

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

DJEMAOUNE Lynda

SADOUDI Zahra

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Caractérisation et traitement par procédé physicochimique des margines

Soutenu le 27 / 09 / 2016

Devant le jury composé de :

Mme. ZAABAR	Aida	MCB, Univ. de Bouira	Présidente du jury
Mr. KERNANI	Redha	MAB, Univ. de Bouira	Rapporteur
Mme. SOUALILI	Ateka	MAB, Univ. de Bouira	Examinatrice
Mme. ALEM	Lala Maghnia	MAB, Univ. de Bouira	Examinatrice

Année universitaire 2015/2016

DÉDICACES

- Je dédie ce modeste travail à :*
- *Aux êtres qui me sont les plus chers :*
 - mon père et ma mère ;*
 - *Mes frères Toufik , Brahim et Soufian ;*
 - *Mes soeurs Wahiba, Soumia , Hayat et*
 - la princesse Assma ;*
 - *Mes chères amies ;*
 - *Toute la famille Djemaoune ;*
 - *Tout qui mon aide de près ou de loin....*

LYNDA

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes très chères parents qui m'ont encouragé et soutenu durant toute la période de mes études ;*
- Mes très chers frères et soeurs et leurs enfants ;*
- Toute la famille SADOUDI ;*
- La famille AKACHA ;*
- A tous mes amis ;*

ZOHRA

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie des procédés de l'université de Bouira.

Avant toute chose, nous remercions dieu, le tout puissant, pour nous avoir donnée la force et la patience.

Nous remercions s'adresse particulièrement à notre encadreur, Monsieur KERNANI Redha, enseignant à l'Université de Bouira. Nous tenons à le remercier pour sa disponibilité, ses conseils précieux et particulièrement ces encouragements.

Notre profond respect et nos sincères remerciements s'adressent à Madame ZAABAR Aida, enseignante à l'université de Bouira, de l'honneur qu'elle nous fait, en acceptant de présider le jury de notre mémoire.

On désire aussi remercier, Madame SOUALILI Ateka, ainsi que Madame ALEM Lala Maghnia, enseignantes à l'université de Bouira, pour l'honneur qu'il nous font, en acceptant de juger ce modeste travail.

En fin, nous adressons nos remerciements aux enseignants qui ont contribué à notre formation, pour leur dévouement et abnégations

LISTE DES ABRÉVIATIONS

COT : carbone organique total

Da : dalton

DBO : demande biochimique en oxygène

DCO : demande chimique en oxygène

NTU : unité néphélométriques de turbidité

pH : potentiel hydrogène

UV : ultra-violet

RSM : méthodologie des surfaces de réponses

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	6
I Synthèse Bibliographique	8
1 Les margines	9
1.1 Introduction : production de l'huile d'olive et de margine	9
1.2 Caractéristiques des margines	12
1.3 Effet des margines sur l'environnement	12
1.3.1 Effets sur les propriétés des sols	13
1.3.1.1 Effets sur les propriétés physiques des sols	13
1.3.1.2 Effets sur les propriétés chimiques des sols	14
1.3.1.3 Effets sur les propriétés biologiques des sols	14
1.3.2 Effets des margines sur les plantes	14
1.3.3 Effets sur l'eau	14
1.3.4 Effets sur l'air	15
1.4 Toxicité des margines	16
1.5 La réglementation Algérienne et les rejets des huileries d'olives	16
2 Procédés de traitement des margines	17
2.1 Introduction	17
2.2 Les traitements physico-chimiques	17
2.3 Le procédé de coagulation-floculation	18
2.4 Traitement des margines par coagulation-floculation	20
2.4.1 Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium	21
2.4.2 Floculation en présence de la chaux	22
2.4.3 Floculation en présence de la bentonite	22
2.5 Les plans d'expériences	23
2.5.1 Vocabulaire	24

2.5.1.1	Facteur	24
2.5.1.2	Domaine expérimental et domaine d'étude	24
2.5.1.3	Matrice d'expérience	25
2.5.1.4	Effet d'un facteur	25
2.5.1.5	Interaction	25
2.5.1.6	Modèle mathématique	26
2.5.2	Différents types des plans d'expériences	26
2.5.2.1	Optimisation par la méthode des surfaces de réponse	26
2.5.2.2	Les plans de Box-Behnken	27
2.5.3	Logiciels spécialisés en plans d'expérience	27
2.5.4	Principe d'analyse et d'exploitation des résultats	28
II	Matériels & méthodes analytiques	29
3	Matériels et méthodes analytiques	30
3.1	Echantillonnage et stockage des margines	30
3.2	Caractérisation des margines	30
3.2.1	Le pH	30
3.2.2	Les matières décantables	30
3.2.3	Les matières solides	31
3.2.4	La conductivité	31
3.2.5	Alcalinité	31
3.2.6	La turbidité	31
3.2.7	Les matières grasses	32
3.2.8	Les chlorures	32
3.2.9	La demande chimique en oxygène (DCO)	32
3.2.10	Les composés phénoliques	32
3.3	Méthodologie de traitement de margine	32
3.4	Modélisation et optimisation par la méthode des surfaces de réponse	33
3.5	Analyse statistique des données	33
III	Résultats & discussions	35
4	Résultats & Discussions	36
4.1	La gestion et le sort des margines	36
4.2	Caractéristiques des margines	36
4.3	Optimisation de la réaction de coagulation par la méthode des surfaces de réponse	37
4.3.1	Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la silice comme flocculant	37
4.3.1.1	Les facteurs	37

4.3.1.2	Domaine d'étude	37
4.3.1.3	Interprétation	38
4.3.2	Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la bentonite comme flocculant	39
4.3.2.1	Les facteurs	40
4.3.2.2	Domaine d'étude	40
4.3.2.3	Interprétation	40
4.3.3	Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la chaux comme flocculant	42
4.3.3.1	Les facteurs	42
4.3.3.2	Domaine d'étude	43
4.3.3.3	Interprétation	43
4.3.4	Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la bentonite et de la chaux	45
4.3.4.1	Les facteurs	45
4.3.4.2	Domaine d'étude	45
4.3.4.3	Interprétation	46
4.3.5	Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la silice et de la chaux	47
4.3.5.1	Les facteurs	47
4.3.5.2	Domaine d'étude	47
4.3.5.3	Interprétation	47
	Conclusions et perspectives	51
	Bibliographie	52
	Annexes	1

TABLE DES FIGURES

1.1	Production moyenne de l'huile d'olive de monde (1000 tonnes) des années de récolte de 2009 à 2015.	10
1.2	Procédés d'extraction de l'huile d'olive [1]	10
1.3	Quantité de margine produites pour 100 kg d'olive	12
1.4	Composition de margine (exprimé en % de DCO) après un stockage dans un bassin d'évaporation. Le Verge and Bories A., (2004). [2]	16
2.1	Différents phénomènes de coagulation-floculation produits par un polymère [3]	21
2.2	Plan d'expérience et domaine expérimental	24
2.3	Plan d'expérience et domaine expérimental	25
2.4	Illustration d'une interaction	25
4.1	Réponses observée en fonction des réponses prévues	40
4.2	Réponses observée en fonction des réponses prévues	42
4.3	Réponses observée en fonction des réponses prévue	44
4.4	Réponses observée en fonction des réponses prévue	47
4.5	Réponses observée en fonction des réponses prévue	48

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Caractérisation des margines ; valeurs limites et moyenne rapportées dans la littérature	13
2.1	Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs	27
2.2	Principaux logiciels spécialisé en plans d'expérience	28
4.1	Caractéristiques physico-chimiques des margines	37
4.2	Domaine d'étude	38
4.3	Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux	38
4.4	Coefficients de modèle	39
4.5	Domaine d'étude	40
4.6	Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux	41
4.7	Coefficients de modèle	42
4.8	Domaine d'étude	43
4.9	Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux	43
4.10	Coefficients de modèle	44
4.11	Domaine d'étude	45
4.12	Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux	45
4.13	Coefficients de modèle	46
4.14	Domaine d'étude	47
4.15	Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux	48
4.16	Coefficients de modèle	49

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La production de l'huile d'olive est une activité économique importante dans notre pays. Elle génère, cependant des déchets liquides et solides. La phase liquide, en particulier, les margines, est le principal problème environnemental de cette activité. L'impact des margines sur l'environnement est considérable avec des effets dangereux, tels que la coloration des eaux naturelles, qui pèsent sur la vie aquatique, elles peuvent provoquer la contamination des eaux souterraines, dégradent la qualité des sols et affectent la croissance des plantes. Les difficultés de traitement de cet effluent sont principalement liées à la charge organique élevée, au fonctionnement saisonnier, et à la présence de composés organiques récalcitrants et toxiques qui sont difficiles à biodégrader, tels que les acides gras à longue chaîne et les composés phénoliques.

De nombreux procédés ont été proposés pour traiter les margines : le lagunage, les méthodes physico-chimiques (floculation, coagulation), évaporation dans des étangs ouverts, ultrafiltration, osmose inverse et traitements électrochimiques.

