hydroxyapatite chargée en utilisant l'éther diéthylique comme solvant en fonction des rapports liquide/solide étudiés. Les résultats obtenus montrent que la masse en composés phénoliques extraite augmente de manière notable avec le rapport L/S. Le maximum (51.5 mg) est obtenu avec $L/S = 40 \text{ mL/g}$.

Le pourcentage de récupération en composés phénoliques obtenu en utilisant un rapport L/S de 40 mL/g, est de $25,50 \pm 1,50 \%$. Cette teneur est faible par rapport à celle retenue par l'HA pendant le processus de la co-précipitation.

Pour expliquer ce résultat, nous proposons que la co-précipitation de l'hydroxyapatite avec les composés phénoliques de la margine entraîne une interaction entre les groupements hydroxyles des composés phénoliques et les ions calcium de l'hydroxyapatite pour former des complexes calcium-polyphénols comme espèces intermédiaires. Ce même mécanisme a été aussi proposé par Lemlikchi [124] lors de l'étude de la fixation des colorants organiques par co-précipitation en utilisant l'hydroxyapatite comme matériau fixateur. Sebei et al. [125] ont aussi suggéré la dégradation du catéchol en d'autres espèces intermédiaires par réaction chimique avec les ions de l'hydroxyapatite lors de son élimination de la solution aqueuse en utilisant l'hydroxyapatite comme adsorbant.

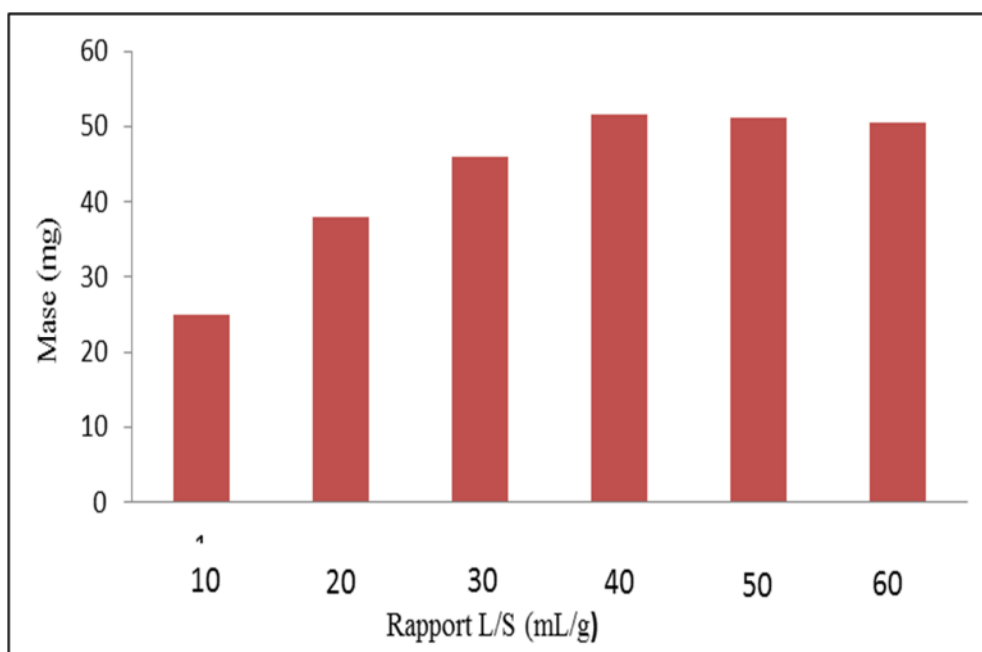


Figure 5.8. Masse extraite des composés phénoliques
en fonction des rapports L/S étudiés

5.3.2. Caractérisation de l'HA récupérée après traitement

L'hydroxyapatite récupérée après extraction des composés phénoliques a été calcinée à 800°C pendant 1 heure. Celle-ci a été caractérisée par la MEB, l'IR et la DRX avant d'être réutilisée dans le traitement de la marge par le procédé de co-précipitation en utilisant les conditions optimales.

5.3.2.1. Caractérisation par MEB

Les images obtenues par l'analyse MEB des trois poudres de l'hydroxyapatite (fraîche (a), chargée (b) et calcinée (c)) enregistrées à 20 μm sont illustrées par la figure 5.9.

L'analyse visuelle de ces clichés montre que la morphologie de l'hydroxyapatite fraîche est totalement différente de celle de l'HA chargée et est presque semblable à celle de l'HA calcinée.

Cependant, les particules de l'HA fraîche (figure 5.9.a) montrent un aspect granuleux de la phase minérale, avec une large distribution de la taille des grains. L'HA chargée se présente sous forme de grains bien plus gros que ceux des deux échantillons (a) et (c). Cela peut être dû à l'agglomération des petits grains de l'HA fraîche par la phase organique adsorbée en formant ainsi des agglomérats beaucoup plus volumineux. La structure de l'HA récupérée après avoir calciné toute la phase organique (figure 5.9.c) est granulométrique.

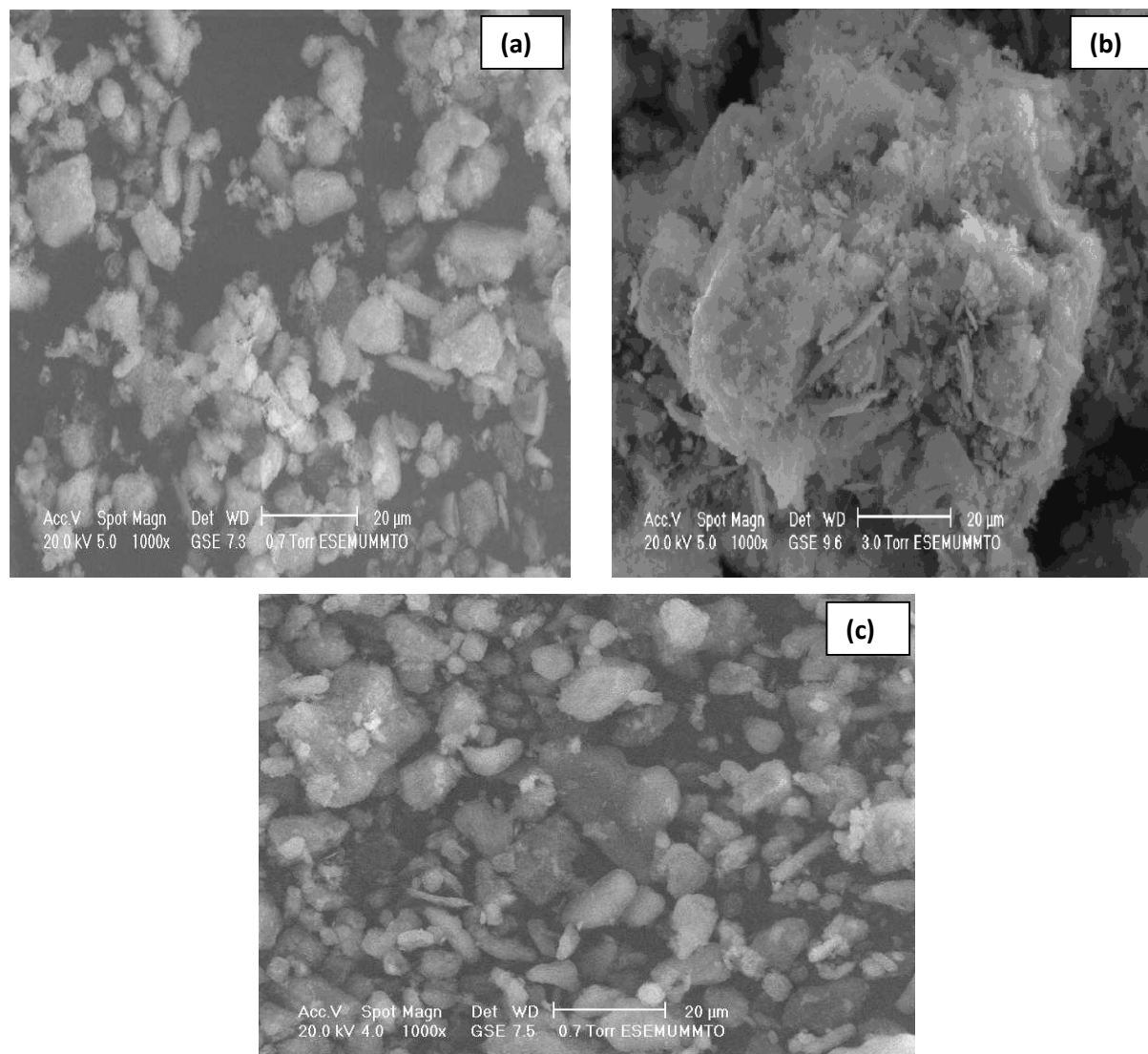


Figure 5.9. Images MEB de L'hydroxyapatite fraîche (a), chargée (b) et calcinée (c)

5.3.2.2. Caractérisation IR

La figure 5.10 représente les spectres IR de l'hydroxyapatite fraîche (HA1), chargée (HA2) et calcinée (HA3).

Sur ces spectres, nous observons une ressemblance dans la majeure partie des bandes d'absorption, mais avec des intensités plus faibles pour l'HA chargée et l'HA calcinée.

En plus des bandes caractéristiques de l'HA fraîche, le spectre IR de l'hydroxyapatite chargée (HA2) montre la présence d'une bande d'absorption supplémentaire située à 1450 cm^{-1} qui peut être attribuée à différentes liaisons de divers constituants de la margine. On cite éventuellement les allongements C=C dans les composés aromatiques (composés phénoliques et autres) et les bandes de déformation dans les groupements (CH_2 et CH_3) des chaînes hydrocarbonées et des OH des phénols. La bande d'absorption observée à 627 cm^{-1}

caractéristique de l'ion hydroxyle (OH^-) paraît plus large que celle de l'HA fraîche, ce qui est dû probablement à la basicité de l'HA récupérée après traitement. La bande située à 3435 cm^{-1} est assignée aux allongements des liaisons O-H des molécules d'eau, des composés phénoliques et des acides organiques adsorbés par l'HA chargée.

À l'exception d'une bande située à 1600 cm^{-1} attribuée aux déformations OH des molécules d'eau adsorbées sur l'échantillon analysé, le spectre IR de l'HA calcinée ne montre pas de différences significatives par rapport à celui de l'HA fraîche.

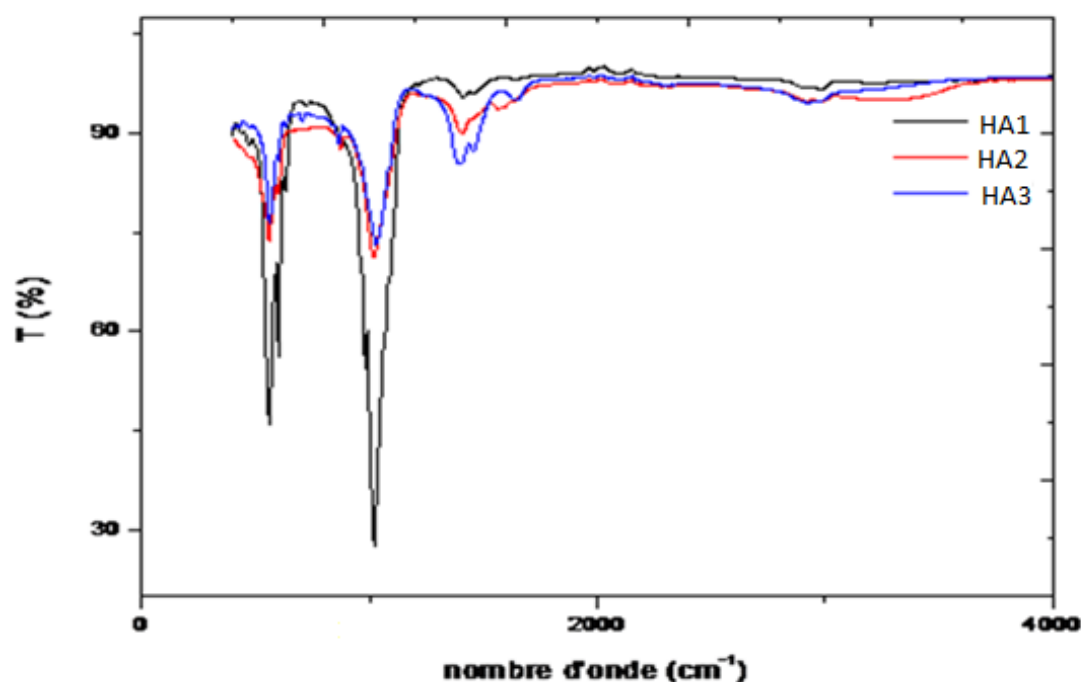


Figure 5.10. Spectres IR de l'hydroxyapatite fraîche (HA1), chargée (HA2) et calcinée (HA3)

5.3.2.3. Caractérisation par DRX

La figure 5.11 représente les diffractogrammes DRX de l'hydroxyapatite fraîche (HA1), chargée (HA2) et calcinée (HA3).

Le diffractogramme de HA1 fraîche présente des raies identiques à celles retrouvées dans la littérature, notamment à $2\theta = 29.15, 31.97, 32.26, 40.08, 46.94, 50.61, 52.26$ et 53.26 [80, 126]. Cela confirme la structure de l'échantillon analysé. La plupart des raies observées dans le diffractogramme de l'HA fraîche disparaissent dans celui de HA2 traitée. Les composés adsorbés masquent la structure cristalline de l'hydroxyapatite. Ils sont oxydés et éliminés lors de la calcination de l'hydroxyapatite. En effet, le diffractogramme de HA calcinée (HA3) est comparable à celui de l'HA1.

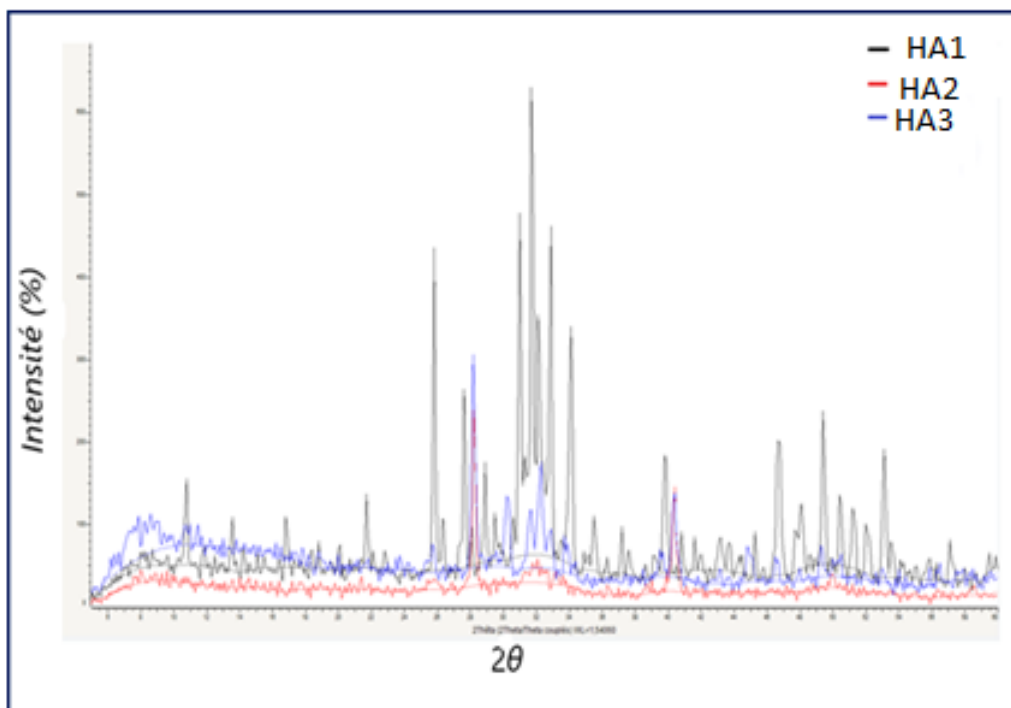


Figure 5.11. Spectres DRX de l'hydroxyapatite fraîche (HA1), chargée (HA2) et calcinée (HA3)

5.3.3. Utilisation de l'hydroxyapatite calcinée dans le traitement de la margine

Après une première utilisation pour traiter la margine dans les conditions optimales, l'HA chargée est soumise à une calcination. L'hydroxyapatite ainsi régénérée servira pour un nouveau traitement et ainsi de suite.