La méthode de traitement des margines par coagulation/floculation, est l'une des méthodes les plus populaires et les plus prometteuses. Cette technologie présente plusieurs avantages, y compris la qualité de l'effluent plus stable puisque cette méthode permet une élimination efficace des colloïdes, de l'huile, de la turbidité et une réduction de sa couleur. Cependant, outre des produits chimiques qui sont nécessaires, à l'issue du traitement, une boue encore plus toxique, est produite dont la gestion reste un problème à résoudre. Les opérateurs ont opté pour l'utilisation de produit inerte comme flocculant ou aides flocculant pour réduire la quantité des coagulants chimiques utilisés et améliorer l'efficacité du traitement. Des macromolécules, comme la bentonite, la chaux et la silice qui sont largement disponibles à faible coût et qui ont la propriété d'être de bon adsorbant, ont été largement utilisées dans le procédé de traitement des margines par coagulation/floculation.

L'objectif principal de cette étude est d'étudier l'efficacité de l'élimination de la turbidité d'un échantillon de margine à l'aide de processus de coagulation. La méthodologie

des surfaces de réponses (RSM), en utilisant le plan de Box et Behnken a été utilisée pour étudier l'effet des paramètres importants du traitement à savoir le pH, le coagulant et le floculant. Cette méthodologie, introduite au second chapitre, consiste en un ensemble d'outils et de méthodes statistiques visant à calculer et à analyser les variations existant entre la grandeur étudiée (réponse) en fonction de leurs sources de variation (facteurs), jugés précédemment influents.

Le présent mémoire est composé de quatre chapitres distincts : Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur la production de l'huile d'olive et les margines et leurs effets sur l'environnement. Dans le deuxième chapitre, nous aborderons les méthodes de traitement de cet effluent et la méthodologie des plans d'expériences, nous montrerons l'efficacité de cette méthode par rapport à la méthode classique. Ensuite, vient la partie expérimentale dans laquelle les protocoles opératoires sont détaillés dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Après une conclusion générale, les références bibliographiques sont réunies à la fin de ce mémoire.

Première partie

Synthèse Bibliographique

CHAPITRE 1

LES MARGINES

1.1 Introduction : production de l'huile d'olive et de margine

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

La région méditerranéenne continue de produire, environ 98% de l'huile d'olive consommée dans le monde, avec une production annuelle globale de 2.5 millions de tonnes en produisant de 10 à 30 millions de m³ de margine [6]. L'oléiculture semble prendre de l'essor en Algérie. Durant la campagne 2015/2016. la filiale oléicole a enregistré une production de 6,7 millions de quintaux, alors qu'elle a enregistré au titre de la campagne précédente (2014/2015), une production de 6,4 millions de quintaux, et une moyenne des productions obtenues lors du quinquennat 2010-2014 de 4,9 millions de quintaux. cette hausse est dûe à l'extension du verger oléicole par des plantations en mode semi intensif (200 plt/ha) et intensif (400 plt/ha), à l'utilisation du système économiseur d'eau pour les nouveaux vergers et à l'intervention sur le potentiel existant par la densification et le greffage d'oléastre et également aux renforcement de la mécanisation des récoltes [7]. La production mondiale de l'huile d'olive est rapporté par la figure 1.1

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

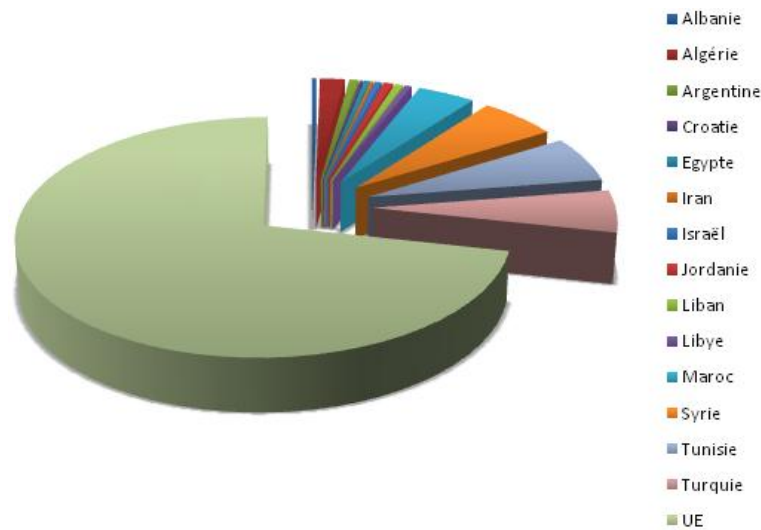


FIGURE 1.1 – Production moyenne de l’huile d’olive de monde (1000 tonnes) des années de récolte de 2009 à 2015.

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

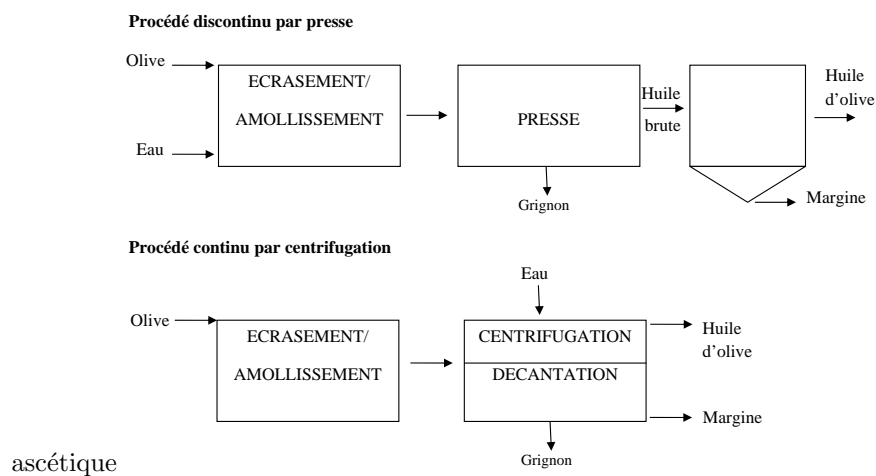


FIGURE 1.2 – Procédés d’extraction de l’huile d’olive [1]

– Le procédé traditionnel :

Le procédé traditionnel produit environ 50 % de margine par rapport au poids initial des olives, tandis que les nouveaux procédés, produisent 80 - 110 % de margine dues au lavage continu de la pâte olive avec de l'eau chaud avant séparation de l'huile de la pâte [9]. Skerratt et Ammar (1999) [10], ont rapporté des volumes de margine de 70-150 L pour l'extraction en continue de 20 L d'huile d'olive (Fig. 1.3). Cependant, les procédés traditionnels sont des procédés discontinus, qui exigent des durée de transformation plus longues, et l'huile résultante se conserve pour des durées plus courte. Ainsi, elles ont été remplacées en grande partie par les nouveaux procédés [11].

– Le procédé 3-phases :

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

– Le procédé 2-phases :

Dans ce procédé, qui a été introduit dans les années 90, la dernière étape génère de l'huile d'olive plus un déchet semi-solide, connue sous le nom d'alpeorujo ou TPOMW. Environ 800 kg de ce déchet sont produits pour 1.000 kg d'olives transformées, sa teneur en eau est d'environ 65 %, avec un pH s'échelonnant entre 4.9-6.8 [13]. Ce procédé, qui ne produit pas un grand volume de margine, est largement utilisé en Espagne, en Croatie et en Australie. Cependant, des récentes études rapportent que les procédés traditionnels et triphasés sont largement employé dans les pays méditerranéens [14, 15, 6].

L'augmentation de la production en Algérie, peut générer jusqu'à 460 million de litre d'eaux usées annuellement [16], et sa gestion présente un défi de taille à cette industrie. En fait, il faut retenir que pour une production annuelle de 30.000 litres d'huile d'olives par le procédé triphasé, il y aura obligatoirement un rejet dans la nature de $30.000 \times 2,5 = 75.000$ litres de margines. La figure 1.3, donne la quantité de margine produites pour 100 kg d'olive.

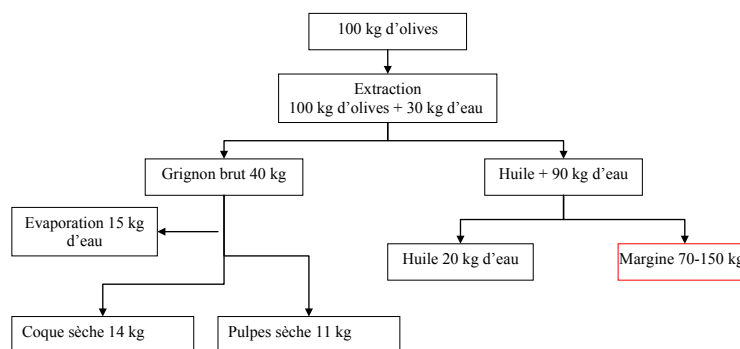


FIGURE 1.3 – Quantité de margine produites pour 100 kg d'olive

1.2 Caractéristiques des margines

Les margines sont des émulsions stables composées de l'eau, de pulpe olive et de l'huile résiduel [17] et leurs composition n'est jamais constante. La qualité et la quantité des margines sont déterminées par plusieurs facteurs, à savoir, le cultivar, la maturité des olives, les conditions climatiques, la teneur en eau des olives, les méthodes de culture et la technologie utilisées pour l'extraction de l'huile et les conditions et la durée de stockage. En effet, le stockage provoque des changements substantiels de la composition des margines, provoquée par la fermentation aérobie et anaérobie de plusieurs composés organiques avec l'émission conséquente des composés volatils, l'augmentation de l'acidité, et la précipitation des matières solides en suspension. Les margines sont des effluents de couleur brunâtre foncé, elles contiennent des graisses, des sucres, des phosphates, des phénols et des métaux. Elle sont également caractérisée par des valeurs élevées en acidité, en matière organique, en matières solides et des faibles valeurs en composés azotés [9, 18, 2].

Les margines se composent essentiellement de l'eau à hauteur de 83 à 96 % et des substances organiques qui représentent 3.5 à 15 % et leurs compositions en matières minérales varie entre 0.5 et 2 % . La fraction organique se compose des sucres et des composés azotés (1 - 8 %), (0.5 - 2.4 %), des acides organiques (0.5 - 1.5 %), des matières grasses (0.02 - 1 %) aussi bien que des phénols et des pectines (1 - 1.5 %). Les minéraux qui prédominent dans les margines sont, le sodium, le potassium, le calcium et le phosphore. L'acidité des margines est due aux acides gras libres de l'huile et aussi, ceux issus du métabolisme microbien, qui ont des effets toxiques sur les micro-organismes [19, 20, 2]. La composition et les caractéristiques des margines est reprise dans le tableau 1.1

1.3 Effet des margines sur l'environnement

En Algérie, deux méthodes sont utilisées pour éliminer les margines, elles sont rejetées soit dans des cours d'eau, soit épandues sur le sol. Ces effluents, fortement chargés en matières organiques, affectent la qualité des eaux dans lesquelles elles sont déversées. En

TABLE 1.1 – Caractérisation des margines ; valeurs limites et moyenne rapportées dans la littérature

Paramètre/unités	minimum	maximum	moyenne	Références
pH	4.6	5.1	5.6	
Matières solides totales/(g L ⁻¹)	10.5	190.5	93.1	
Matières solides en suspension /(g L ⁻¹)	3.0	59.7	24.3	
Matières volatiles/(g L ⁻¹)	7.3	117.0	75.4	
COT/(g L ⁻¹)	5.8	65.0	29.2	
Azote Kjeldhal/(g L ⁻¹)	0.1	2.5	0.8	
DCO/(g L ⁻¹)	19.2	234.0	92.9	Réf. [20]
DBO/(g L ⁻¹)	10.6	60.0	28.9	
phénol/(g L ⁻¹)	0.7	12.1	4.3	
Lipides/(g L ⁻¹)	0.1	20.0	4.9	
Couleur (A390 nm)	72.0	150.5	109.0	
Sucres/(g L ⁻¹)	3.4	52.4	26.0	
Protéines/(g L ⁻¹)	0.5	1.0	1.3	
Matières minérales (cendre)		6.4 - 20		Réf. [2]
Alcalinité /(g L ⁻¹)		2.95 - 3.72		Réf. [21]
Chlorure /(g L ⁻¹)		5,68 - 6,15		
Turbidité /(NTU)		332 - 436		Réf. [22]
Conductivité /(mS cm ⁻¹)		11.5		Réf. [23]

plus de la couleur (rouge brun), leur forte charge organique exige une forte consommation d'oxygène. Les margines épandues sur les sols, dégradent la qualité de ces derniers.

1.3.1 Effets sur les propriétés des sols

Les margines de leurs richesses en matière organique et en micro-nutriments tels que N, P, K, Ca, le Mg et Fe, peuvent en théorie être une bonne source pour les plantes. Cependant, leurs addition au sol peut avoir comme conséquence, l'accumulation des sels et des composés phytotoxiques et peuvent potentiellement contaminer les nappes aquifères. Les margines peuvent également avoir un effet délétère sur la porosité de sol et son pH, et la fraction phénolique antibactérienne empêche l'utilisation des margines comme fertilisant.

1.3.1.1 Effets sur les propriétés physiques des sols

Des études sur l'effet des margines sur la porosité des sols aont été menée par Cox L. et al. (1997) et Zenjari B. and Nejmeddine A. (2001) [2]. Ces auteurs ont montrés que l'épandage en continu des sols par les margines a eu comme conséquence une augmentation de la teneur en carbone organique des sols et une réduction de la porosité de sol, ceci est due à une réduction des pores grands de grand diamètres (diamètre > 1 μ m) et une augmentation importante des pores plus fins (diamètre < 0.1 μ m). Ces changements dans la porosité sont attribuées à l'effet combiné de la matière organique et des sels en suspensions ou dissoutes dans les margines. Ceci aura comme conséquence une réduction dans la vitesse d'infiltration de l'eau et sa rétention par le sol.

1.3.1.2 Effets sur les propriétés chimiques des sols

Par leur pH acide, l'épandage des margines peut affecter l'acidité des sols. Une légère acidification est considérée comme salubre pour les sols alcalins parce qu'elle favorise l'assimilation de phosphore et d'autres éléments par les oliviers. En revanche, la neutralisation des margines avec la chaux avant leur application sur les sols acides est recommandée, puisque elle provoque une acidification de ces sols. D'autre part, des études ont été menées sur l'effet des traitements successifs avec les margines sur les propriétés chimiques des sols. Une étude a montré que 99 % des composés phénoliques ont été adsorbés par l'argile après la première infiltration par la margine. Cependant, le sol a perdu sa capacité d'adsorption après la deuxième infiltration et la concentration en composés phénoliques a augmenté dans les lixiviats, qui peuvent contaminer par la suite les eaux souterraines [2]. D'autre part, une récente étude menée par Munir et al., (2016) [24] sur l'effet des margines non traitées sur les propriétés des sols et sur la croissance des végétaux, a montré que cet effluent augmente la salinité des sols comme il affecte la croissance des plantes.

1.3.1.3 Effets sur les propriétés biologiques des sols

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

1.3.2 Effets des margines sur les plantes

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

1.3.3 Effets sur l'eau

Le rejet des margines dans les fleuves a un impact considérable sur la qualité des eaux et leurs impacts sont liés à leur concentration, composition, et à leur production saisonnière. L'effet le plus visible de la pollution par les margines est la décoloration de l'eau. Ce changement de couleur est attribué à l'oxydation et à la subséquente polymérisation des tannins donnant des polyphénols obscurément colorés qui sont difficiles à éliminer de l'eau [25].

Les margines ont une teneur très élevée en sucre, si elles sont rejetées directement dans cours d'eau, le résultat serait une augmentation du nombre de micro-organismes qui l'utiliseraient comme substrat et l'effet serait la consommation de l'oxygène dissoute dans l'eau, et ainsi, ils réduiraient la part disponible pour l'autre matière organique. . D'autre part, le phosphore accélère la croissance des algues et augmente les risques de l'eutrophisation. Ces deux processus peuvent causer un déséquilibre de l'écosystème des cours d'eau. De plus, contrairement aux composés azotés et carbonés, qui se transforment après leurs dégradation en CO₂ et en azote atmosphérique, les composés phosphorés ne peuvent pas être dégradé mais seulement précipité. Ceci signifie que leurs concentration est revue à la hausse par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire, plantes - invertébrés - poissons - oiseaux préhensibles.

L'effet des margines sur les unités de traitements des eaux usées a été aussi soulevé. En effet, la pollution due à 1 m³ de marge correspond à 100-200 m³ des eaux usées domestiques. Cette surcharge peut être dramatique, en raison de sa forte variabilité. L'autres effet négatif des margines est celui remarqué sur les canalisation des eaux usées qui est lié à l'acidité et au teneur élevée en matières solides en suspension (Rozzi A. et Malpei F., 1996). En raison de la concentration élevée des acides organiques (principalement les acides gras volatils), les margines sont très corrosifs dans ces canalisation. Ces phénomènes de corrosion sont les raisons principales de l'interdiction formelle de rejet des margines dans les resaux de collecte des eaux usées urbains [2].

1.3.4 Effets sur l'air

Les margines produisent des émissions de gaz ayant pour résultat une pollution olfactive. Plusieurs acides organiques volatils et d'autres substances organiques sont à l'origine de ces odeurs caractéristiques. L'analyse de la composition d'une marge stocké pendant plusieurs mois dans un étang ouvert a montrée que presque la moitié de sa DCO se compose d'acides gras volatils (Fig.1.4). De plus, les phénomènes de fermentation ont lieu lorsque les margines sont stocké dans des étangs ouverts et/ou épandées sur le sol ou dans les cours d'eaux normales. par conséquent, le méthane et d'autres gaz (sulfure d'hydrogène) émanent des étangs d'évaporation polluent l'aire.