Le tableau 5.9 qui donne les valeurs des pourcentages de réduction en composés phénoliques et en DCO obtenus en utilisant l'HA récupérée après chaque calcination montre que l'efficacité de l'HA diminue avec le nombre de régénérations. Cet abaissement de performance de l'hydroxyapatite recyclée peut être attribué aux différentes calcinations qui seraient à l'origine de la réduction de sa surface spécifique.

Tableau 5.9. Taux d'éliminations des composés phénoliques et de la DCO
de la margine avec l'hydroxyapatite calcinée

Nombre de calcinations	% d'élimination Polyphénols	% d'élimination DCO
0	87.30	76.30
1	72.40	71.90
2	65.00	58.50
3	53.70	42.00

5.4. Conclusion

Le criblage de facteurs suivie d'une étude quantitative a permis de réduire le nombre d'expériences à réaliser et de conduire de manière diligente à un modèle mathématique qui nous a aidé à déterminer les conditions optimales du traitement de la margine. Sous ces conditions ($t = 30$ min, $\text{pH} = 12$ et $S/L = 10$ g/L), le procédé mis en place s'est avéré très efficace puisqu'il a permis d'éliminer 87.30 % en composés phénoliques et 76,30 % en DCO.

Avant l'étape de la régénération de l'hydroxyapatite par calcination, l'extraction solide/liquide nous a permis de récupérer 25.50 % des composés phénoliques totaux fixés par co-précipitation sur le support considéré. Ces derniers peuvent être valorisés comme antioxydants dans l'industrie alimentaire, cosmétique, pharmacologique.

Après la première régénération et réutilisation dans le traitement de la margine, l'hydroxyapatite a montré un bon pouvoir de réduction de la teneur en composés phénoliques et DCO, les taux obtenus sont respectivement 72.40 % et 71.90 %. L'efficacité de cet adsorbant diminue avec le nombre de calcinations.

L'hydroxyapatite est un matériau peu coûteux qui peut être régénéré sans engendrer de nouvelle pollution. Le procédé utilisé est écologique et prometteur pour le traitement de la margine.

CHAPITRE 6

MODELISATION DE LA CINETIQUE DE CO-PRECIPITATION

Pour étudier la cinétique de la réduction de la concentration en composés phénoliques et en DCO, le nombre d'expériences nécessaires est élevé. Afin de réduire ce nombre, nous avons préféré mettre en place un modèle mathématique en utilisant les surfaces de réponse. Les valeurs qui seront prédites par ce modèle seront utilisées dans l'étude cinétique si bien sûr elles sont déterminées avec une bonne précision.

6.1. Modélisation du procédé de la co-précipitation

Les paramètres utilisés pour cette modélisation sont ceux sélectionnés dans l'étape de criblage. Il s'agit du temps, du pH et du rapport S/L respectivement notées X_1 , X_3 et X_4 .

6.1.1. Matrice et plan d'expériences

La matrice d'expériences utilisée est une matrice composite centrée à 3 facteurs. Le domaine expérimental des facteurs est celui donné dans l'étape de criblage (tableau 5.2). Cette matrice est constituée de $N = 22$ expériences réparties en :

$N_f = 2^3 = 8$ points factoriels;

$N_\alpha = 2 \times 3 = 6$ points axiaux;

$N_0 = 4$ points au centre (pour déterminer la variance expérimentale);

$N_t = 4$ points tests (pour vérifier la validité du modèle postulé);

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

$$N = N_f + N_\alpha + N_0 + N_t = 8 + 6 + 4 + 4 = 22 \quad (6.1)$$

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

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{11}X_1^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{34}X_3X_4 \quad (6.2)$$

La matrice d'expériences en variables codées et réelles est donnée par le tableau 6.1.

Tableau 6.1. Matrice composite centrée en variables codées et réelles

N° exp	Variables codées			Variables réelles		
	X_1	X_2	X_3	Temps	pH	S/L
1	-1.00000	-1.00000	-1.00000	5.0	6.0	1.0
2	1.00000	-1.00000	-1.00000	30.0	6.0	1.0
3	-1.00000	1.00000	-1.00000	5.0	12.0	1.0

4	1.00000	1.00000	-1.00000	30.0	12.0	1.0
5	-1.00000	-1.00000	1.00000	5.0	6.0	10.0
6	1.00000	-1.00000	1.00000	30.0	6.0	10.0
7	-1.00000	1.00000	1.00000	5.0	12.0	10.0
8	1.00000	1.00000	1.00000	30.0	12.0	10.0
9	-1.00000	0.00000	0.00000	5.0	9.0	5.5
10	1.00000	0.00000	0.00000	30.0	9.0	5.5
11	0.00000	-1.00000	0.00000	17.5	6.0	5.5
12	0.00000	1.00000	0.00000	17.5	12.0	5.5
13	0.00000	0.00000	-1.00000	17.5	9.0	1.0
14	0.00000	0.00000	1.00000	17.5	9.0	10.0
15	0.00000	0.00000	0.00000	17.5	9.0	5.5
16	0.00000	0.00000	0.00000	17.5	9.0	5.5
17	0.00000	0.00000	0.00000	17.5	9.0	5.5
18	0.00000	0.00000	0.00000	17.5	9.0	5.5
19	-0.40825	-0.23570	-0.16667	12.4	8.3	4.7
20	0.40825	-0.23570	-0.16667	22.6	8.3	4.7
21	0.00000	0.47140	-0.16667	17.5	10.4	4.7
22	0.00000	0.00000	0.50000	17.5	9.0	7.8

6.1.2. Qualité de prédiction

La qualité de la prédiction est donnée par la fonction de variance et l'isovariance par rotation déjà définies dans le chapitre 4.

a- Fonction de variance

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.

b- 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 6.1.

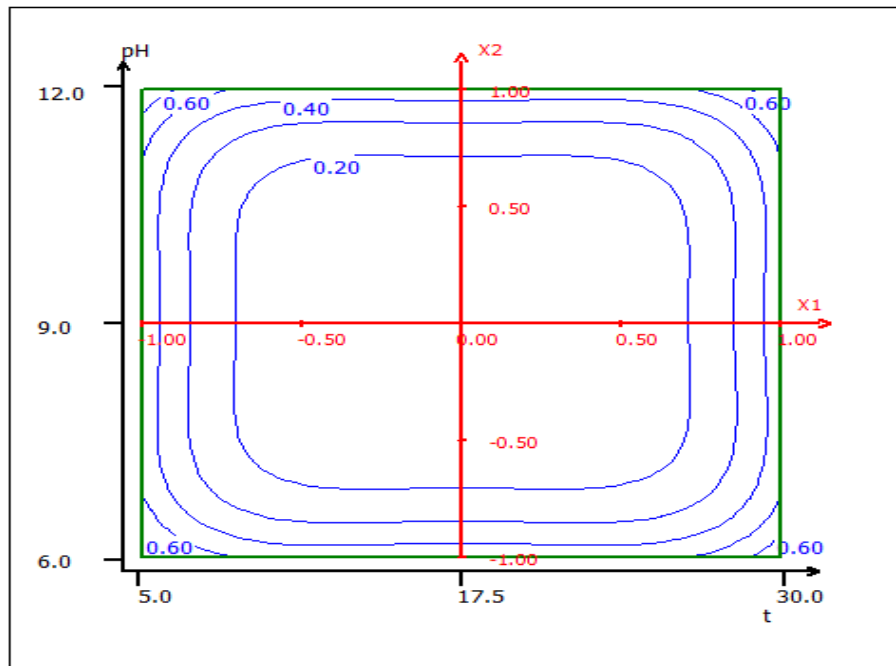


Figure 6.1. Isovariance par rotation dans le plan t , pH pour $S/L = 5.5 \text{ g/L}$

6.1.3. Expérimentation

Comme, la valeur de la fonction de variance d_{max} est inférieure à l'unité et que l'isovariance par rotation est assurée, il est sensé de passer à l'expérimentation. Les résultats obtenus pour les deux réponses Y_1 et Y_2 sont donnés dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2. Résultats expérimentaux des réponses Y_1 et Y_2

N° exp	Réponses		N° exp	Réponses	
	Y_1	Y_2		Y_1	Y_2
1	4.2	67.8	12	1.7	37.0
2	3.5	60.0	13	3.0	53.0
3	2.8	51.5	14	1.7	35.0
4	2.2	38.5	15	2.4	44.8
5	3.3	50.4	16	2.3	45.0
6	2.5	43.5	17	2.3	44.9
7	1.5	31.5	18	2.4	45.2
8	0.4	20.0	19	2.8	50.7
9	2.7	49.0	20	2.5	46.8
10	1.8	38.5	21	2.2	42.4
11	3.4	57.8	22	2.0	40.3

6.1.4. Détermination et validation des modèles

▪ Equations des modèles sans les points tests

Les résultats de l'expérimentation obtenus pour les réponses Y_1 et Y_2 donnés dans le tableau 6.2 sans les points tests, sont utilisés pour déterminer les 10 coefficients du polynôme du second degré en utilisant le logiciel Nemrodw [110]. Les résultats des calculs sont reportés dans les tableaux 6.3 (réponse Y_1) et 6.4 (réponse Y_2). Les valeurs des coefficients de détermination (R^2) et de détermination ajustée (R^2_a) obtenus (Tableau 6.5) indiquent que l'ajustement est de bonne qualité pour les deux réponses étudiées. L'écart-type correspondant à la réponse Y_1 est de 0.06 et celui de la réponse Y_2 est de 0.22 avec 12 degrés de liberté.

Tableau 6.3. Estimations des coefficients du modèle sans les points tests pour Y_1

Nom	Coefficient	F. inflation	Ecart-Type	t.exp	Signif. %
a_0	2.34		0.02	115.13	< 0.01 ***
a_1	-0.41	1.00	0.02	-20.75	< 0.01 ***
a_3	-0.83	1.00	0.02	-41.93	< 0.01 ***
a_4	-0.63	1.00	0.02	-32.10	< 0.01 ***
a_{1-1}	-0.07	1.85	0.04	-1.76	10.5
a_{3-3}	0.24	1.85	0.04	6.37	< 0.01 ***
a_{4-4}	0.03	1.84	0.04	0.77	45.4
a_{1-3}	-0.03	1.00	0.02	-1.13	28.2
a_{1-4}	-0.08	1.00	0.02	-3.36	0.571 **
a_{3-4}	-0.15	1.00	0.02	-6.73	< 0.01 ***

** Significatif au niveau de 99 %

*** Significatif au niveau de 99.9 %

Tableau 6.4. Estimations des coefficients du modèle sans les points tests pour Y_2

Nom	Coefficient	F. inflation	Ecart-Type	t.exp	Signif. %
a_0	44.96		0.07	627.83	< 0.01 ***
a_1	-4.97	1.00	0.07	-71.57	< 0.01 ***
a_3	-10.09	1.00	0.07	-145.29	< 0.01 ***
a_4	-9.04	1.00	0.07	-130.07	< 0.01 ***
a_{1-1}	-1.17	1.85	0.13	-8.76	< 0.01 ***
a_{3-3}	2.50	1.85	0.13	18.74	< 0.01 ***
a_{4-4}	-0.91	1.84	0.13	-6.82	< 0.01 ***

a ₁₋₃	-1.22	1.00	0.08	-15.53	< 0.01 ***
a ₁₋₄	0.30	1.00	0.08	3.81	0.250 **
a ₃₋₄	-0.58	1.00	0.08	-7.30	< 0.01 ***

** Significatif au niveau de 99 %

*** Significatif au niveau de 99.9 %

Tableau 6.5. Coefficients de détermination des réponses Y₁ et Y₂

Réponses	R ²	R _a ²	Ecart-type	Ddl
Polyphénols (Y ₁)	0.996	0.994	0,06	12
DCO (Y ₂)	1.00	1.00	0.22	12

Les équations du modèle postulé pour les deux réponses étudiées exprimées en variables codées sont donc les suivantes:

$$Y_1 = 2.34 - 0.41 X_1 - 0.83 X_3 - 0.63 X_4 - 0.07 X_1^2 + 0.24 X_3^2 + 0.03 X_4^2 - 0.03 X_1 X_3 - 0.08 X_1 X_4 - 0.15 X_3 X_4 \quad (6.3)$$

$$Y_2 = 44.96 - 4.97 X_1 - 10.09 X_3 - 9.04 X_4 - 1.17 X_1^2 + 2.50 X_3^2 - 0.91 X_4^2 - 1.22 X_1 X_3 + 0.30 X_1 X_4 - 0.58 X_3 X_4 \quad (6.4)$$

Pour valider le modèle postulé pour chacune des deux réponses étudiées, nous avons utilisé les valeurs expérimentales trouvées aux points tests. Les résultats des tests statistiques appliqués à la différence entre les valeurs expérimentales et celles calculées en ces points (Y_{exp} - Y_{cal}) sont répertoriés dans le tableau 6.6 pour Y₁ et Y₂. Ces derniers montrent que la différence (Y_{exp} - Y_{cal}) pour chaque point test est statistiquement non significative (en utilisant le test t) c'est-à-dire que cette différence se situe dans la gamme des erreurs expérimentales.

Tableau 6.6. Tests statistiques appliqués aux points tests pour Y₁ et Y₂

Réponse	N° exp	Y exp	Y cal	Différence	t exp	dU	ddl	Ecart-type	Signif. (%)
Y ₁	19	2.800	2.790	0.010	0.138	0.160	8	0.076	89.4
	20	2.500	2.470	0.030	0.398	0.160	8	0.076	70.1

	21	2.200	2.110	0.090	1.175	0.168	8	0.076	27.4
	22	2.000	2.025	-0.025	-0.333	0.173	8	0.076	74.7
Y ₂	19	50.70	50.66	0.04	0.154	0.160	8	0.288	88.1
	20	46.80	46.79	0.01	0.026	0.160	8	0.288	98.0
	21	42.40	42.26	0.14	0.489	0.168	8	0.289	63.8
	22	40.30	40.19	0.11	0.372	0.173	8	0.290	72.0

▪ Equations des modèles avec les points tests

Pour obtenir un modèle mathématique plus affiné c'est-à-dire plus précis, il est nécessaire d'introduire dans le calcul des coefficients les valeurs des réponses obtenues aux points tests. Les coefficients obtenus pour le modèle affiné sont représentés dans les tableaux 6.7 pour la réponse Y₁ et 6.8 pour la réponse Y₂.

Tableau 6.7. Estimations des coefficients du modèle affiné pour Y₁

Nom	Coefficient	F. inflation	Ecart-type	t. exp	Signif. %
a ₀	2.33		0.03	83.99	< 0.01 ***
a ₁	-0.41	1.00	0.02	-18.38	< 0.01 ***
a ₃	-0.83	1.00	0.02	-37.21	< 0.01 ***
a ₄	-0.63	1.00	0.02	-28.24	< 0.01 ***
a ₁₋₁	-0.06	1.64	0.04	-1.44	18.7
a ₃₋₃	0.24	1.64	0.04	5.56	0.0537 ***
a ₄₋₄	0.04	1.64	0.04	0.89	40.0
a ₁₋₃	-0.02	1.00	0.02	-1.00	34.6
a ₁₋₄	-0.08	1.00	0.02	-3.01	1.69 *
a ₃₋₄	-0.15	1.00	0.02	-6.01	0.0318 ***

* : significatif au niveau de confiance 95 %

*** : significatif au niveau de confiance 99.9 %

Tableau 6.8. Estimations des coefficients du modèle affiné pour Y₂

Nom	Coefficient	F. inflation	Ecart-type	t. exp	Signif. %
a ₀	44.94		0.11	426.91	< 0.01 ***
a ₁	-4.97	1.00	0.08	-58.74	< 0.01 ***
a ₃	-10.10	1.00	0.08	-119.37	< 0.01 ***

a ₄	-9.04	1.00	0.08	-106.84	< 0.01 ***
a ₁₋₁	-1.15	1.64	0.16	-7.07	0.0105 ***
a ₃₋₃	2.50	1.64	0.16	15.39	< 0.01 ***
a ₄₋₄	-0.90	1.64	0.16	-5.53	0.0554 ***
a ₁₋₃	-1.23	1.00	0.09	-12.95	< 0.01 ***
a ₁₋₄	0.30	1.00	0.09	3.17	1.32 *
a ₃₋₄	-0.58	1.00	0.09	-6.08	0.0296 ***

* : significatif au niveau de confiance 95 %.

** *: significatif au niveau de confiance 99.9 %.

Les équations du modèle affiné pour les deux réponses étudiées sont les suivantes:

$$Y_1 = 2,33 - 0,41 X_1 - 0,83 X_3 - 0,63 X_4 - 0,06 X_1^2 + 0,24 X_3^2 + 0,04 X_4^2 - 0,02 X_1 X_3 - 0,08 X_1 X_4 - 0,15 X_3 X_4 \quad (6.5)$$

$$Y_2 = 44.94 - 4.97 X_1 - 10.10 X_3 - 9.04 X_4 - 1.15 X_1^2 + 2.50 X_3^2 - 0.90 X_4^2 - 1.23 X_1 X_3 + 0.30 X_1 X_4 - 0.58 X_3 X_4 \quad (6.6)$$

▪ Analyse de variance pour les deux réponses étudiées

Les résultats de l'analyse de la variance appliquée au modèle affiné sont regroupés dans les tableaux 6.9 (réponse Y₁) et 6.10 (réponse Y₂).

Tableau 6.9. Analyse de variance pour la réponse Y1

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	Rapport	Signif.(%)
Régression	13.0052	9	1.4450	290.3870	< 0.01 ***
Résidus	0.0398	8	0.0050		
Validité	0.0298	5	0.0060	1.7886	33.5
Erreur	0.0100	3	0.0033		
Total	13.0450	17	1.4450		

** *: significatif au niveau de confiance 99.9 %.

Tableau 6.10. Analyse de variance pour la réponse Y_2

Source de variation	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	Rapport	(Signif.%)
Régression	2116.9700	9	235.2180	3285.5240	< 0.01 ***
Résidus	0.5727	8	0.0716		
Validité	0.4852	5	0.0970	3.3273	17.6
Erreur	0.0875	3	0.02917		
Total	2.117.5400	17			

** * significatif au niveau de confiance 99.9 %.

Les valeurs des coefficients de détermination (R^2) et de détermination ajustée (R^2_a) trouvées pour Y_1 sont $R^2 = 0.997$ et $R^2_a = 0.994$. Celles de Y_2 sont $R^2 = 1.00$ et $R^2_a = 0.999$. Comme toutes ces valeurs sont proches de l'unité, l'ajustement est de bonne qualité pour les deux modèles.

Les tests statistiques donnés par les tableaux 6.9 et 6.10 montrent que les modèles mathématiques peuvent être validés et qu'ils sont de qualité suffisante. Ils peuvent donc servir pour la prédiction de la valeur de chacune des réponses en tout point du domaine expérimental.

6.2. Etude de la cinétique de la co-précipitation

Comme la valeur de la fonction de variance $d_{\max}$ obtenue est inférieure à l'unité ($d_{\max} = 0.79$), le modèle affiné obtenu lors de l'étude de l'optimisation par les surfaces de réponses peut être utilisé pour déterminer les valeurs des concentrations en composés phénoliques et en DCO.

L'utilisation des équations 6.5 et 6.6 nous a permis de calculer les concentrations en composés phénoliques et en DCO pour les différentes valeurs du pH (6, 7, 8, 9, 10 et 12) entre 0 et 30 min, en maintenant la valeur du rapport S/L à 10g/L ($X_4 = 1$). Ces concentrations nous serviront comme des points expérimentaux pour l'étude de la cinétique de la co-précipitation.

Les tracés des courbes cinétiques sont illustrés par les figures 6.2 (composés phénoliques) et 6.3 (DCO).

Pour toutes les valeurs de pH étudiées, ces figures montrent une diminution des taux en composés phénoliques et en DCO de la margine traitée avec le temps de contact. Aussi, il est observé que l'augmentation du pH présente un effet positif sur la réduction des composés

phénoliques et la DCO dans la margine. Pour un temps de contact de 30min, les taux de réduction des composés phénoliques et de la DCO augmentent respectivement de 40% à 85% et de 49,5% à 77% lorsque le pH évolue de 6 à 12.

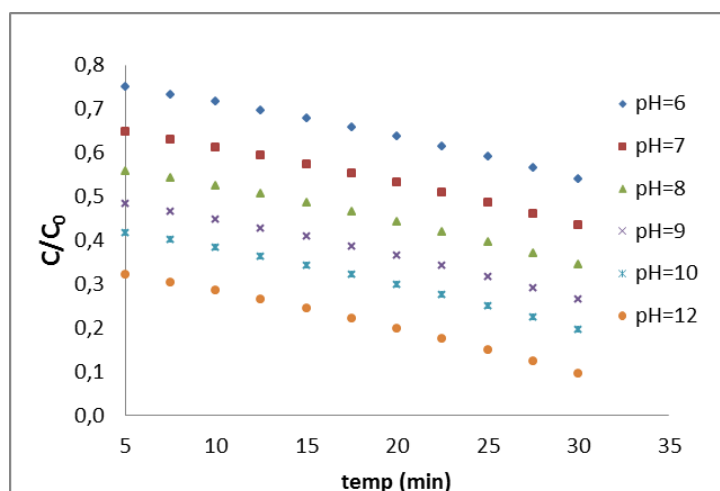


Figure 6.2.Taux en composés phénoliques en fonction du temps à différents pH

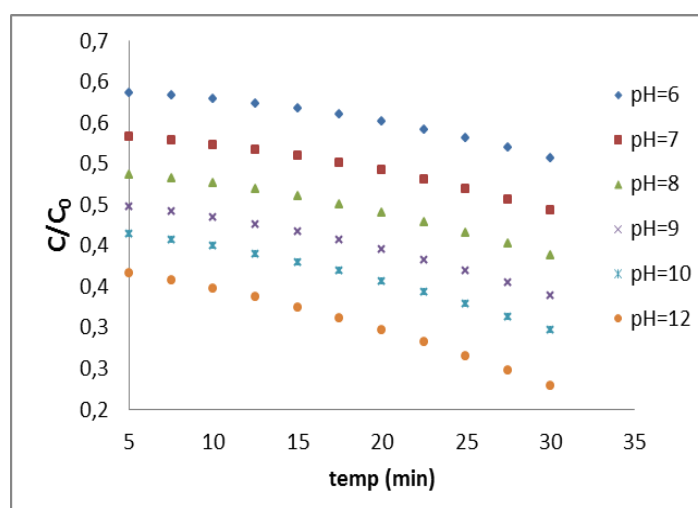


Figure 6.3.Taux de la DCO en fonction du temps à différents pH

6.3. Modélisation de la cinétique de la co-précipitation

La modélisation de la cinétique de la réduction des composés phénoliques et de la DCO a été entreprise en utilisant les modèles mathématiques logarithmique, de Page, de Henderson Pabis et de la diffusion. Selon les données de la littérature, ces derniers ont déjà fait l'objet d'une utilisation dans le suivi et la modélisation de la cinétique de la réduction des composés phénoliques de la margine par les procédés d'oxydation avancées [30]. Ces modèles ont été exprimés en fonction du rapport $(C-C_{\infty})/(C_0-C_{\infty})$, où C_0 , C et C_{∞} représentent respectivement les concentrations aux instants $t_0 = 0$ min, t et $t \rightarrow \infty$. Les constantes de chaque modèle ont été déterminées par la méthode de la régression non linéaire à l'aide du logiciel Statistica 10.

✓ **Modèle logarithmique**

$$\frac{C-C_{\infty}}{C_0-C_{\infty}} = b e^{-kt} + a \quad (6.7)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_{\infty}}{C_0} + \left(1 - \frac{C_{\infty}}{C_0}\right) [b e^{-kt} + a] \quad (6.8)$$

✓ **Modèle de Page**

$$\frac{C-C_{\infty}}{C_0-C_{\infty}} = e^{-kt^y}, \quad (6.9)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_{\infty}}{C_0} + \left(1 - \frac{C_{\infty}}{C_0}\right) e^{-kt^y} \quad (6.10)$$

✓ **Modèle de Henderson/Pabis**

$$\frac{C-C_{\infty}}{C_0-C_{\infty}} = b \cdot e^{-kt}, \quad (6.11)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_{\infty}}{C_0} + \left(1 - \frac{C_{\infty}}{C_0}\right) b \cdot e^{-kt} \quad (6.12)$$

✓ **Modèle de la diffusion**

$$\frac{C-C_{\infty}}{C_0-C_{\infty}} = b \cdot e^{-kt} + (1-b)e^{-kat} \quad (6.13)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_{\infty}}{C_0} + \left(1 - \frac{C_{\infty}}{C_0}\right) [b \cdot e^{kt} + (1-b)e^{kat}] \quad (6.14)$$

b, a et y représentent les constantes des modèles.

k représente la constante de vitesse

6.3.1. Critères de comparaison

Pour évaluer la qualité de l'ajustement de nos résultats par les modèles mathématiques utilisés, nous avons déterminé les valeurs des coefficients de détermination (R^2), du chi-carré (χ^2) et du carré moyen des écarts (CME). Le meilleur ajustement correspond à la valeur la plus élevée de R^2 et celles plus petites de χ^2 et de CEM. Les valeurs des critères de comparaison (χ^2 et CME) sont calculées à partir des équations suivantes:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^{11} (C_{cal} - C_{the})^2}{N-z} \quad (6.15)$$

$$CME = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{11} (C_{cal} - C_{the})^2 \right)^{1/2} \quad (6.16)$$

Où:

C_{cal} : valeur calculée par le modèle des surfaces de réponses

C_{the} : valeur calculée par le modèle cinétique

N : Nombre d'observations (N=11)

Z : Nombre de constantes du modèle

6.3.2. Résultats et analyse

Les valeurs des constantes des modèles à différents pH pour les composés phénoliques et la DCO sont données respectivement dans les tableaux 6.11 et 6.12.

Tableau 6.11. Valeurs des constantes des modèles pour les composés phénoliques

pH/Modèle	Cotes	6	7	8	9	10	12
Logarithmique	k	0,0468	0,0465	0,0454	0,0492	0,0497	0,0535
	b	0,5519	0,6026	0,5419	0,4942	0,4753	0,4335
	a	-0,0521	-0,0109	-0,0156	-0,0340	-0,0703	-0,0685
Page	k	0,5784	0,3240	0,3926	0,4745	0,5100	0,5857
	y	0,2007	0,5085	0,4696	0,4625	0,4960	0,4845
Henderson/Pabis	k	0,0397	0,0480	0,0481	0,0562	0,0696	0,0780
	b	0,7144	0,5935	0,5305	0,4669	0,4289	0,3912
Diffusion	k	0,6660	0,7628	0,8538	0,8877	1,0196	1,0816
	b	0,3009	0,4178	0,4798	0,5387	0,5769	0,6172
	a	0,0576	0,0615	0,0548	0,0627	0,0674	0,0706

Tableau 6.12. Valeurs des constantes des modèles pour la DCO

pH/Modèle	Ctes	6	7	8	9	10	12
Logarithmique	k	0,0487	0,0505	0,0502	0,0475	0,0490	0,0498
	b	0,2720	0,2658	0,2695	0,2802	0,2873	0,3015
	a	-0,0187	-0,0152	-0,0232	-0,0340	-0,0307	-0,0340
Page	k	0,9720	0,9810	0,9725	0,9519	0,9295	0,8810
	y	0,3110	0,3115	0,3250	0,3341	0,3370	0,3550
Henderson/Pabis	k	0,0530	0,0568	0,0598	0,0615	0,0610	0,0640
	b	0,2493	0,2548	0,2518	0,2558	0,2633	0,2793
Diffusion	k	1,1633	1,1333	1,1593	1,1814	1,1248	1,1314
	b	0,7483	0,7513	0,7523	0,7484	0,7418	0,7274
	a	0,0466	0,0486	0,0506	0,0511	0,0531	0,0551

Les figures 6.4 et 6.5 donnent un aperçu de la comparaison des résultats expérimentaux (donnés par la MSR) avec ceux obtenus par les différents modèles pour les composés phénoliques et la DCO