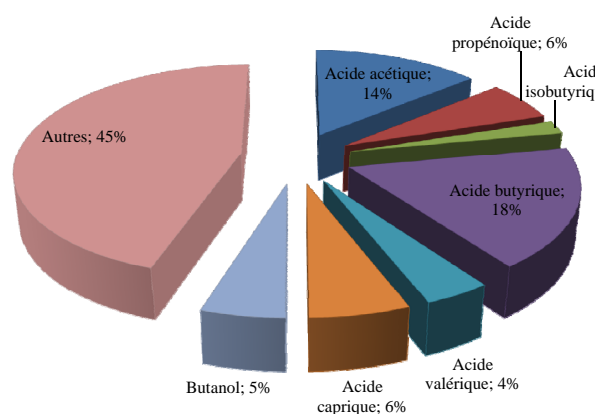


FIGURE 1.4 – Composition de margine (exprimé en % de DCO) après un stockage dans un bassin d'évaporation. Le Verge and Bories A., (2004). [2]

1.4 Toxicité des margines

Les composés phénoliques présent dans les margines, sont en grande partie responsables de leurs phytotoxicité et de leurs propriétés antibactériennes [26, 27]. Les phénols de faible poids moléculaire (<500 DA) sont le plus souvent responsables de la phytotoxicité [28], et de la toxicité des invertébrés aquatiques [26]. D'autres composants impliqués dans la toxicité incluent les polyphénols de poids moléculaire élevé, les sels et les acides organiques. Ces composés inhibiteurs de la flore microbienne rendent le traitement traditionnel avec l'utilisation des procédés aérobie et anaérobie impraticables sans dilution préalable de l'effluent [29].

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

L'agro-industrie exerce un effet négatif sur l'environnement. Le secteur de la production de l'huile d'olive est préoccupant, puisqu'il est responsable du rejet d'un effluent (les margines), un effluent avec des concentrations élevées en matières organique et en autre éléments polluants (Tab 1.1), qui dépassent largement les valeurs limites fixée par la réglementation Algérienne (Annexe 1).

L'Algérie est un pays producteur de l'huile olive avec une production qui pourra augmenter dans les années à venir. Cependant, aucun texte législatif spéciale pour le traitement, l'élimination et/ou la réutilisation des margines, ne figure dans les textes législatif de l'État Algérien. En revanche et à titre comparatif, l'Italie, lui aussi un grand producteur de l'huile d'olive, dispose d'une législation pour l'élimination des margines dont les divers aspects du traitement et de l'élimination des margines sont réglés par des loi et des décrets législatifs, à titres d'exemple : "La Loi N°. 574 de 11/11/1996, concernant l'utilisation agronomique des eaux de végétation et des margines". cette loi est exclusivement consacrée aux effluents issus des huilerie d'olive" [2].

CHAPITRE 2

PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES MARGINES

2.1 Introduction

Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées sont relativement inefficaces pour éliminer les polluants présents dans les margines. En effet, selon, Morillo et al. (2009) [13], aucun procédé de traitement n'est admis pour traiter cet effluent, alors que d'autres chercheurs prônent pour la combinaison des méthodes physiques, chimiques et biologiques. Cependant, Justino et al. (2010) [30], rapportent qu'aucun des procédés chimique et/ou biologique ne s'est avéré efficace pour atténuer totalement l'impact des margines sur les cours d'eaux récepteurs.

Pour le traitement des margines produites par le procédé triphasé, la méthode la plus couramment employer est le Lagunage, qui consiste en le stockage des margines dans des étangs peu profonds suivies d'une évaporation pendant la saison d'été. Cependant, cette méthode n'est pas satisfaisante, car le déchet produit demeure une menace aux eaux souterraines. En effet, cette méthode réduit seulement le volume de l'effluent sans le traiter et produit un cambouis noir, nauséabond avec une valeur en DCO très élevée, et difficile à enlever [31].

2.2 Les traitements physico-chimiques

Plusieurs auteurs ont menés des études sur la faisabilité de plusieurs méthodes physico-chimiques, isolées ou combinées, dans le traitement des margines, tel que la centrifugation, la coagulation, la filtration, l'oxydation, l'incinération, l'ultra-filtration, l'osmose, l'ozonation et la photodégradation. Ces méthodes coûtent chères et habituellement, elles ne produisent pas des produits onéreux, toutefois elles sont particulièrement efficaces dans

l'élimination des polluants et par conséquent, très utiles comme prétraitement.

Akdemir et Ozer (2008) [32], ont appliquée l'ultra-filtration dans le traitement des margines et ils ont conclu qu'il est possible d'éliminer jusqu'à 80 % de la DCO sans aucun traitement préalable. Le même procédé a été utilisé, mais cet fois-ci, combiné à l'oxydation UV/H₂O₂, a été appliqué par Drouiche et al. (2004) [33]. Après seulement moins de deux heures, une élimination complète de la DCO, de COT, et une décoloration complète ont été obtenues.

La méthode basée sur l'utilisation des radicaux hydroxyles produits par le peroxyde d'hydrogène et de Fer (Fe/H₂O₂) appliquée par Kallel et al. (2009) [34], a prouvée son efficacité après 3 heures de traitement, avec une disparition de la couleur et une réduction de 50 % de la concentration des composés phénoliques. L'oxydation photocatalytique avec l'utilisation de TiO₂/UV a été également employée par EL Hajjouji et al., (2008) [11], pour traiter une marge diluée à 100 %. Ce procédé a permet l'élimination de 94% de la DCO en moins de 24 h.

2.3 Le procédé de coagulation-floculation

La coagulation-floculation est une agrégation des particules en suspension dans un milieu liquides, dans de plus grandes particules, elle peut être décrite comme un processus de déstabilisation d'une dispersion colloïdale stable par l'addition d'un produit chimique connu pour effectuer la déstabilisation, et à provoquer leur agglutination pour en faire des flocons qui se prêtent à la sédimentation [35, 36].

La coagulation

Pour assurer cette déstabilisation, il faut vaincre l'énergie d'interaction entre les particules colloïdales. Ceci peut être réaliser soit par :

- la diminution du potentiel zêta, en ajoutant des réactifs minéraux contenant des cations multivalents qui seront adsorbés au niveau de la surface colloïdale. Il va y avoir donc une neutralisation de la charge électrique ;
- et l'utilisation des polymères organiques comme réactif de floculation, qui permettent de rassembler les colloïdes non seulement par réduction de charge électrique, mais

également par des effets de pontage entre colloïdes. Ces réactifs macromoléculaires agissent à la manière d'un filet dans lequel sont emprisonnées les particules.

La déstabilisation des particules colloïdales peut se faire selon quatre mécanismes :

1. **Compression de la double couche (coagulation électrostatique)** : Lorsqu'un électrolyte est ajouté à une dispersion colloïdale, la charge de la surface ne change pas si la charge est causée par une imperfection du cristal comme dans le cas des particules d'argile. Toutefois, l'addition de l'électrolyte va augmenter la densité de charge dans la couche diffuse en favorisant sa contraction. L'effet de cette contraction consiste à changer la distribution des forces répulsives de la double couche au sein du colloïde, entraînant une réduction de la surface potentielle avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte, ce qui permet aux forces attractives de van der Waal's de devenir plus dominantes, favorisant ainsi l'agrégation des particules. À une concentration d'électrolyte élevée la force de répulsion disparaît et l'agglomération des particules se fait rapidement. Mais, aucune restabilisation des particules due à une inversion de charges ne devrait apparaître après ajout d'un surplus de coagulant [35, 36, 3].
2. **Adsorption et neutralisation des charges** : Certaines espèces chimiques sont capables d'adsorber sur la surface des particules colloïdales. Si l'espèce adsorbée porte une charge opposée à celle des colloïdes, une telle adsorption provoque une réduction de la surface potentielle et une déstabilisation des particules colloïdales. Cependant, il faut noter que la réduction de la charge de surface par adsorption a un mécanisme très différent de celui de la réduction par compression de la double couche. En effet, il est possible qu'une surdose d'une espèce adsorbable cause une restabilisation par inversement de charge des particules colloïdales. Le fait que les ions peuvent être adsorbés au-delà du point de neutralisation de charge jusqu'à un inversement de charge peut être expliqué par une prédominance des interactions chimiques sur les effets de répulsion électrostatique dans certains cas.
3. **Emprisonnement des particules dans un précipité** : Dans ce cas, la déstabilisation des suspensions se fait selon un processus d'emprisonnement et d'entraînement des particules dans un précipité. Ce processus ne dépend plus de la charge du coagulant.
4. **Adsorption et pontage** : Des composés naturels comme l'amidon, la cellulose, les polysaccharides et les protéines, ainsi qu'une large variété de polymères synthétiques sont connus pour leurs propriétés coagulantes. Ces produits sont caractérisés par leur grande masse moléculaire et, de plus, ils contiennent des groupes chimiques tout au long de leurs chaînes d'atomes, qui peuvent adsorber des particules colloïdales à une de ses extrémités, alors que d'autres sites sont libres pour adsorber d'autres particules. Dans ce cas, le phénomène est décrit par la formation des ponts entre les particules colloïdales par l'intermédiaire des molécules des polymères. Il peut y avoir restabilisation de la suspension ; dans ces conditions, les sites libres de plusieurs molécules de polymères s'accrochent à une même particule colloïdale [35, 36, 3].

La floculation

Les particules colloïdales après avoir été déstabilisées, elles ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres. La floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules. Les différents phénomènes de la coagulation-floculation produits par un polymère sont reproduit par la figure 2.1.