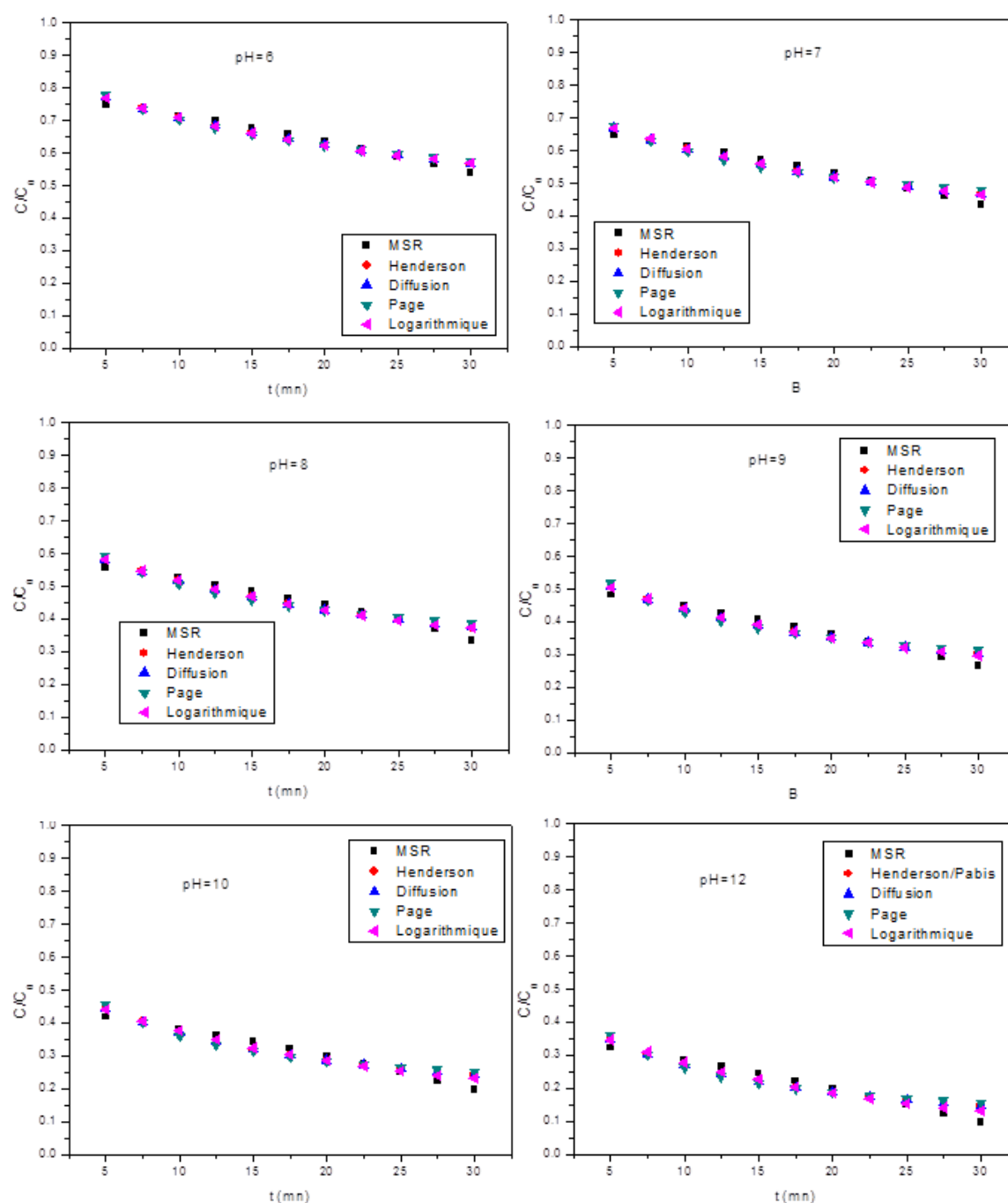


Figure 6.4. Taux en composés phénoliques calculés par le modèle des surfaces de réponses et les autres modèles étudiés en fonction du temps à différents pH

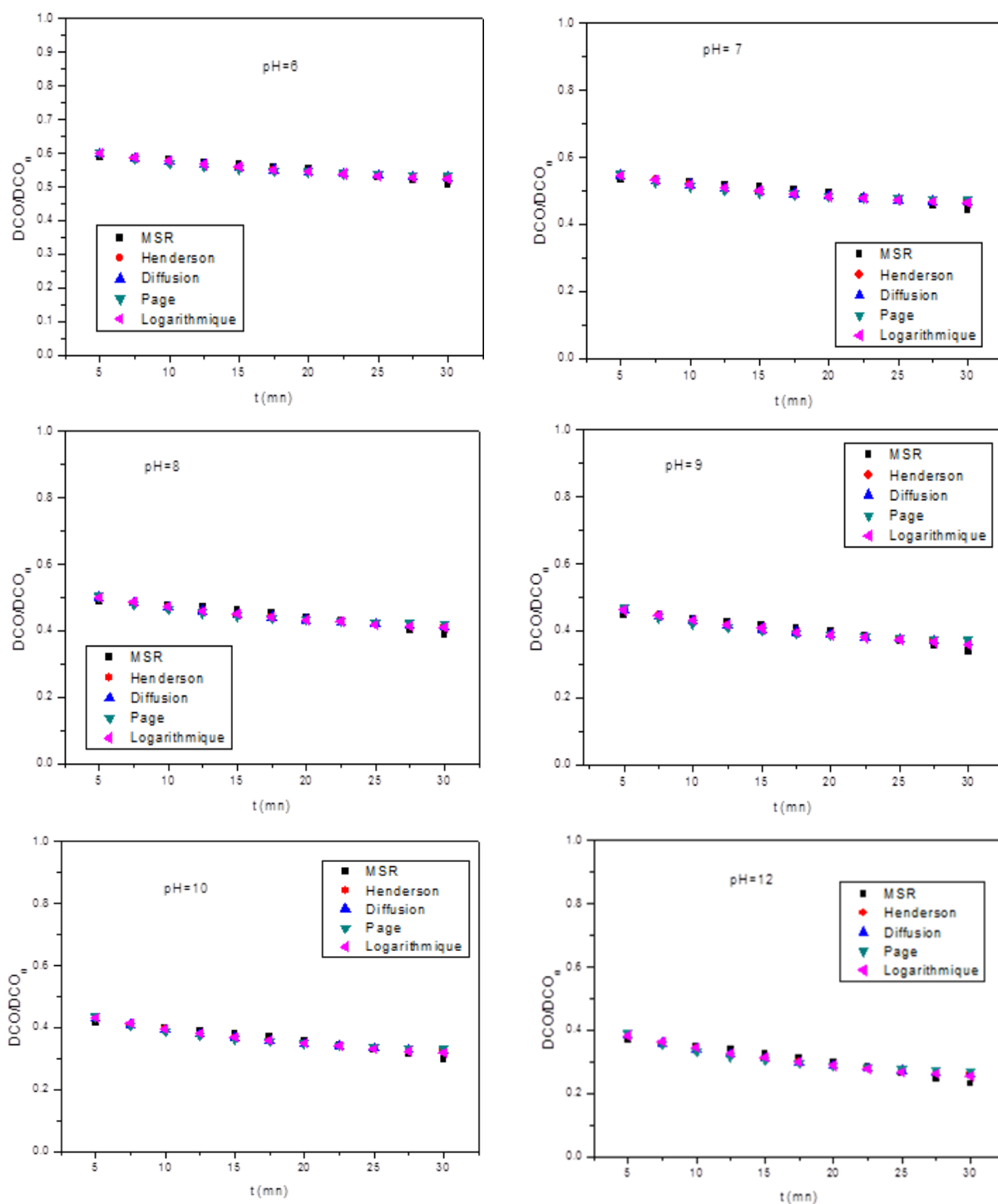


Figure 6.5. Taux en DCO calculés par le modèle des surfaces de réponses et les autres modèles étudiés en fonction du temps à différents pH

L'analyse visuelle des courbes 6.4 et 6.5 montre que tous les modèles utilisés présentent de bons ajustements pour les deux réponses étudiées. Les valeurs calculées avec les différents modèles cinétiques semblent coïncider avec celles obtenues avec le modèle des surfaces de réponses.

Pour avoir une idée du modèle cinétique qui donne le meilleur ajustement, nous avons représenté sur les figures 6.6 (composés phénoliques) et 6.7 (DCO) les valeurs prévues par chacun des modèles en fonction de celles obtenues par les MSR (valeurs expérimentales).

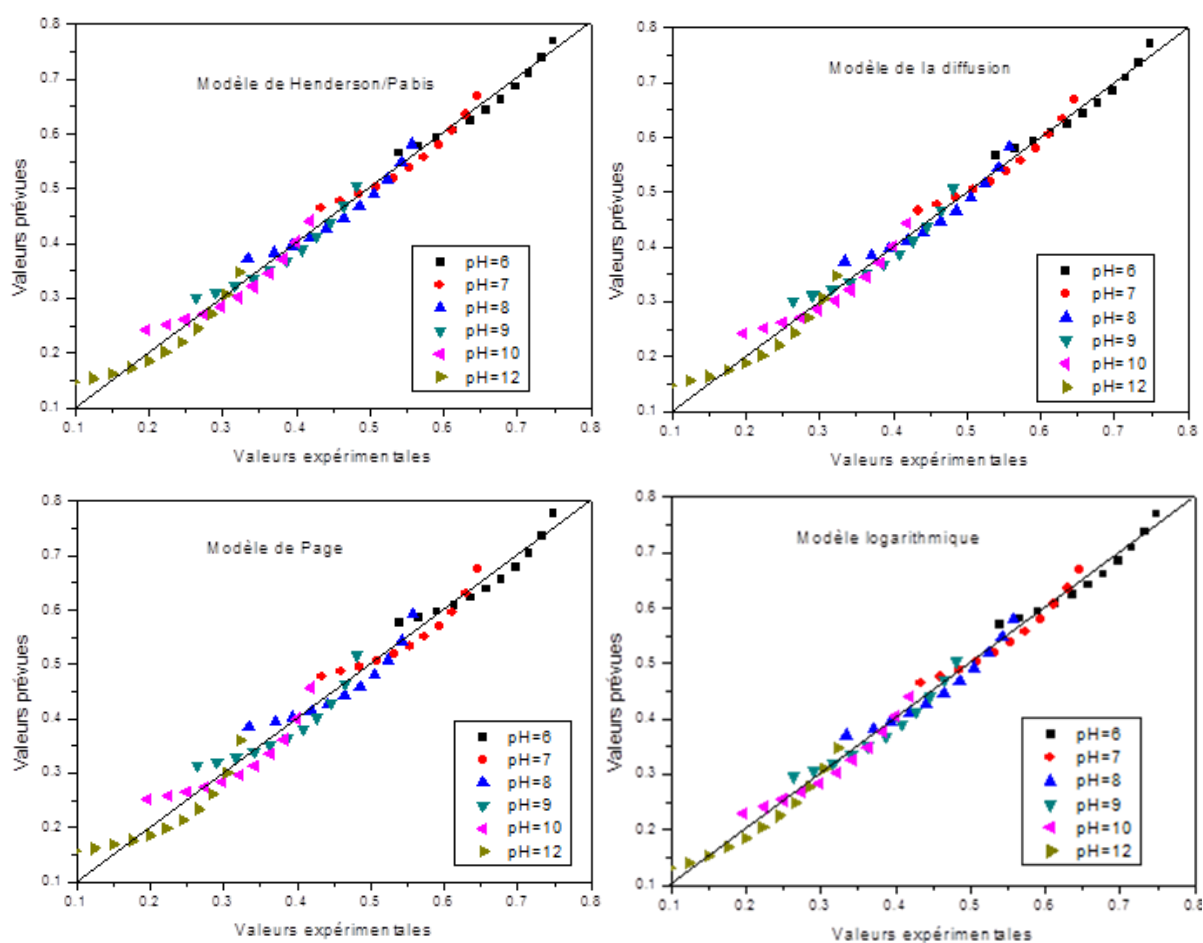


Figure 6.6. Comparaison des valeurs du taux en composés phénoliques calculés avec le modèle des surfaces de réponses avec celles obtenues avec chaque modèle à différents pH

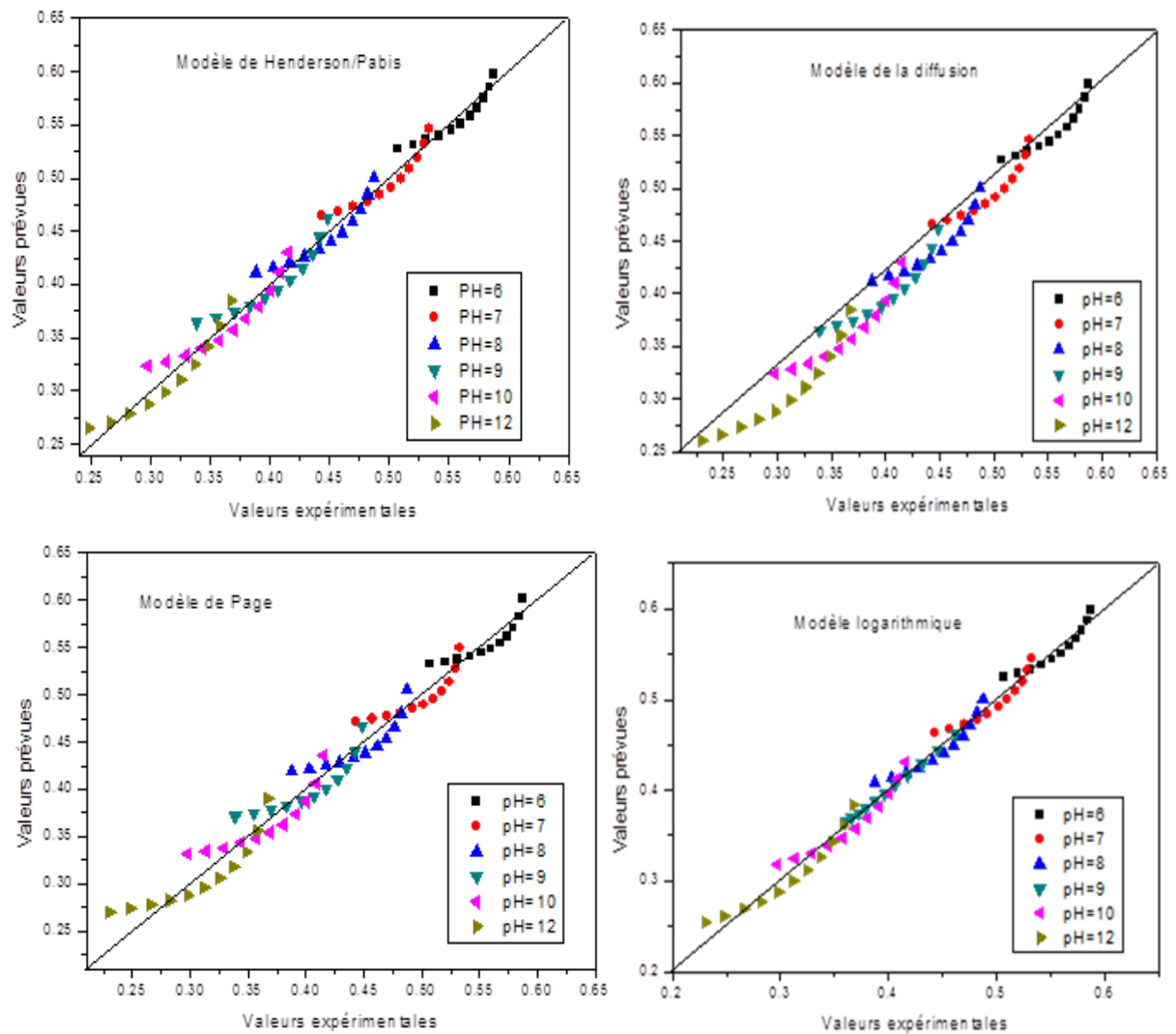


Figure 6.7. Comparaison des valeurs du taux en DCO calculés avec le modèle des surfaces de réponses avec celles obtenues avec chaque modèle à différents pH

Comme le modèle logarithmique semble être celui qui présente le plus de points alignés sur la bissectrice, nous pouvons dire qu'il est le plus adéquat pour décrire le processus. Cependant, cette assertion doit être vérifiée en utilisant les critères de comparaison (R^2 , chi-carré et CEM). Les valeurs de ces derniers sont données dans les tableaux 6.13 (composés phénoliques) et 6.14 (DCO).

Tableau 6.13. Les valeurs de R^2 , χ^2 et CME pour les composés phénoliques

pH/Modèle	Ctes	6	7	8	9	10	12
Logarithmiques	R^2	0,980	0,973	0,970	0,972	0,972	0,969
	χ^2	0,00012	0,00033	0,00039	0,00037	0,00037	0,00042
	CME	0,01026	0,01547	0,01688	0,01636	0,01650	0,01758
Page	R^2	0,955	0,942	0,934	0,929	0,917	0,908
	χ^2	0,00047	0,00062	0,00076	0,00079	0,00096	0,00111
	CME	0,01955	0,02260	0,02490	0,02548	0,02796	0,03010
Henderson Pabis	R^2	0,978	0,972	0,968	0,965	0,953	0,944
	χ^2	0,00023	0,00031	0,00037	0,00040	0,00055	0,00068
	CME	0,01368	0,01583	0,01749	0,01809	0,02127	0,02355
Diffusion	R^2	0,976	0,969	0,966	0,963	0,951	0,943
	χ^2	0,00028	0,00037	0,00045	0,00048	0,00064	0,00078
	CME	0,01437	0,01650	0,01800	0,01864	0,02154	0,02376

Tableau 6.14. Les valeurs de R^2 , χ^2 et CME pour la DCO

pH/Modèle	Ctes	6	7	8	9	10	12
Logarithmique	R^2	0,940	0,942	0,947	0,955	0,958	0,960
	χ^2	0,00011	0,00013	0,00014	0,00015	0,00016	0,00020
	CME	0,00881	0,00969	0,01020	0,01037	0,01086	0,01213
Page	R^2	0,870	0,876	0,878	0,884	0,892	0,896
	χ^2	0,00020	0,00024	0,00028	0,00032	0,00036	0,00046
	CME	0,01265	0,01391	0,01513	0,01622	0,01707	0,01935
Henderson Pabis	R^2	0,931	0,934	0,935	0,939	0,944	0,946
	χ^2	0,00011	0,00013	0,00015	0,00018	0,00019	0,00025
	CME	0,00940	0,01028	0,01123	0,01199	0,01241	0,01417
Diffusion	R^2	0,930	0,932	0,933	0,937	0,943	0,944
	χ^2	0,00012	0,00015	0,00018	0,00020	0,00022	0,00028
	CME	0,00951	0,01042	0,01137	0,01212	0,01260	0,01435

Le tableau 6.15 relatif aux composés phénoliques résume le domaine de variation des critères de comparaison pour chaque modèle testé. Ces résultats montrent de manière franche que le modèle logarithmique présente le domaine le plus élevé pour le coefficient de détermination (R^2 varie de 0.969 à 0.980) et les domaines les plus faibles pour chi-carré (χ^2 varie de 0.00012 à 0.00042) et le carré moyen des écarts (CME varie de 0.01026 à 0.01758). Donc les critères de comparaison confirment que le modèle logarithmique est le plus adéquat pour décrire la cinétique de la réduction des composés phénoliques.

L'analyse du tableau 6.16 conduit aux mêmes conclusions. Donc, le modèle logarithmique est aussi celui qui donne le meilleur ajustement pour la réduction de la DCO.

Tableau 6.15. Domaines de variation des critères de comparaison pour les composés phénoliques

Modèles	R^2	χ^2	CME
Logarithmique	0,969-0,980	0,00012-0,00042	0,01026-0,01758
Page	0,908-0,955	0,00047-0,00111	0,01955-0,03010
Henderson/Pabis	0,944-0,978	0,00023-0,00068	0,01368-0,02355
Diffusion	0,943-0,976	0,00028-0,00078	0,01437-0,02376

Tableau 6.16. Domaines de variation des critères de comparaison pour la DCO

Modèles	R^2	χ^2	CME
Logarithmique	0,940-0,960	0,00011-0,00020	0,00881-0,01213
Page	0,870-0,896	0,00020-0,00046	0,01265-0,01935
Henderson/Pabis	0,931-0,946	0,00011-0,00025	0,00940-0,01417
Diffusion	0,930-0,944	0,00012-0,00028	0,00951-0,01435

Dans le domaine expérimental de notre étude, nous avons montré que la température n'a pas d'influence sur le procédé que nous avons utilisé entre 25 et 40 °C. Donc, la constante de vitesse ne dépend pas de la température. Par conséquent, nous ne pouvons pas avoir accès à l'énergie d'activation.

6.4. Conclusion

Afin de ne pas avoir recours aux expériences, l'étude cinétique de la réaction de la co-précipitation a été effectuée en exploitant le modèle mathématique validé lors de l'étude de l'optimisation par la méthode des surfaces de réponses, ceci pour déterminer les concentrations prédites en composés phénoliques et en DCO. Cette démarche nous a permis l'obtention d'un gain de temps, de réactifs et d'énergie.

Parmi les différents modèles cinétiques testés à nos résultats expérimentaux, le logarithmique qui a donné les variations les plus élevées de R^2 (0.969 - 0.980) et les plus

faibles de χ^2 (0.00012 - 0.00042) et CME (0.01026 - 0.01758) est celui qui permet l'obtention du meilleur ajustement des taux en composés phénoliques et en DCO.

CONCLUSION GENERALE

La technique des surfaces de réponse a été utilisée avec succès pour optimiser les conditions opératoires de la synthèse de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium et du phosphate monoammonique par la méthode de la précipitation. L'hydroxyapatite stoechiométrique dont le ratio $\text{Ca/P} = 1,67$ est obtenue en utilisant un rapport molaire R (Ca/P) de 1,70 en réactifs, une concentration en ions Ca^{+2} de 1,50 M et un temps de réaction de 45h. L'optimisation des conditions opératoires nous a permis de réduire le temps de synthèse ainsi que la quantité de réactifs utilisée.

L'analyse par spectrophotométrie IR et par DRX a montré que l'HA obtenue est pure et ne présente aucune phase étrangère telle que les nitrates.

Les teneurs en matières organiques exprimées en terme de DCO et en composés phénoliques des margines étudiées sont respectivement 86 g/L et 4.5 g/L. L'étude du traitement de la margine par le procédé de la co-précipitation en appliquant la méthodologie de la recherche expérimentale a été effectuée en trois étapes: criblage de facteurs, étude quantitative de facteurs et optimisation.

Les résultats du criblage des six facteurs pris en considération ont montré que l'élimination des composés phénoliques et la DCO de la margine d'olive par le procédé de la co-précipitation dépend essentiellement du temps de contact (t), du pH de la solution et du rapport Solide / liquide (S/L) utilisé. Cette première étape nous a permis de réduire le nombre de facteurs à étudier dans les études quantitative et d'optimisation.

Dans l'étude quantitative, nous avons pu mettre en évidence toutes les interactions possibles entre les trois facteurs sélectionnés comme étant influents dans l'étape du criblage; les résultats obtenus ont montré que l'effet de l'interaction d'ordre un entre le pH et le rapport S/L (t-pH) est significatif sur l'élimination des composés phénoliques. Pour la réduction de la DCO, toutes les interactions d'ordre un (t-pH, t-S/L et pH-S/L) et l'interaction d'ordre deux t-pH-S/L sont influentes. Les conditions optimales du traitement obtenues sont : pH = 12, t = 30 min et S/L = 10 g/L. Sous ces conditions, le procédé utilisé s'est avéré très efficace puisqu'il a permis d'éliminer 87,30% en composés phénoliques et 76,30% en DCO.

L'extraction des composés phénoliques à partir de l'hydroxyapatite chargée en utilisant l'éther diéthylique comme solvant nous a permis de récupérer 25.50 % des composés phénoliques retenus par co-précipitation. Ce pourcentage a été obtenu en utilisant un rapport liquide / solide de 40 mL/g. Ces derniers peuvent être valorisés comme antioxydants dans les industries alimentaire, cosmétique, pharmaceutique...

L'hydroxyapatite régénérée la première fois par calcination et réutilisée dans le traitement de la margine par le même procédé a permis l'obtention d'un bon pouvoir de réduction des

teneurs en DCO et en composés phénoliques. Lorsque le nombre de calcinations augmente, l'efficacité de ce support diminue.

Les modèles mathématiques développés lors de l'optimisation des deux réponses étudiées ont été exploités dans l'étude cinétique de la réaction de la co-précipitation. Cette démarche nous a permis de déterminer les concentrations prédites en composés phénoliques et en DCO en fonction du temps sans effectuer l'expérimentation.

Parmi les modèles mathématiques utilisés pour modéliser la cinétique de la co-précipitation, le logarithmique est celui qui présente le meilleur ajustement des taux en composés phénoliques et en DCO obtenus par la méthode des surfaces de réponses. Ce dernier correspond à la cinétique du premier ordre, il nous a permis d'étudier la constante de vitesse en fonction du pH.

Comme les produits utilisés pour synthétiser l'HA sont disponibles et peu coûteux, ce support peut être considéré comme économique et propice aux traitements environnementaux.

Comme perspectives, ce travail mérite d'être poursuivi et approfondi en vue d'obtenir de meilleurs taux d'élimination de la pollution engendrée par les margines d'olive. Il peut être aussi appliqué au traitement d'autres rejets liquides tels que urbains et industriels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] COI: Newsletter, 2019. <http://www.internationaloliveoil.org/news/view/698-year-2018-news/1049-ioc-data-for-the-2017-18-crop-year-shows-a-year-on-year-increase-in-the-production-of-olive-oil>).
- [2] Hadjou, L., Lamani, O., Cheriet, F. (2013). Labellisation des huiles d'olive algériennes : contraintes et opportunités du processus. *New Medit.* 2, 35-46.
- [3] DSA de la wilaya Tizi-Ouzou. Statistiques oléicoles de la campagne oléicole 2018/2019.
- [4] Kadi, H. Fellag, H. (2001). Modelling of oil extraction from olive foot cake using hexane, *Grasas Aceites*. 52, 369-372.
- [5] Meziane, S. Kadi, H. Lamrous, O. (2006). Kinetic study of oil extraction from olive foot cake, *Grasas Aceites*. 57, 175- 179.
- [6] Amarni, F. Kadi, H. (2010). Kinetics study of microwave-assisted solvent extraction of oil from olive cake using hexane. Comparison with the conventional extraction, *Innov Food Sci. Emerg.* 11, 322-327.
- [7] Boudissa, F. Kadi, H. (2013). Transfer of phenolic compounds from olive mill wastewater to olive cake Oil, *J. Am. oil Chem. Soc.* 90, 717-723.
- [8] Mert, B. K. Yonar, T. Yalili, K. M. Kestioglu, K. (2010). Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes, *Journal of Hazardous Materials*. 174, 122-128
- [9] Garcia Gomez, A. Roig, A. Bernal, M.P. (2003). Composting of the solid fraction of olive mill wastewater with olive leaves: organic matter degradation and biological activity, *Bioresource Technology*, 86 (1), 59-64.
- [10] Sayadi, S. Allouche, N. Jaoua, M. Aloui, F. (2000). Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on Olive mill wastewater biotreatment, *Process Biochemistry*. 35, 725-735.
- [11] Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S. (2007). Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes, *Journal of Hazardous Materials*. 142, 58-67.
- [12] Filaha Innove. (2009). 1^{er} forum méditerranéen de l'oléiculture. [http://filaha-dz.com/filaha Innove/revue n°4 pdf](http://filaha-dz.com/filaha%20Innove/revue%20n%204.pdf).
- [13] Tsagaraki, E. Lazarides, H. N. Petrotos, K. B. (2007). Olive mill wastewater treatment: Utilisation of by-products and treatment of waste in the food industry, Vasso Oreopoulou, Winfried Russ. 133-157.

- [14] Pham Minh, D., Sebei, H., Nzihou, A., Sharrock, P. (2012). Apatitic calcium phosphates: synthesis, characterization and reactivity in the removal of lead(II) from aqueous solution. *Chem. Engineering*. 198/199, 180 -190.
- [15] Einstine, O., Tsutomu, S., Tetsuro, Y. (2009). Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophane-like materials. *Journal of Hazardous Materials*. 170, 79 - 86.
- [16] Lemlikchi, W., Sharrock, P., Mecherri, M.O., Fiallo, M., Nzihou, A. (2013). Reaction of calcium phosphate with textile dyes for purification of wastewaters. *Desal. Wat. Treat.* 51, 1-5.
- [17] Pacary, V. (2008). Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- [18] Flouret, J. (2013). Etude et modélisation d'un réacteur de co-précipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs. Thèse de doctorat de l'université de lorraine.
- [19] Alther, G.R. (2004). Some practical observations on the use of bentonite. *Environmental and Engineering Geoscience*. 10(4), 347 - 359.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Aly, A.A., Hasan, Y.N.Y., Al-Farraj, A.S. (2014). Olive mill wastewater treatment using a simple zeolite-based low-cost method. *Journal of Environmental Management*. 145, 341-348.
- [23] Hamdi, M., Garcia, J.L., Ellouz, R. (1992). Integrated biological process for olive mill wastewaters treatment. *Bioprocess. Eng.* 8, 79.
- [24] Vitolo, S., Petarca, L., Bresc, B. I. (1999). Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource technologie*. 67, 129 - 137.
- [25] Annaki, A., Chaouch, M., Rafiq, M. (1999b). Influence de la durée du stockage des olives sur l'évolution de la composition des margines. *L'eau. L'industrie. Les nuisances*. 218, 24 - 28.

- [26] Levi-Minzi, R., Saviozzi, R., Riffaldi, A.R et Falzo, L. (1992). L'épandage au champ des margines: effets sur les propriétés du sol. *Olivae*. 40, 20-25.
- [27] Balice, V., Carrieri, C et Cera, O. (1990). Caratteristiche delle acque di vegetazione. *Rivista Italiana Sostanze Grasse*. 67, 9-16.
- [28] Hamdi, M., Ellouz, P. (1993). Treatment of detoxified olive mill wastewater's by anaerobic filter and aerobic fluidized bed processes. *Environ. Technol.* 14, 183-188.
- [29] Fenice, M., Giovannozzi Sermanni, G., Federici, F et D'Annibale, A. (2003). Submerged and solid-state production of laccase and Mn-peroxidase by *Panustigrinus* on olive mill wastewater-based media. *J Biotechnol.* 100(1), 77- 85.
- [30] Iboukhoulé, H. (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-Like (H_2O_2/Cu). Thèse de doctorat de l'université Mouloud Mammeri Tiziouzou. Algérie.
- [31] Casa, R., D'Annibale, A., Pieruccetti, F., Stazi, S.R., Giovannozzi Sermanni, G et Lo Cascio, B. (2003). Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewater by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. *Chemosphere*, 50 (8), 959 - 66.
- [32] Tanchev, S., Joncheva, N., Genov, N et Codounis, M. (1980). Identification of anthocyanins contained in olives. *Georgike Ereuna*. 4, 5 - 73.
- [33] Balice, V., Boari CERA, O et Abbaticchio, P. (1982). Indagine analitica sulle acque di vegetazione. *Nota 1. Inquinamento*. 7, 49 - 53.
- [34] 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.
- [35] 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 Mohamed ben abdellah (Maroc).
- [36] Fki, I., Allouche, N., Sayadi, S. (2005). The use of polyphenolic extract, purified hydroxytyrosol and 3, 4 - dihydroxyphenyl acetic acid from olive mill wastewater for the stabilization of refined oils: a potential alternative to synthetic antioxidants. *Food Chemistry*. 93, 197 - 204.
- [37] Bouayed, J., Rammal, H., Younos, C., Dicho, A., Soulimani, R. (2008). Caractérisation et bioévaluation des polyphénols: nouveaux domaines d'application en santé et nutrition. *Phytothérapie*. 6, 71 - 74.