Selon la théorie des ponts chimiques, la molécule de polymère est attachée à la particule colloïdale par un ou plusieurs sites (Fig. 2.1). L'attachement résulte d'une attraction coulombienne si le polymère et la particule ont des charges opposées, ou d'un échange des ions, liaisons d'hydrogène, ou des forces de van der Waal's s'ils ont des charges de même signe. La queue du polymère adsorbé peut s'étaler dans la solution et se lier à un site vacant d'une autre particule formant ainsi un pont chimique. Cette action de pontage a pour résultat la formation de flocons ayant tendance à se décanter. Si l'extension du polymère dans la solution ne réussit pas à entrer en contact avec une autre particule, il est possible qu'elle se replie sur la même particule, ce qui restabilise cette dernière. Une coagulation inefficace peut résulter d'une surdose de polymère au système ou d'une longue agitation intense. Si un excès de polymère est ajouté, la chaîne peut saturer les surfaces des particules colloïdales. Ainsi, il ne reste plus des sites disponibles pour la formation des ponts de polymères [35, 36, 3].

2.4 Traitement des margines par coagulation-floculation

Le processus de coagulation/floculation a été utilisé pour la première fois, par Escolano Bueno A. (1975) et Raimundo M.C. et Oliveira de J.S. (1976), pour éliminer les matières grasses, les matières en suspension et la DCO des margines. une réduction de seulement 40 % de la DCO a été obtenue avec un grand volume de précipité à éliminer [2]. D'autres études portant sur le traitement des margines par coagulation-floculation et ou électro-coagulation [23, 37], ont montrées l'efficacité de procédé dans le traitement de cet effluent en éliminant de un tiers à la moitié de la DCO.

Cependant, ce procédé n'est pas très efficace dans la réduction de la concentration des autres polluants présents dans les margines, puisqu'il est difficile de précipiter la plupart des produits organiques présent dans cet effluent (par exemple les sucres et les acides volatils). D'autre part, elle reste une méthode qui peut être employée comme traitement préalable des margines pour l'élimination des matières organiques et les matières en suspensions, qui seront par la suite traiter par voie biologique anaérobie puisque un prétraitement avec de la chaux et de fer n'a causé aucun effet inhibiteur sur l'activité des bactéries méthanogéniques [2]. Plusieurs études ont été réalisée sur les propriétés de coagulation-floculation, de sulfate d'aluminium, de la silice, de bentonite et de la chaux et leurs application dans le traitement des margines.

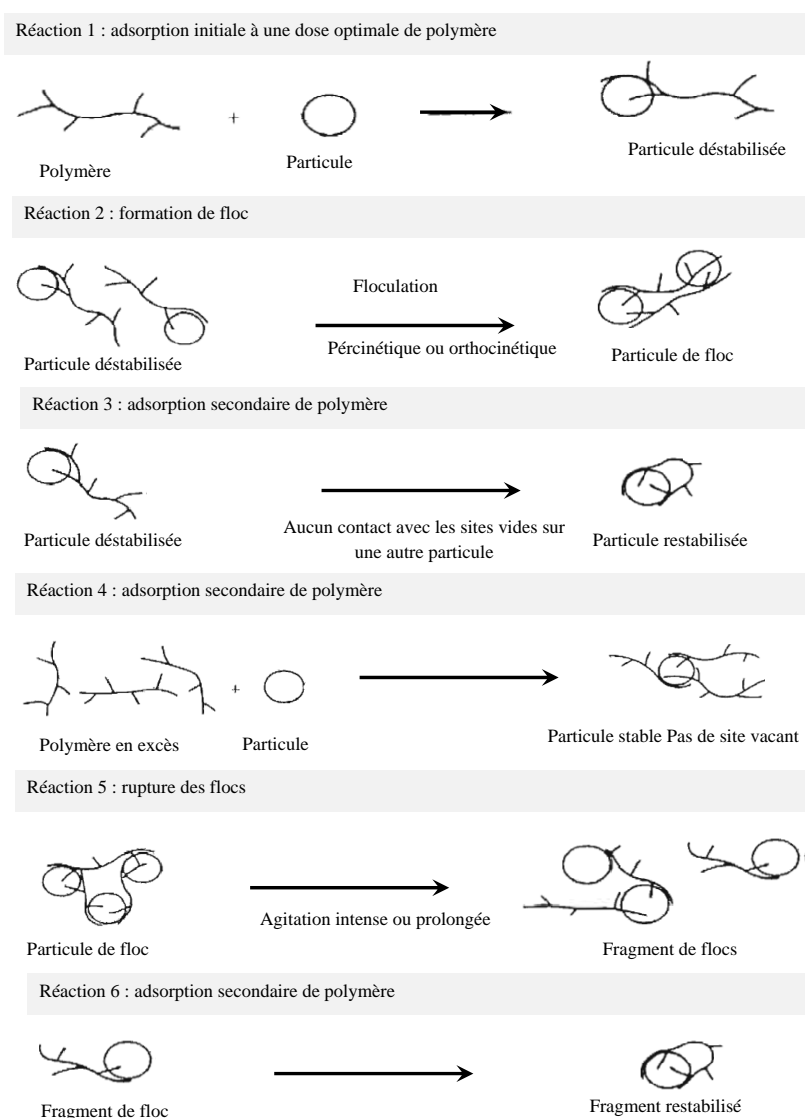


FIGURE 2.1 – Différents phénomènes de coagulation-floculation produits par un polymère [3]

2.4.1 Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium

Le sulfate d'aluminium est utilisé généralement en tant que coagulant efficace des composés organiques présents dans les eaux usées [35]. Les essais menés avec ce coagulant ont prouvé qu'aucun flocon d'hydroxyde d'aluminium n'a été produit lorsque il a été ajouté à une margine non diluée. Dans une étude, menée par Flouri et al., (1996) [2], le sulfate d'aluminium hydraté $[\text{Al}_2 (\text{SO}_4) 18\text{H}_2\text{O}]$ a été utilisé avec d'autres produits chimiques comme la chaux et le peroxyde d'hydrogène. Les résultats ont montrés que la plus grande décoloration a été obtenue avec l'hydroxyde d'aluminium, suivi de la chaux et enfin le peroxyde d'hydrogène. Une décoloration de 25 % a été obtenue avec une dose de 4 g/ L d'hydroxyde d'aluminium. Cependant, les concentrations plus élevées ont eu un effet négatif sur la décoloration.

2.4.2 Flocculation en présence de la chaux

Dans une autre étude, une margine, ayant une valeur initiale en DCO de 240 g/L, a été acidifiée d'abord avec de l'acide sulfurique ($0.4 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$ de margine) ensuite filtrée, le filtrat (DCO = 40 g/L) a été neutralisé avec la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ensuite traité avec du sulfate d'aluminium [$\text{Al}_2 (\text{SO}_4) 18\text{H}_2\text{O}$] (35 g/l) ou la pierre à chaux (CaCO_3). Le filtrat obtenu avait sa DCO réduite à 12 g/L et pourrait être traité par voie biologique [2].

Zouari, (1998) [2] a montré que la dose de 10 g/L de chaux hydratée, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, étaient suffisants pour précipiter plus de 50 % de la DCO initiale d'éliminer 50 % de la couleur initiale dans peu de temps de contact et l'efficacité de traitement augmente avec l'augmentation de la concentration de la chaux pour atteindre un maximum à pH 11 avec une élimination de 55 % de la DCO et une décoloration de 70 %. D'autres essais ont montré l'efficacité de la chaux dans l'élimination des huiles des margines. Une quantité de 70.6 - 96.4 % d'huile a été récupérée des margines, ceci permet de réduire le pouvoir polluant des margines et regagner un sous-produit économiquement important.

Ces résultats sont expliqués par le fait que des substances tel que les pectines, qui sont présentes dans les margines sous forme de colloïdes chargés négativement, peuvent être déstabilisés, en augmentant la concentration de $[\text{H}^+]$, ou en ajoutant des ions de Ca^{2+} . L'augmentation de l'élimination de la DCO avec l'addition du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est attribuée à la flocculation rapide que l'hydroxyde cause aux colloïdes. [2]

2.4.3 Flocculation en présence de la bentonite

Des minéraux argileux respectueuses de l'environnement telles que la bentonite ont été utilisés pour la flocculation et la sédimentation des polluants présent en suspension dans les margines. Les caractéristique remarquable de la bentonite, sont sa forte capacité d'adsorption, sa structure poreuse, et sa grande surface spécifique. L'intérieur d'une particule bentonite est fissurée, en couches, et plein de vides et la surface intérieure d'un gramme de bentonite peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés. De plus, La bentonite possède des cations qui peuvent être libérer facilement et qui peuvent être remplacés par d'autres cations, qui se trouvent dans les margines sous forme de particules polluantes. Les particules de bentonite peuvent fonctionner également comme ion échangeurs, où le processus d'échange peut avoir lieu soit uniquement sur la surface externe des particules, ou encore par des cations présent entre les couches internes de la particule de bentonite.

Un procédé décrit par Siegel (1996) et conçu pour l'élimination des margine, en utilisant la bentonite, consiste à ajouter de 200 à 300 kg de la bentonite en continue, pour 1m^3 de margine. Le mélange est ensuite mélangé avec une phase solide de déchets. De plus, la bentonite et d'autres argiles ont été utilisées comme adsorbants à faible coût. Des résultats prometteurs ont été obtenus par l'addition de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (à pH 6,5) et 10 à 15 g/l de bentonite à un échantillon de margine placer dans un réacteur anaérobie. Les tests de la

biotraitabilité effectués sur l'échantillon de margine ont montrés une grande bioconversion en méthane. Les résultats confirment le double rôle joué par la bentonite : adsorption des lipides (les substances inhibitrices présentes dans les margines) et la libération de la matière biodégradable adsorbée dans le réacteur. De plus, la fraction phénolique supérieure à 1000 Da a été trouvée adsorbée sur la bentonite.[38].