- [38] Ranalli, A. (1991a). The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*. 38, 19 - 34.
- [39] Mebirouk, M., (2002). Rejets des huileries, Développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des polyphénols dans la margine. *CMPP News*, n°11.
- [40] Fiestas Ros de Ursinos, J.A. (1981). Différentes utilisations des margines. Actes du Séminaire International sur la valorisation des sous produits de l'olivier. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO). 93 - 110.
- [41] Mekki, A., Dhouib, A., Sayadi, S. (2007). Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 84, 134 -140.
- [42] Ranalli, G., Alfano, G., Bahammi, M., Belli, C., Lustrato, G. (2003). Gestion des sous-produits de la filière oléicole au Maroc. 56 - 78.
- [43] Aissam, H., Errachidi, F., Merzouki, M et Benlemlih, M. (2002). Identification des levures isolées des margines et étude de leur activité catalase. *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé*. 7, 23 - 30.
- [44] Fiestas Ros de Ursinos J.A et Borja R. (1992). Use and treatment of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*. 2, 101-106.
- [45] Rannali, A. (1991). L'effluent des huileries d'olive: proposition en vue de son utilisation et son épuration. *Références aux normes italiennes en la matière. Olivae*. 39, 18 - 34.
- [46] Dhaouadi, H., Marrot, B. (2008). Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process feasibility and performances. *Chemical engineering journal*. 145, 225 - 231.
- [47] Ochando-Pulido, J.M., Martinez-Ferez, A. (2017). Experimental design optimization of reverse osmosis purification of pretreated olive mill wastewater, *Science of the Total Environment*. 587/588, 414 - 422
- [48] Drouiche, M., LeMignot, V., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Pauss, A et Mameri, N. (2004). A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining of UV/H₂O₂ techniques. *Desalination* 169, 81- 88.
- [49] Roig, A., Cayuela, M.L., Sanchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste management* . 26, 960 - 969.
- [50] Ginos, A., Manios T., Mantzavinos, D. (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation -flocculation- hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*. 133, 135 -142.

- [51] Sarika, R., Kalogerakis, N et Mantzavinos, D. (2005). Treatment of olive mill effluents: Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly electrolytes. *Environ.*
- [52] Beccari, M., Majone, M., Riccardi, C., Savarese, F., Torrisi, L. (1999). Integrated treatment of olive oil mill effluents : effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability, *Wat. Sci. Tech.* 40, 347 - 355.
- [53] Oukili, O., Chaouch, M., Rafiq, M., Hadji, M., Hamdi M., Benlemlih, M. (2001). Bleaching of olive mill wastewater by clay in the presence of hydrogen peroxide, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 26, 45-53.
- [54] Mantzavinos, D., Kalogerakis, N. (2005).Treatment of olive mill effluent: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes. *EnvironmentInternational.* 31, 289-295.
- [55] Gianne, A., Diamadopoulos, E., Ninolakis, M. (2003). Electrochemical treatment of olive mill wastewater using Ti-Ta-Pa-Irelectrode. Invegelpohl A (Ed).Thidr international conference on oxidation technologie for water and wastewater treatment. CUTEC publication Goslar. 147-152.
- [56] Adhoum, N., Monser, L. (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem. Engprocess.* 43,1281-1287. *Agrochimica.* 43 (5-6), 277- 286.
- [57] Panizza, M., Cerisola, G. (2006). Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrode. *Water research.* 40, 1179 - 1184.
- [58] Martin, A., Borja, R., Garcia, I., Fiestas, J.A. (1991). Kinetics of methane production from olive mill wastewater. *Process.Biochem.* 26, 101-107.
- [59] Hamdi M. (1993a).Future prospects and constraints of alive mill waste waters use and treatment. *Bioprocess Engineering.*8, 209 - 214.
- [60] Hafidi, M., Amir, S., Revel, J.C. (2005). Structural characterization of olive mill wastewater after aerobic digestion using elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Proc. Biochem.* 40, 2615 - 2622
- [61] El Hajjouji, H., Fakharedine, N., Baddi, G.A., Winterton, P., Bailly, J.R., Revel, J.C., Hafidi, M. (2007). Treatment of olive mill waste water by aerobic biodegradation: an analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *BioresourceTechnology.* 98, 3513 - 3520.
- [62] Nefzaoui, A. (1987). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis.

- [63] Abichou, M., Ben rouina, B., Taamallah, H., Gargouri, K. (2003). Essais de valorisation des margines par épandage en oliveraies. *Revue Ezzaitouna*. 9, 1-2.
- [64] Sierra, J., Martí, E., Garau, A.M., Cruañas, R. (2007). Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater: Field experiment. *Science of the Total Environment*. 378, 90 - 94.
- [65] Paredes, C., Cegarra, J., Bernal, M.P et Roig, A. (2005). Influence of olive mill wastewater in composting and impact of the compost on a Swiss chard crop and soil properties. *Environment International*. 31, 305 - 312.
- [66] Nefzaoui, A. (1991). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par une valorisation optimale des sous-produits. *Options méditerranéens*. 153 - 173.
- [67] Hadioui, H. (2007). Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier Toulouse III.
- [68] Barka, N., Nounah, A., Assabanne, A., AitIchou, Y. (2006). Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif. *Covaphos II*. 4,1- 4.
- [69] Skoog., West., Holler. (2002). chimie analytique, 1^{er} édition deboeck, <http://www.deboeck.com>.
- [70] Wurenlingen. (1997). Coprecipitation of radionuclides: basic concepts, literature review and first applications. Paul Scherrer Inst. (Switzerland). 29 (8), 114 pages.
- [71] Alloway, B.J. (1995). Heavy metals in soils, Blackie Academic & Professional, 368p.
- [72] Wahl, A.C., Bonner, N.A. (1951). Radioactivity applied to Chemistry. John Wiley & sons, Inc., New York.
- [73] Kirkova, E.K., Djarova, M., Donkova, B.V. (1996). Inclusion of isomorphous impurities during crystallization from solutions. *Progress in Crystal Growth and Characterisation* 32, 111-134.
- [74] Aoun, M. (1996). Etude cinétique par une nouvelle méthode de la précipitation du sulfate de baryum à partir de différentes solutions réactives et à stoechiométrie variable. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- [75] Melikhov, I.V., Chernov, A.A. (1979). Growth of Crystals. Consultants bureau, New York. 11, 309.

- [76] Nakajima, T., Yoshimura, Y., Nakanishi, Y. (1995). Anterior cranial base reconstruction using hydroxyapatite-tricalciumphosphate composite (Cerattite) as a bone substitute, J. Craniomaxillofac. Surg. 23, 64 - 67.
- [77] Cuneyttas, A. (2000). Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders, Journal of the European Ceramic Society 20, 2389 - 2394.
- [78] Duc, M. (2002). Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide. Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris.
- [79] Schmitt, M. (2000). Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphates de calcium, Thèse de Doctorat : Université de Nantes.
- [80] Fowler, B. O. (1974). Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. Journal of Inorganic Chemistry, 13 (1) 194 - 207.
- [81] Michael, P., Shanthi, M., Ashok, T., Balasubramanian, A., Riyasdeen, M.A., Akbarsha, A. (2009). Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite at ambient temperature using cationic surfactant. Materials Letters. 63, 2123 - 2125.
- [82] Hadrich, A., Lautié, A., Mhiri, T. (2001). Vibrational study of fluorescence bands in the FT-Raman spectra of $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ compounds. Spectrochimica Acta Part A. 57, 1673-1681.
- [83] Iretskaya, S., Nzihou, A., Zahraoui, C., Sharrock, P. (1999). Metal leaching from MSW fly ash before and after chemical and thermal treatments. Environmental Progress, 18, n°2, 144-148
- [84] Riboud, P.V. (1969). Dosage de l'eau dans l'hydroxyapatite à haute température. C.R.Acad.Sci. Paris, Série C, t. 269, 691- 694.
- [85] Lazić, S., Katanić-Popović, J., Zec S., Miljević, N. (1996). Properties of hydroxyapatite crystallized from high temperature alkaline solutions, Journal of Crystal Growth 165, 124-128.
- [86] Monteil-Rivera, F., Fedoroff, M. (2002). Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solutions, Encyclopedia of Surface & Colloid Science, 1- 26.
- [87] Larsen, S., Widdowson, A.E. (1971). Hydroxyapatite: preparation and properties. Speciala, p 483.

- [88] Oktar, F.N. (2006). Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite, *Ceramics International*, In Press, Corrected Proof, available online 2 October 2006.
- [89] Gomez-Morales, J., Torrent-Burgues, J., Boix T. (2001). Precipitation of stoichiometric hydroxyapatite by a continuous method, *Crys. Res. Technol.* 36, 15 - 26.
- [90] Osaka, A., Miura, Y., Takeuchi, K.; Asada, M.; Takahashi, K. (1991). Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2, 51-55.
- [91] Britel, O. (2007). Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse de l'hydroxyapatite apatitique, du phosphate tricalcique apatitique et de phosphate de calcium carbonaté. Thèse de doctorat de l'université Mohammed V- Agdal, Rabat.
- [92] Liu, H., Chin, S. T. S. L., Lai, S., Chiu, S. Y., Chung, K. H., Chang C. S., Lui, M. T. (1997). Hydroxyapatite Synthesized by a Simplified Hydrothermal Method, *Ceramics International*. 23, 19-25.
- [93] Cheng, K., Zhang, S., Wenig, W. (2005). The F content in sol-gel derived FHA coatings: an XPS study, *Surface and Coatings Technology*. 198, 237- 241.
- [94] Bezzi, G., Celotti, G., Landi, E., La Torretta, T.M.G., Sopyan, I., Tampieri, A. (2003). A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation, *Materials Chemistry and Biochem.* 40, 2615 - 2622.
- [95] Wantae Kim et Fumio Saito. (2000). Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from constituent powder mixtures by dry grinding. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 33, 768-772.
- [96] Mejdoubi, E. (1993). Elaboration et étude physico- chimique d'un ciment à base de phosphate de calcium, Thèse, INP Toulouse.
- [97] Li-yun Cao., Chuan-bo Zhang., Jian-feng Huang. (2005). Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles in ultrasonic precipitation, *Ceramics International*. 31, 1041-1044.
- [98] Legeros, R.Z. (1991). Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. *Monogr Oral Sci.* Basel, Karger, vol 15. <https://doi.org/10.1159/000419234>
- [99] Nounah. (1992). Les apatites calcocadmées: introduction, localisation et extraction du cadmium. Thèse de Doctorat: INP de Toulouse.
- [100] Aoki, H. (1994). Medical Applications of Hydroxyapatite, *Ishiyaku EuroAmerica*. 13 - 74.

- [101] Yasushi, T., Hironori, A. (1990). Removal of Coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by Addition of Hydroxyapatite Powder, *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 23, 75-80.
- [102] Hodson, M.E., Valsami-Jones, E., Cotter-Howells, J.D., Dubbin, W.E., Kemp, A.J., Thornton, I. Warren, A. (2001). Effect of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils - a leaching column study, *Environmental Pollution*. 112, 233-243.
- [103] Suzuki, T., Ishigaki, K., Miyake, M. (1984). Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation Exchangers: part 3: Exchange characteristics of lead ions (Pb^{2+}), *J.Chem.Soc, Faraday Trans. 1*(80), 3157-3165.
- [104] Stipp, S. I., Ciegler, G. W. (1992). Organoapatites: Materials for artificial bone. I. Synthesis and microstructure. *J. Biom. Mater. Res.* 26, 169 -183.
- [105] Bensaoud, A., Bouhaouss, A., Ferhat, M., Rey, C. (2000). The effect of F^{-} ions on the electrical properties of poorly crystallized apatite. *Annales de chimie science des matériaux*. 25, 471-479.
- [106] Lemlikchi, O., Fiallo, M., Scharrock, P., Nzihou, A., Mecherri, M.O. (2012). Treatment of textile waste waters by hydroxyapatite co-precipitation with adsorbent regeneration and reuse. *Waste Biomass Valor.* 3, 75-79.
- [107] Charlot, (1966). *Les méthodes de la chimie analytique: Analyse quantitative minérale*. 5^{ième} édition, Masson, Paris
- [108] https://fr.wikipedia.org/wiki/Méthode_de_Briggs.
- [109] Dubois, M., Gilles, K., Hamilton, J., Rebers, P., Smith, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* 28, 350 - 356.
- [110] Gutfinger F. (1981). Polyphenols in Olive Oils. *JAACS*. 58, 966 – 968
- [111] Mathieu, D., Nony, J., Phantan-Luu, R. (2007). Nemrodw Software. LPRAI, Marseille.
- [112] Kuriakose, T.A., Kalkura, S.N., Palanichamy, M., Arivuoli, D., Dierks, K., Bocelli, G. Betzel, C. (2004). Synthesis of stoichiometric nanocrystalline hydroxyapatite by ethanol based sol-gel technique at low temperature, *J. Cryst. Growth*. 263. 517- 523.
- [113] Mandal, T., Mishra, B.K., Garg, A., Chaira, D. (2014). Optimization of milling parameters for the mechanosynthesis of nanocrystalline hydroxyapatite. *J. powder technology*. 253, 650-656.