Le silicate de sodium (Na_2SiO_3) a été testé comme flocculant pour les margines. Lors de l'utilisation de petites quantités, la floculation a eu lieu après un certain temps. Le gel ne pouvait être sédimenté ou floculée davantage après une agitation approfondie. Les silicates produit une boue inapte à l'alimentation des animaux. En outre, le gel produit est difficiles à traiter due à leur consistances. La conclusion était que le silicate de sodium était inutile comme flocculant pour les margines.

En concluant que l'inconvénient majeur de l'utilisation de produits chimiques inorganiques pour le traitement des margines, réside dans le fait qu'ils augmente considérablement la masse des boues. L'utilisation de flocculants inorganiques, et surtout la chaux, ne doit pas être utilisé sans prendre compte la stratégie à adopter pour éliminer les boues résultante.

2.5 Les plans d'expériences

Introduction

Dans la plus part des disciplines, il est fréquent de souhaiter étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode intuitive n'est pas toujours la meilleure. Elle consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile. Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter l'expérience pour chaque paramètre. Par exemple, si l'on souhaite étudier 5 paramètres à 3 niveaux il faut donc réaliser 3^5 expériences. Ce nombre de 243 expériences, représente un fatidique travail et souvent irréalisable lorsque le nombre de paramètres à étudier est plus élevé.

Il est donc nécessaire de réduire le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant affecter la qualité des résultats recherchées. La méthodologie basée sur les plans d'expériences offre alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation qui permet une réduction des coûts, un gain de temps et une amélioration de la qualité des résultats. Cette approche qui consiste à varier plusieurs facteurs simultanément et donne une représentation du nombre d'expérience prédéfini, d'après une organisation expérimentale précise. Elle permet donc d'évaluer plusieurs facteurs simultanément et d'estimer les interactions entre les facteurs et d'étudier l'évolution du système par rapport à la variation d'un seul facteur [39].

2.5.1 Vocabulaire

2.5.1.1 Facteur

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) [39].

2.5.1.2 Domaine expérimental et domaine d'étude

Considérons un ensemble de m facteurs quantitatifs utilisés afin d'expliquer au mieux un phénomène complexe, pour les deux facteurs x et y à deux niveaux (+1) et (-1), le domaine expérimental est le plan $x - y$ dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles, autrement dit, la plage de variation autorisée pour le facteur. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés. On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur.

Autrement dit, si on considère m facteurs sont une expérience est entièrement définie par la donnée d'un vecteur de \mathfrak{R}^m contenant tous les niveaux des différents facteurs. On appelle domaine expérimental tout sous-ensemble de \mathfrak{R}^m dans lequel il est possible de réaliser les expériences (Fig.2.2).

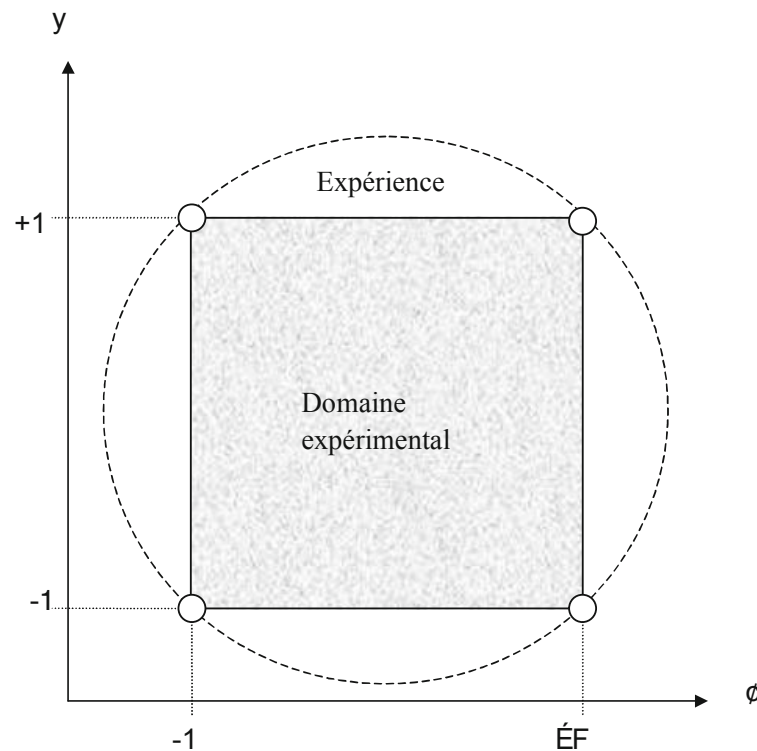


FIGURE 2.2 – Plan d'expérience et domaine expérimental

2.5.1.3 Matrice d'expérience

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes, correspondant aux k variables étudiées. L'élément X_{ij} de la matrice ainsi formé correspond à la valeur des niveaux que prend la $i^{j^{me}}$ variable à la i^{me} expérience.

2.5.1.4 Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur x correspond à la variation de la réponse y lorsque x passe d'une valeur au niveau -1 à une autre valeur au niveau $+1$, comme indiqué sur la figure 2.3. Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des indications.

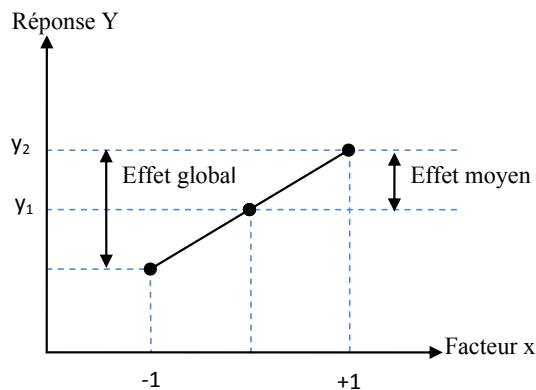


FIGURE 2.3 – Plan d'expérience et domaine expérimental

2.5.1.5 Interaction

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur un diagramme (Fig.2.4) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé.

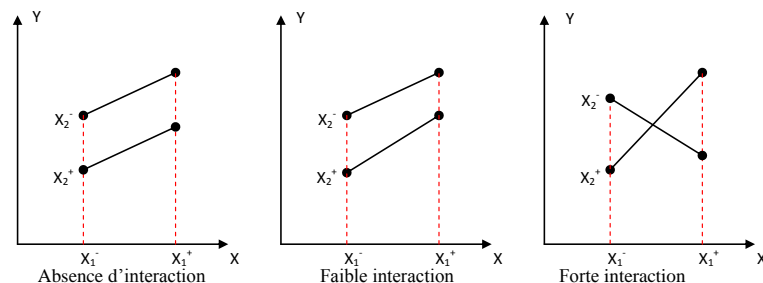


FIGURE 2.4 – Illustration d'une interaction

2.5.1.6 Modèle mathématique

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produit par le changement d'un ou plusieurs facteurs. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

2.5.2 Différents types des plans d'expériences

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences, plans de mélange, plans de criblage et plans de modélisation ou surfaces de réponses.

2.5.2.1 Optimisation par la méthode des surfaces de réponse

La méthodologie des surfaces de réponses (MSR) est une technique visant à déterminer les variations de la réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative. Cette méthode permet de déterminer une relation d'approximation entre les variables d'entrée et les variables de sortie. En effet, la réponse de sortie dépend de la variation des paramètres d'entrée qu'on appelle stimuli. Ces derniers peuvent être représentés par des variables aléatoires qu'on note X_i avec $i = 1, \dots, n$. Ces variables aléatoires permettent de représenter les variations spatio-temporelles des paramètres d'entrée par des modèles mathématiques. Ces derniers résument la relation d'approximation entre la réponse de sortie et la variable d'entrée. La représentation géométrique de cette relation d'approximation est appelée surface de réponse. La construction des surfaces de réponses s'effectue suite à l'ajustement du modèle en utilisant des fonctions mathématiques telles les polynômes [40, 41].

La méthode des surfaces de réponses passe par trois étapes : la construction du plan expérimental, la modélisation de la réponse et les représentations graphiques. Les plans utilisés dans le cadre d'une étude de RSM sont des plans quadratiques tels que les plans centraux composites (Box-Wilson) ou les plans de (Box-Behnken)[41, 32, 40]. La modélisation de la réponse est réalisée à l'aide de la techniques de régression qui permettent de relier une réponse y à un ensemble de facteurs X_i selon la relation suivante [40] :

$$y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) + \varepsilon \quad (2.1)$$

On peut avoir une bonne approximation de cette relation par un polynôme de second degré qui permet de décrire les phénomènes étudiés. Ce modèle inclut les effets linéaires, les effets d'interaction et les effets quadratiques des facteurs. Le modèle de surface des réponses du second degré peut s'écrire de la manière suivante [40] :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2.2)$$

TABLE 2.1 – Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	1	1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	-1	-1	0
5	1	0	1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	-1	0	-1
9	0	1	1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	-1	-1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Où : X_i : variables de prédiction codées appelées facteurs et β : coefficient de régression. Une fois la modélisation effectuée, il faut valider les modèles obtenus. Pour cela, des analyses statistiques sont à considérer : le coefficient de détermination R^2 et le coefficient de détermination ajustée R^2_{adj} . Après l'étape de la modélisation, la représentation graphique de modèles à l'aide des courbes des surfaces de réponse qui permet d'observer le comportement des réponses en fonction des paramètres afin d'optimiser le système expérimental.