- [114] Manafi, S.A., Yazdani, B., Rahimiopour, M.R., Sadrnezhad, S.K., Amin, M.H. Razavi, M. (2008). Synthesis of nano-hydroxyapatite under a sonochemical/hydrothermal condition. *Biomedical Materials*. 3 (2). <https://doi.org/10.1088/1748-6041/3/2/025002>.
- [115] Koumoulidis, G.C., Katsoulidis, A.P., Ladavos, A.K., Pomonis, P.J., Trapalis, C.C., Sdoukos, A.T., Vaimakis, T.C. (2003). Preparation of hydroxyapatite via microemulsion route, *J. Colloid Interface Sci.* 259, 254 - 260.
- [116] Sebaoui, O. (2018). Modélisation et optimisation de l'extraction de la pectine à partir du zeste de citron et de son utilisation dans l'encapsulation des composés phénoliques des margines de l'industrie oléicole. Thèse de doctorat de l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Algérie.
- [117] Jarboui, R., Sellami, F., Azri, C., Gharsallah, N., Ammar, E. (2010). Olive mill wastewater evaporation management using PCA method: Case study of natural degradation in stabilization ponds (Sfax, Tunisia). *Journal of Hazardous Materials*. 176, 992-1005.
- [118] Majbar, Z., Rais, Z., El Haji, M., Ben Abbou, M., Bouka, H., Nawdali, M. (2017): Olive mill wastewater and wine by-products valorization by co-composting. *JMES*. 8 (9), 3162 - 3167.
- [119] Fadil, K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaid, A., Borja, R. (2003). Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 51, 37- 41.
- [120] 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*. 211, 53 - 67.
- [121] Zimbalatti G. (1995). A new and alternative technology to reduce the pollution caused by oil mills; Seventh. International Symposium on Agricultural and Food Processing Wastes (ISAFPW 95). American Society of Agricultural Engineers, 420 - 428.
- [122] Iboukhoullef, H., Amrane, A., Kadi, H. (2013): Microwave enhanced Fenton-like system Cu(II)/H₂O₂ for olive mill wastewater treatment. *Environ. Technol.* 34, 853 - 860.
- [123] Duarte, K. R., Justino, C., Panteleitchouk, T., Zrineh, A., Freitas, A. C., Duarte, A. C., Rocha-Santos, T. A. P. (2014). Removal of phenolic compounds in olive mill wastewater by silica-alginate-fungi biocomposites. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11, 589 - 596.
- [124] Lemlikchi, W. (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse de doctorat de l'université Mouloud Mammeri Tiziouzzou, Algérie.

- [125] Sebei, H., Pham Minh, D., Lyczko, N., Sharrock, P., Nzihou, A. (2016). Hydroxyapatite based sorbents: Elaboration, characterization and application for the removal of catechol from the aqueous phase, *Environmental Technology*. 38 (20), 2611- 2620.
- [126] Kothapali, C., Wei, Vasilie, A., Schaw, M.T. (2004). Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite. *Acta Materialia*. 52, 5655-5663.
- [127] Lucas, M.S., Peres, J.A. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenten's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 1253-1259.

ANNEXES

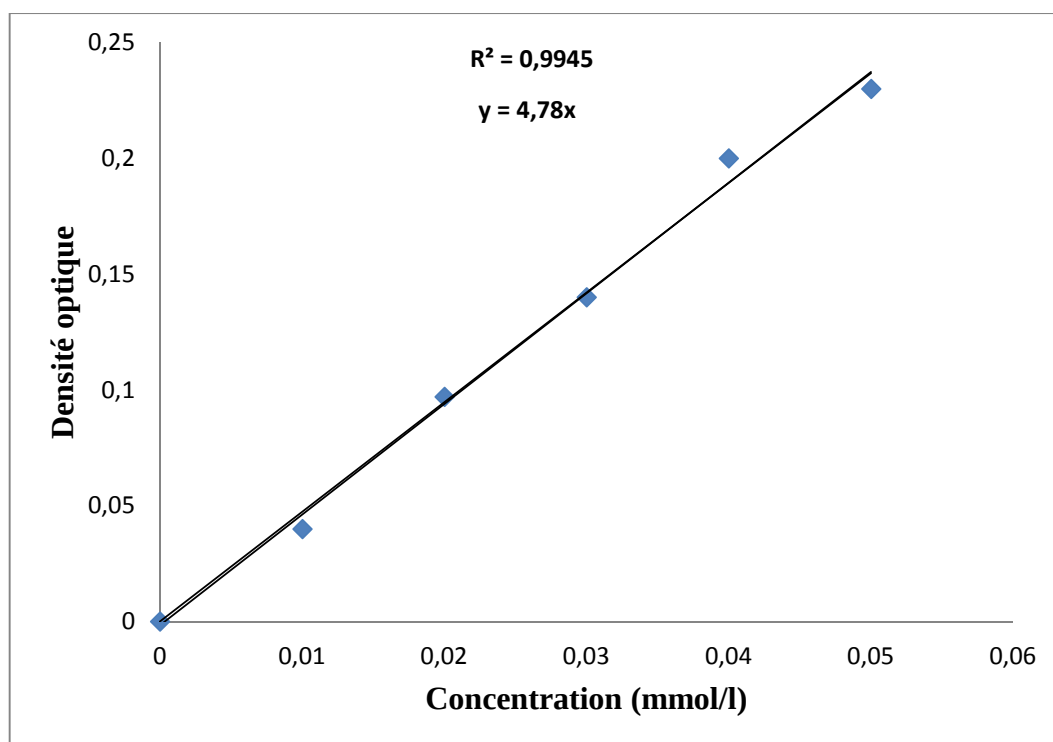
ANNEXE 1

Courbe d'étalonnage de KH_2PO_4 pour le dosage du phosphore

Une solution standardisée est préparée en faisant dissoudre 1g KH_2PO_4 dans 1000 mL d'eau distillée. Cette solution est diluée de manière à obtenir les concentrations suivantes: 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 et 0,05 mmol dans un litre de la solution. On ajoute à chaque solution 1mL du réactif molybdique (molybdate d'ammonium 100 g/L + acide sulfurique 9M), 1mL d'hydroquinone (10g/L) et 1mL de sulfite de sodium (200 g/L). On agite le mélange et on laisse reposer 30 min, la couleur bleue apparaît.

La densité optique des solutions standardisées est mesurée avec un spectrophotomètre UV-Visible contre un blanc à 700 nm. La courbe d'étalonnage de KH_2PO_4 est représentée dans la figure ci-dessous.

Les échantillons de l'hydroxyapatite dissous dans l'acide chlorhydrique (1 mL) sont dosés de la même manière que les solutions de la gamme d'étalonnage et analysés à 700 nm contre un blanc.

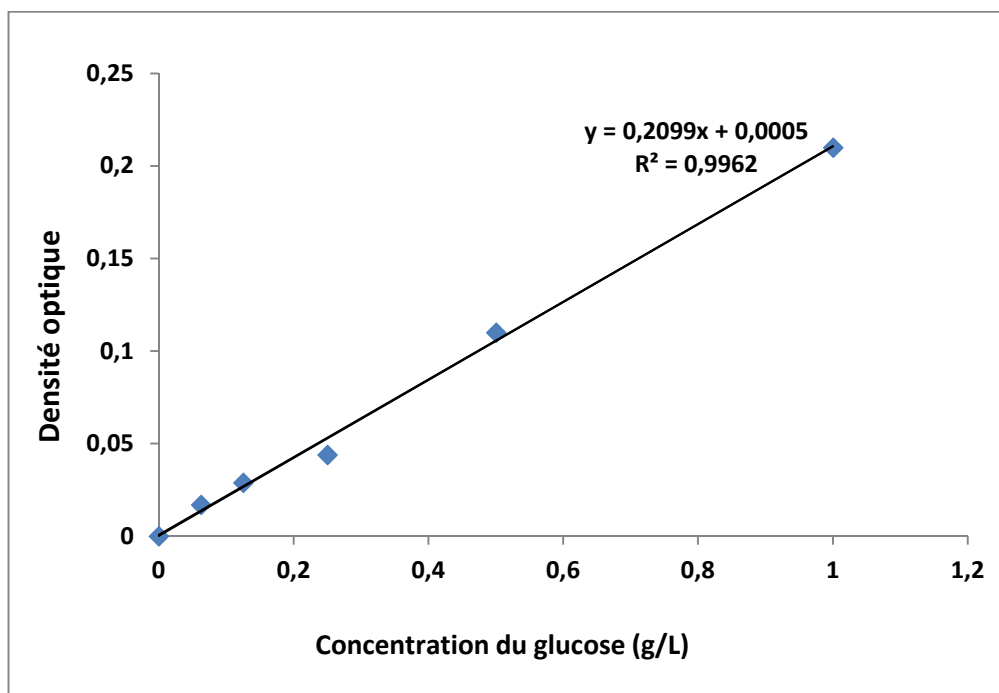


ANNEXE 2

Courbe d'étalonnage du glucose pour le dosage des sucres totaux des margines

- Une solution de glucose est utilisée, différentes dilutions sont préparées allant de 0 à 100 mg/ml.
- Dans un tube à essais, on dépose 1 mL de la solution du glucose, 1ml de solution de phénol à 5 % et 5 ml d'acide sulfurique (96 %).
- Après agitation, laisser reposer 10 mn à température ambiante.
- Incuber à 30 °C pendant 30 mn dans un bain marie.
- Mesurer la coloration jaune orangée par spectrophotométrie à 490 nm contre un blanc.

Cette figure représente la courbe d'étalonnage du glucose.



ANNEXE 3

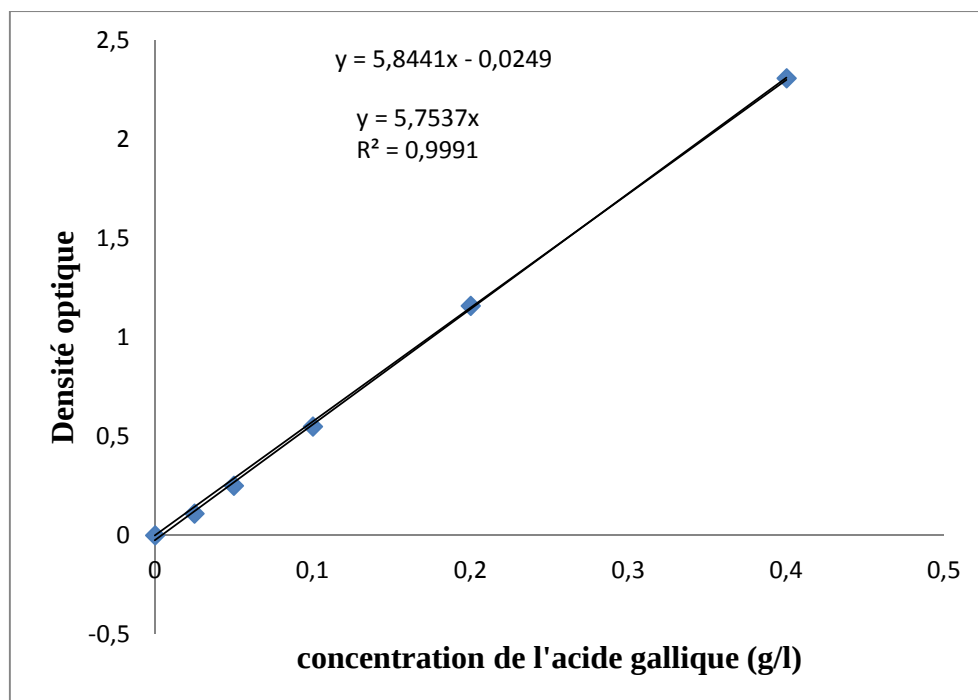
Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des composés phénoliques

Une solution standardisée est préparée comme suit: on dissout 0,4g d'acide gallique dans 1000 ml d'eau distillée. Cette solution est diluée de manière à obtenir les concentrations suivantes: 0,025 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 mg dans un ml de la solution.

On dilue 0,5 ml de chacune de ces solutions standardisées dans 10 ml d'eau distillée, on ajoute 0,5 ml de réactif de Folin ciocalteau, on laisse reposer 3 mn, puis on ajoute 1 ml de la solution saturée de Na_2CO_3 , la couleur bleue apparaît.

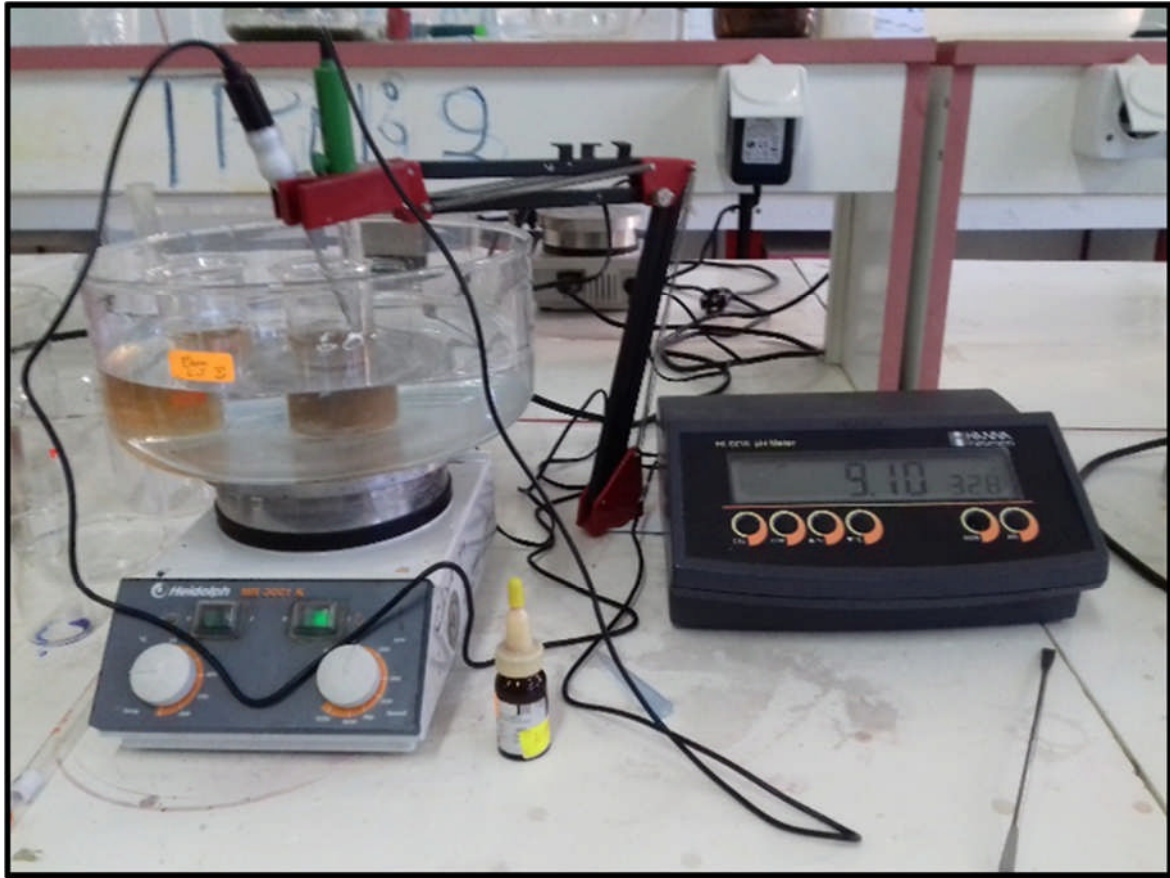
On mesure la densité optique des solutions standardisées avec un spectrophotomètre UV-Visible à 750 nm.

La courbe d'étalonnage de l'acide gallique est représentée dans la figure ci-dessous.



ANNEXE 4

Montage expérimental du traitement des margines par co-précipitation



Ce montage est constitué:

- D'une électrode à pH de marque HANNA Instruments HI 2210 pH Meter ainsi que de sa sonde à température espacées plongées dans l'effluent à traiter
- D'une plaque chauffante agitatrice de marque HEIDOLPH MR 3001 K
- D'un bécher baignant dans un cristalliseur rempli d'eau contient l'échantillon de la margine à traiter

ANNEXE 5

Méthodologie de la recherche expérimentale

La méthodologie de la recherche expérimentale constitue une stratégie de planification des expériences afin d'obtenir des conclusions adéquates de manière efficace et économique. Le champ d'applications des plans d'expériences est extrêmement vaste, ils sont utilisés dans la recherche et dans de nombreux domaines industriels tels que: les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, les industries mécaniques, automobiles et métallurgiques.