2.5.2.2 Les plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken sont de mise en oeuvre aisée car tous les facteurs ne prennent que trois niveaux : - 1, 0 et + 1, en variables codées, Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice du tableau 2.1 indique ces douze essais accompagnés d'un seul point central. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 4 points au centre.

2.5.3 Logiciels spécialisés en plans d'expérience

Il est possible d'utiliser des logiciels spécialisés dans la problématique des plans d'expérience. En effet, un grand nombre de logiciels spécialisés en statistique existent sur le marché. Ces logiciels sont adaptés non seulement aux calcul des coefficients, mais aussi aux calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique. ils sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer de multiples analyses et de regarder ces données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps,

toute l'information présente dans les résultats obtenues.

Nous récapitulons ci-dessous (Tableau 2.2) les principaux logiciels des plans d'expériences et les adresses internet correspondants.

TABLE 2.2 – Principaux logiciels spécialisés en plans d'expérience

Logiciel	Adresse internet
JMP	http://www.jmpdiscovery.com
NEMROD	http://www.nemrodw.com
MINITAB	http://www.minitab.fr
STATISTICA	http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica

2.5.4 Principe d'analyse et d'exploitation des résultats

Probabilité P

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

Le coefficient de détermination R^2

On définit le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Le R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures y_i du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures.

Deuxième partie

Matériels & méthodes analytiques

CHAPITRE 3

MATÉRIELS ET MÉTHODES ANALYTIQUES

3.1 Echantillonnage et stockage des margines

Les échantillons margines utilisées au cours de cette étude proviennent de la trituration des olives, récoltées durant la saison 2015/2016. Il est proviennent de l'huilerie de n draa lakhmiss z située dans la région de Bouira, cette huilerie fonctionne avec un système de centrifugation à trois phases.

Les échantillons ont été collectés dans des récipients de 20 L. Une fois au laboratoire, les échantillons encore chauds, ont été réparties dans des bouteilles en plastique de 1.5 L. Après leurs refroidissement, les échantillons sont conservés à température de congélation et ceci afin éviter les réactions de dégradation et le développement des moisissures.

3.2 Caractérisation des margines

La caractérisation de notre effluent a été effectué après la décongélation de l'échantillon à température ambiante. Avant chaque analyse, l'échantillon a été bien mélangé, ensuite filtré avec une toile filtrante pour éliminer les matières grossières.

3.2.1 Le pH

Le pH a été mesuré avec un pH-mètre de marque OHRUS (STARTEP 2100).

3.2.2 Les matières décantables

La quantité des matières décantables est déterminée par volumétrie. Un échantillon de 1 L de margine brute est versé dans un cône maintenu à la vertical, La lecture est

effectuée après 2 h de sédimentation. Le volume noté correspond à la quantité des matières décantables, exprimée en en ml par 1000 ml de margine (V/V).

3.2.3 Les matières solides

Les matières solides se rapportent aux matières en suspensions ou dissoute dans une eau usée. Ils peuvent affecter défavorablement la qualité et les procédés de traitement de l'effluent d'un certain nombre de manières (APHA, 1998). Les matières solides, les matières solides volatiles et minérales ont été déterminés par la méthode décrite dans *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999) [42]. Les matières solides correspondent au résidu restant dans la capsule après évaporation d'un échantillon bien mélangé à une température de 105 °C, alors que les matières volatiles correspondent à la perte de poids après incinération de la matière solide obtenue par évaporation, à 550 °C dans un four à moufle pendant 1 heure. les matières minérales (résidus de cendres), sont déterminée en faisant la différence entre les matières solides et les matières volatiles.

3.2.4 La conductivité

La conductivité est une expression numérique de la capacité d'une solution aqueuse de véhiculer le courant électrique. Cette capacité dépend de la présence des ions, leur mobilité, leurs concentrations relatives et de la température de mesure. La conductivité des effluents industriels peuvent avoir des conductivité au-dessus de 10000 $\mu\text{mhos/cm}$. La conductivité de notre échantillon a été mesurée avec un conductivimètre de marque WTW (COND 1970I).

3.2.5 Alcalinité

L'alcalinité a été déterminée selon la méthode décrite dans APHA, 1999, (2320 B. Titration Method)[42].

3.2.6 La turbidité

Les margines ne sont pas claire mais elles sont troubles et colorés dans le sens ou la transmission de la lumière est empêchée. Plusieurs composés peuvent causer la turbidité, y compris les argiles, les matières organiques et d'autres particules inorganiques. Dans les processus de traitement des eaux usées, la turbidité est d'une grande importance, en partie parce que les eaux trouble sont contrarié esthétiquement, et aussi parce que la présence des particules colloïdales minuscules les rend plus difficile à éliminer.

La turbidité est mesurée en utilisant un turbidimètre de marque HANNA (HI 93414). Les turbidimètres sont des photomètres qui mesurent l'intensité de la lumière dispersée. Les particules opaques dispersent la lumière, la lumière ainsi dispersée est mesurée perpendiculairement à un faisceau de lumière incident qui est proportionnelle à la turbidité.

Après avoir rincer la cuve de mesure avec de l'eau distillée, un échantillon est placé dans la cuve avec ou sans dilution. Les résultats sont rapportés en unités néphélométriques de turbidité (NTU).

3.2.7 Les matières grasses

Les matières grasses totales sont extraites à partir de margine préalablement acidifiée à $\text{pH} = 4,5$ avec de chloroforme, le solvant est ensuite éliminé par évaporation. Le résidu sec est pesé et la teneur en lipide dans l'échantillon est calculée [2].

3.2.8 Les chlorures

Les chlorures sont déterminés selon la norme (AFNOR T90-014), ils ont été dosés par la méthode de titrimétrie de Mohr avec le nitrate d'argent et les chromates de potassium.

3.2.9 La demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée selon la méthode décrite dans standard *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999) [42] par une oxydation de la matière organique contenue dans l'échantillon de margine à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ par un excès de bichromate de potassium en milieu acide et en présence de sulfate d'argent. L'excès de bichromate de potassium est dosé par colorimétrie à 620 nm .

3.2.10 Les composés phénoliques

La concentration des polyphénols totaux a été déterminée par spectrophotométrie à 720 nm . La méthode est basée sur l'utilisation de réactif de Folin-Ciocalteu comme réactifs sélectif pour les polyphénols totaux. Les résultats sont exprimés en grammes d'acide gallique par litre.

3.3 Méthodologie de traitement de margine

Le procédé auquel nous avons opté pour traiter notre effluent est le procédé de coagulation-floculation, avec Al_2SO_4 comme coagulant, la silice, la chaux, et la bentonite activée à l'acide, ont été utilisés comme aide à la floculation. Les essais de traitement ont été réalisés dans des béchers de 1 L d'un Jar Test, cet appareil permet de contrôler la vitesse et la durée d'agitation. Les conditions expérimentales sont résumées comme suit :

- Ajout de la quantité nécessaire de coagulant et de floculant et ajustement du pH. le volume de l'échantillon 100 ml ;
- Agitation forte (100 rpm) de mélange pendant 5 min (coagulation) ;
- Agitation lente (30 rpm) de la solution pendant 10 min (floculation) ;
- Décantation de mélange pour une durée de 10 min ;
- Mesure de la turbidité résiduelle ;

- séparation de la solution claire (surnageant) ; mesure du pH ;

3.4 Modélisation et optimisation par la méthode des surfaces de réponse

La méthode des surfaces de réponse est un ensemble de technique mathématiques qui se base sur la conception expérimentale pour déterminer la portée des variables d'entrée indépendantes. Cette méthode permet, grâce à des modèles mathématiques empiriques, de déterminer une relation d'approximation entre les réponses de sortie et le variables d'entrée pour optimiser les paramètres du procédé afin d'atteindre des réponses souhaitables. Dans cette méthode, la réponse peut s'écrire sous la forme suivante :

$$y = f(X1, X2, X3, \dots, Xk) + \varepsilon \quad (3.1)$$

où f est la fonction-réponse qui dépend des variables aléatoires x_i indépendantes ; ε est un terme qui représente d'autres sources de variabilité.

Dans notre étude, les réponses de sortie sont le taux d'abattement de la turbidité T^* et l'évolution du pH. Les variables aléatoires d'entrée sont le pH ($X1$), la dose de coagulant ($X2$), et la dose de flocculant ($X3$) ont été choisis comme variables indépendantes. Pour le pH ($X1$) a été varié entre 4 et 7 ; la dose de coagulant ($X2$) variée entre 10 et 160 g/L et la dose de flocculant ($X3$) a été varié selon la nature de flocculant comme suit :

- pour la silice : la dose a été variée entre 5 et 30 g/L
- pour le Ca(OH)_2 ; la dose a été variée entre 10 et 40 g/L
- pour la bentonite ; la dose a été variée entre 100 et 300 g/L

Nous avons utilisé cette méthode pour optimiser les conditions de traitement : le pH, la dose de coagulant et la dose de flocculant. Nous avons choisi un plan d'expérience basé sur la méthode de Box-Behnken car il permet d'estimer un modèle du second degré sans restriction sur le nombre des tests.