Vocabulaire de base des plans d'expérience

Avant d'entamer l'élaboration d'un plan d'expérience, il est important de connaître une certaine terminologie qui lui est associée. Notons que toutes les définitions suivantes sont extraites des ouvrages de Goupy (Goupy, 2001 et Goupy, 2006).

- Réponse

La réponse est la grandeur mesurée d'une étude expérimentale ou d'une simulation numérique. Cette grandeur peut également être qualitative. A chaque point du domaine d'étude, correspond une réponse et l'ensemble de cette dernière forme ce qu'on appelle la surface de réponse.

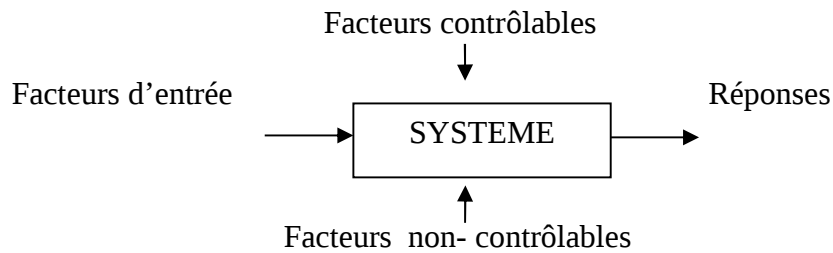
- Facteur

Un facteur est un paramètre que l'on peut varier d'une expérience à une autre, et qui influence le résultat final (réponse). Les facteurs peuvent être quantitatifs mesurables, qualitatifs non mesurables, contrôlables, incontrôlables, continus et discontinus.

✓ **Les facteurs contrôlables** : ils dépendent directement du choix de l'expérimentateur ou du simulateur tels que la température, la pression, le matériau,...etc.

✓ **Les facteurs non-contrôlables** : ce sont ceux qui varient indépendamment du choix de l'expérimentateur ou du simulateur (conditions climatiques, environnement,...).

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont les facteurs contrôlables (facteurs d'entrée).



- Niveaux des facteurs

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas et la borne supérieure est le niveau haut. Dans le vocabulaire des plans d'expériences, le niveau bas est généralement noté (-1) et le niveau haut (+1). Ces variables sont dites codées, normées ou centrées réduites.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation.

- Domaine expérimental d'étude

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Ce dernier, est généralement représenté par un polyèdre à k dimensions, où k est le nombre de facteurs considérés. Chaque côté de ce polyèdre, est défini par les deux niveaux extrêmes caractérisant le facteur correspondant à ce côté.

- Notion d'interactions entre facteurs

On parle d'interaction entre deux facteurs A et B quand l'effet du facteur A sur la réponse dépend de la valeur du facteur B. En d'autres termes, l'interaction indique une incohérence de l'effet principal d'un facteur sur la réponse, selon le niveau d'un autre facteur. On appelle interaction d'ordre N une interaction entre N facteurs.

- Coordonnées 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 A^0 au milieu du domaine est:

$$A^0 = \frac{A^+ + A^-}{2}$$

On introduit également la notion du pas:

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

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

$$X = \frac{A - A^o}{Pas}$$

- 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 correspondantes au nombre d'expériences et de K colonnes correspondantes au nombre de variables.

- 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 valeurs des variables seront exprimées en valeurs naturelles (réelles). Le plan d'expérimentation doit faire l'objet d'une analyse rigoureuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent aucun risque sur le système étudié.

Etapes d'une étude par plans d'expériences

Pour obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie (Goupy, 2001):

- définition des objectifs ;
- choix des réponses expérimentales ;
- choix des facteurs et du domaine expérimental ;
- proposition d'un modèle ;
- construction du plan d'expérimentation ;
- réalisation des essais ;
- estimation des coefficients du modèle ;
- validation du modèle ;
- prédiction des valeurs optimales des facteurs du modèle.

Types de plans d'expériences

Selon l'usage le plus fréquent, les plans d'expériences peuvent être classés en trois catégories (Goupy, 1999):

- Plans de criblage et plans de modélisation : ces deux catégories couvrent les facteurs indépendants.
- Plans de mélanges : ils sont réservés aux facteurs qui ne sont pas indépendants.

Les facteurs indépendants sont des facteurs dont on peut choisir librement les niveaux et les facteurs dépendants sont ceux dont les niveaux sont liés par une relation.

- Plans de criblage (screening)

La technique de criblage permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur la variation de la réponse étudiée. Il s'agit ainsi d'un procédé de sélection ou de tamisage de facteurs. Selon le principe de parcimonie, ou principe de "Pareto", ou du "rasoir d'Ockham", le nombre de facteurs effectivement influents est toujours inférieur à celui recensé au départ. Les matrices d'expériences de criblage les plus connues pour des facteurs à 2 niveaux sont les matrices d'Hadamard ou de Plackett et Burman (Plackett et Burman, 1946).

✓ **Matrice d'Hadamard**

Une matrice de Hadamard est une matrice carrée dont les niveaux des facteurs prennent généralement les valeurs notées -1 et +1 en variables codées. Elles permettent d'estimer le poids de chaque facteur.

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:

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	+++++ - + - ++ - - ++ - - + - + - - - -

- **Matrice d'Hadamard de résolution III**

Une matrice d'expériences d'Hadamard est dite de résolution III, lorsque tous les coefficients monoindexés, qui représentent les "poids" (b_i) des facteurs, peuvent être connus indépendamment des autres coefficients monoindexés, mais certains seront aliasés avec des coefficients bi-indexés, c'est-à-dire les effets d'interaction du 1^{er} ordre (Sergent et al., 1992).

- **Matrice d'Hadamard de résolution IV**

Une matrice d'expériences est dite de résolution IV, si tous les coefficients monoindexés sont connus indépendamment des coefficients bi-indexés (effets d'interactions du premier ordre), mais certains (ou tous) seront aliasés avec des coefficients tri-indexés (effets d'interaction du deuxième ordre). Certains effets d'interaction du premier ordre (ou tous) seront aliasés avec d'autres effets d'interaction du premier ordre. Cette technique est très souvent désignée sous le terme "repliement" ou "Fold over" (Sergent et al., 1992).

La démarche la plus utilisée pour construire la matrice repliement consiste à reproduire celle d'Hadamard (H) en inversant tous les signes pour obtenir la matrice ($-H$). Le nombre d'expériences se trouve ainsi doublé, et la nouvelle matrice d'expériences est dite de résolution IV. Ceci signifie que les effets principaux des facteurs sont estimés indépendamment des effets d'interaction d'ordre 1, et les effets d'interaction du 1^{er} ordre sont aliasés avec d'autres effets d'interaction du 1^{er} ordre ou du 2^{ème} ordre.

- **Etude quantitative des facteurs**

L'étude quantitative permet non seulement de mettre en évidence les poids des facteurs mais, aussi toutes les interactions qui peuvent exister entre ces derniers, car les facteurs ne sont pas indépendants. Les plans les plus utilisés sont les plans factoriels complets et ceux fractionnaires.

✓ **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 $N=2^k$.

Toutes les colonnes commencent par -1, on alterne les -1 et +1 toutes les 2^{j-1} ème lignes pour la j ème colonnes. On ajoutera ensuite une ou plusieurs colonnes pour reporter les résultats expérimentaux (réponse notée Y_i) (Goupy, 2001).

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.

L'inconvénient de ces plans réside dans le fait que le nombre des essais devient très important.

✓ **Matrice factorielle fractionnaire 2^{k-p}**

Les plans factoriels fractionnaires sont des plans qui permettent d'étudier un grand nombre de facteurs, mais le nombre d'essais à réaliser est réduit par rapport aux plans factoriels complets.

Le plan 2^{k-p} est un plan fractionnaire issu du plan complet 2^k où k est le nombre de facteurs à 2 niveaux et p est le nombre de générateurs indépendants.

- **Plans de modélisation**

L'inconvénient majeur de la technique du criblage est le fait qu'elle ne permette pas d'obtenir une relation précise entre les variations des facteurs et la réponse (les modèles mathématiques utilisés sont du premier degré). Pour cette raison, l'expérimentateur est toujours tenu de faire appel aux plans de modélisation (surfaces de réponses).

Cette technique vise à déterminer, en tout point du domaine expérimental, la valeur de la réponse étudiée. Le modèle mathématique postulé utilisé avec ces plans de modélisation est un modèle du second degré avec interactions d'ordre 2 et il s'écrit comme suit:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1(j \neq i)}^k a_{ij} X_i X_j + e$$

Y : fonction de la réponse ;

a_0 : terme constant du modèle ;

a_i : coefficients du modèle de la variable X_i ;

a_{ii} : coefficients du modèle de la variable carrée X_i^2 ;

a_{ij} : coefficients du modèle d'interaction entre X_i et X_j ;

e : erreur expérimentale.

Les matrices des surfaces de réponses sont utilisées pour un domaine expérimental de forme cubique ou sphérique. Généralement, la forme cubique est conseillée quand le domaine est borné par des contraintes individuelles et la forme sphérique quand celui-ci est limité au voisinage d'un point (Goupy, 2001).

Dans la forme cubique, les points expérimentaux sont disposés sur un hyper cube, les niveaux de variables sont -1, +1 et 0. Dans le cas de ce domaine, les matrices de Box - Behnken, les matrices composites et les matrices de Hoke sont les plus utilisées.

Dans le domaine sphérique, les points sont disposés sur une sphère ou hyper sphère. Les matrices d'expériences utilisées sont: Les matrices composites, les matrices de Doehlert, les matrices de Box- Behnken et les matrices hybrides.

Parmi ces plans de modélisation, sont étudiés les plans composites et ceux de Box-Behnken.

✓ Plans composites

Les plans composites prennent la suite d'un plan factoriel, auquel sont ajoutées les expériences correspondantes aux points en étoile. Ces derniers sont parfaitement adaptés à une acquisition progressive des résultats.

- **Plan factoriel** : c'est un plan complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont représentés aux sommets du domaine d'étude.

- **Plan en étoile** : les points du plan en étoile sont situés sur les axes (points axiaux) et ils se retrouvent, en général, tous à la même distance du centre du domaine d'étude, cette distance est notée par la lettre grec (α).

- **Points au centre du domaine d'étude**: des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude sont toujours prévus. Leur rôle est d'obtenir une estimation de l'erreur expérimentale et de tester la validité du modèle mathématique choisi.

Le nombre total N d'essais à réaliser correspond à la somme des essais du plan factoriel (N_f), des essais du plan en étoile (N_α) et des essais au centre (N_0). Le nombre N des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$N = N_f + N_\alpha + N_0$$

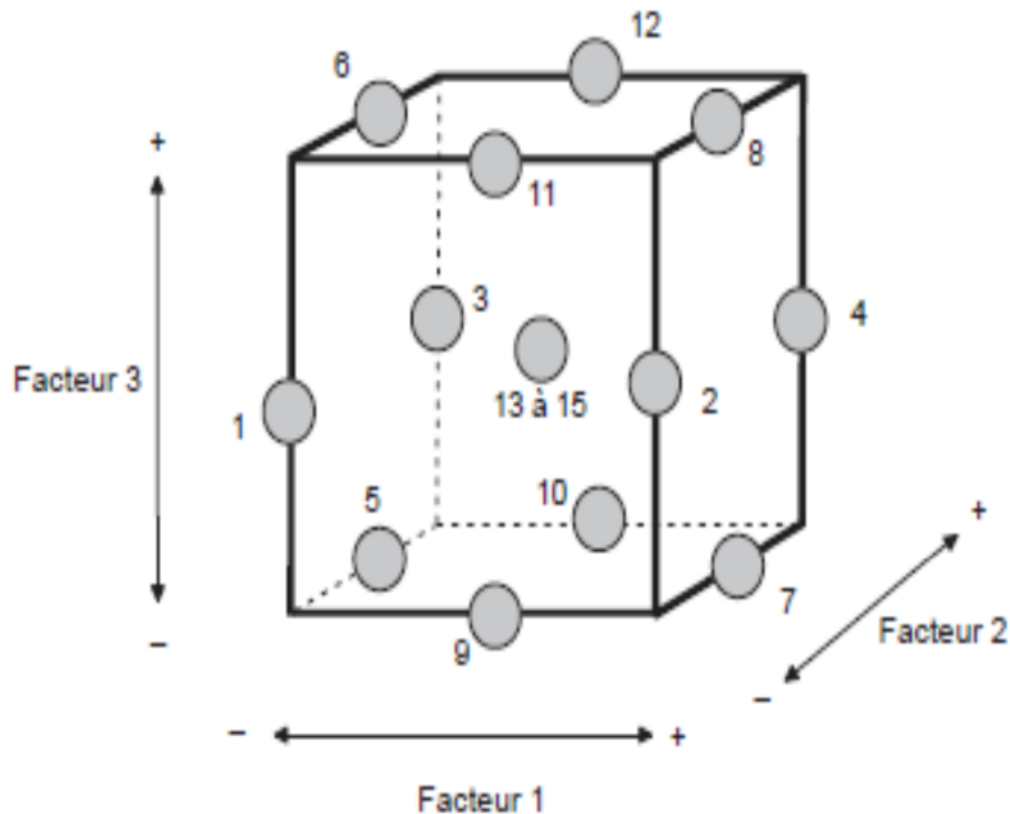
Le modèle mathématique postulé utilisé avec ces plans composites centrés est un modèle du second degré avec interactions d'ordre deux. Les interactions d'ordre trois sont négligeables. Pour l'étude de trois facteurs, le modèle s'écrit comme suit:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 \\ + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + e$$

✓ Plans de Box-Behnken

Dans les plans de Box et Behnken, tous les facteurs ont trois niveaux : -1, 0 et +1. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. L'étude des k premiers facteurs peut être entreprise en ajoutant de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

La figure suivante illustre un plan de Box-Behnken pour trois facteurs. Les points expérimentaux de ce plan sont situés au milieu des arêtes d'un cube. Un cube possède 12 arêtes, ce qui correspond à 12 expériences auxquelles sont ajoutées trois autres au centre du domaine d'étude. Pour que ce plan puisse répondre au critère de presque-orthogonalité, il sera nécessaire d'ajouter un autre point au centre, ce qui fait un plan à 16 expériences.



Le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans de Box-Behnken est un modèle du second degré avec interactions d'ordre deux. Pour trois facteurs, le modèle s'écrit comme suit:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + e$$

Les plans de Box-Behnken pour trois facteurs ne respectent pas le critère d'isovariance, ceci à l'inverse des plans à 4 facteurs.

Références bibliographiques

Goupy, J. (1999). Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Dunod.409. Paris.

Goupy, J. (2006). Les plans d'expériences. Revue Modulad, 75 -116.

Goupy, J., Creighton, L. (2001). Introduction aux plans d'expériences, 3ème édition. Dunod, 303.

Plackett, R.L., Burman, J.P. (1946).The design of optimum multifactorial experiments. Biometrika. 33, 302 - 325.

Sergent, M., Dupuy, D., Corre, B., Claeys-Bruno, M. (1992). Comparaison de méthodes de criblage pour la simulation numérique. <https://hal.inria.fr/inria-00386602>.