3.5 Analyse statistique des données

Le comportement de la surface de réponse a été expliqué par un modèle polynomial complet de second ordre comme selon l'équation suivante :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.2)$$

Ce type de modèle permet l'estimation d'une surface de réponse pour étudier les effets linéaires, les effets quadratiques et les effets d'interaction :

- y : représente la fonction de réponse,
- β_0 : est la constante polynomiale qui exprime l'effet moyen général,
- β_i, β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients des effets linéaires, quadratiques et interaction respectivement,
- X_i et X_j représentent les variables codées indépendantes.

Le logiciel JMP a été utilisé pour construire les matrices d'expériences et pour déterminer les coefficients des polynômes pour chaque réponse. Le degré de signification des coefficients a été déterminé à l'aide du test student et de la valeur de p . La vérification des modèles ajustés a été réalisée par le coefficient de régression R^2 et leur signification statistique a été faite par le t -test. Lorsque R^2 présente des valeurs élevées, il indique que le modèle prévoit correctement les nouvelles observations et quand il présente des valeurs faibles ça montre que le modèle ajuste bien les données existantes.

Troisième partie

Résultats & discussions

CHAPITRE 4

RÉSULTATS & DISCUSSIONS

4.1 La gestion et le sort des margines

L'enquête que nous avons menée auprès des responsables de différentes huileries de la Wilaya de Bouira, qui consistait à répondre à plusieurs questions rassemblées dans un questionnaire (annexe), et qui avait comme objectif de connaître le sort de l'effluent qu'ils génèrent et l'implication des autorités dans sa gestion, nous a amené à conclure que dans la totalité des cas, les margines sont directement déversées dans l'environnement avoisinant l'installation de trituration des olives sans être en aucun cas dérangées par les autorités locales.

La situation est différente dans les autres pays producteurs de l'huile d'olive. En effet, en Espagne, dès 1982, une loi est entrée en vigueur pour interdire le rejet des margines dans les fleuves et les oueds, et d'autres pays méditerranéens ont adopté une législation semblable. En Tunisie, les margines sont traitées par évaporation dans des lagunes aménagées à cet effet, d'une capacité de 40,000 m³ occupant une surface de 50 ha, toutes en évitant la contamination des eaux souterraines, de plus, une taxe d'environ 7 dinars tunisiens par tonne de margine est facturée pour les recevoir dans ces lagunes. Cette méthode nous paraît très raisonnable pour contenir ce problème en Algérie.

4.2 Caractéristiques des margines

Les caractéristiques physico-chimiques et la composition de margine brute est récapitulées dans le tableau 4.1. Ces résultats montrent que l'effluent est acide. Cette acidité est due à la forte teneur des margines en acides organiques tels que les acides gras et acides phénoliques. Cette acidité peut nuire à la vie aquatique puisque l'effluent est rejeté directement dans les cours d'eau naturels comme elle peut provoquer une détérioration de la qualité des sols agricoles, dont les autorités locales doivent faire plus d'efforts pour les

TABLE 4.1 – Caractéristiques physico-chimiques des margines

Paramètre/unités	moyenne
pH	4.3 - 4.8
Conductivité (ms/cm)	11.43
Matières solides en suspension /(g L ⁻¹)	4.21
Matières volatiles/(g L ⁻¹)	3.892
Matières minérales (g L ⁻¹)	0.318
Alcalinité (g L ⁻¹)	2.1
Turbidité (NTU)	17400
Chlorure (g L ⁻¹)	0.532
DCO/(g L ⁻¹)	346
Phénol/(g L ⁻¹)	9.3
Matières grasses/(g L ⁻¹)	6

préserver afin de garder le caractère agricole de la wilaya de Bouira.

D'autre part, l'effluent présente une forte teneur en chlorures, ce qui explique aussi la valeur élevée de la conductivité de cet effluent. La forte teneur en matière organique, exprimée en terme de DCO (346 g L⁻¹) et sa toxicité exprimée par sa teneur en composé phénolique (9.3 g L⁻¹) corrobore les valeurs rapportée par les autres auteurs (Tab. 1.1). Les matières grasses qui se trouve en concentration non négligeable dans cet effluent, peuvent être récupéré et ré-utilisée.

4.3 Optimisation de la réaction de coagulation par la méthode des surfaces de réponse

4.3.1 Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la silice comme flocculant

La silice a été utilisée par plusieurs chercheurs comme coagulant ou aide coagulant dans le traitement des margines. Le but de cette expérience est d'évaluer l'effet de la silice en présence de coagulant chimique sur le taux d'abattement de la turbidité et l'évolution de la valeur du pH à l'issus de traitement.

4.3.1.1 Les facteurs

Les trois facteurs utilisés dans cette expérience sont les suivantes :

- Facteur 1 (x_1) : la dose de coagulant.
- Facteur 2 (x_2) : le pH,
- Facteur 3 (x_3) : la dose en silice

4.3.1.2 Domaine d'étude

Les niveaux élevés et bas de chaque facteur sont présentés dans le Tableau 4.2

TABLE 4.2 – Domaine d'étude

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
Dose de coagulant (g/L)	10	160
pH	4	7
Dose de silice (g/L)	5	30

Les résultats des 15 essais sont présentés dans le tableau 4.3

TABLE 4.3 – Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux

Configuration	Dose coagulant	pH	Dose silice	Turbidité résiduel (%)
--0	-1	-1	0	52,58
--0	-1	1	0	17,35
+0	1	-1	0	49,65
++0	1	1	0	22,52
0--	0	-1	-1	56,32
0-+	0	-1	1	45,8
0+-	0	1	-1	19,77
0++	0	1	1	24,02
-0-	-1	0	-1	28,1
+0-	1	0	-1	29,31
-0+	-1	0	1	36,83
+0+	1	0	1	36,55
000	0	0	0	30,57
000	0	0	0	30,57
000	0	0	0	30,57
.
Niveau -1	10	4	5	.
Niveau 0	85	5,5	17,5	.
niveau +1	160	7	30	.

4.3.1.3 Interprétation

Le modèle mathématique postulé est quadratique (equ.4.1)

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \epsilon \quad (4.1)$$

L'interprétation commence par le calcul des coefficients du modèle

L'utilisation de ces coefficients, nous avons le modèle du second degré suivant (equ.4.2) (avec un $R^2 = 0,9686 \simeq 1$) (Annexe 2). Le coefficient de corrélation linéaire multiple quantifie de manière claire la très bonne qualité de l'ajustement, autrement dit, il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. De plus, l'analyse statistique conduit à la table d'analyse de la variance (Annexe 2). La somme des carrés due à l'erreur (64.07) est très faible devant la somme totale (1981.19). Ceci indique que le modèle semble être bien ajusté.

$$y = 30.57 + 0.39x_1 - 15.08x_2 + 1.21x_3 + 2.02x_1x_2 - 0.37x_1x_3 + 3.69x_2x_3 + 0.58x_1^2 + 4.36x_2^2 + 1.54x_3^2 \quad (4.2)$$

TABLE 4.4 – Coefficients de modèle

Coefficients	valeur	t-valeur	p-valeur
β_0	30,57	14,79	<, 0001*
β_1	0,39625	0,31	0,7669
β_2	-15,08625	-11,92	<,0001*
β_3	1,2125	0,96	0,3820
β_{11}	0,5875	0,32	0,7652
β_{12}	2,025	1,13	0,3092
β_{13}	-0,3725	-0,21	0,8433
β_{22}	4,3675	2,34	0,0660
β_{23}	3,6925	2,06	0,0941
β_{33}	1,54	0,83	0,4461

Concernant maintenant l'estimation des divers paramètres inconnus du modèle (Tableau 4.4), il est intéressant de remarquer que seul l'effets linéaire du pH est significatif. En effet, la valeur de p de coefficient β_2 est inférieure à 0,01. Les autres termes de modèles ne sont pas significatifs car la valeur de p est supérieure à 0,05 ; ils seront ainsi éliminés afin de simplifier le modèle. La réponse de la turbidité peut se résumer dans le modèle empirique suivant :

$$y = 30.57 - 15.08pH \quad (4.3)$$

Ce modèle est volontairement simplifié par élimination des effets jugés non significatifs dans l'analyse, ceci permet de manipuler plus facilement cette expression réduite tout en gardant une qualité d'ajustement quasiment similaire. d'autre part, le signe positif de chacun des facteurs (dose de coagulant et dose en silice) indique que la valeur maximale de ces facteurs entraîne une réponse plus élevée qu'avec la valeur minimale. Le facteur pH possèdent un signe négatif ce qui indique que la valeur minimale de ce facteur se traduit par une réponse plus élevée.

D'après la figure 4.1, les points sont répartis autour de la droite de régression. Le modèle peut donc être jugé de qualité suffisante, puisqu'il y a 97 % de chance qu'il explique effectivement les variations mesurées de la réponse. Le modèle rend bien compte du phénomène étudié.

4.3.2 Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la bentonite comme flocculant

Comme la silice, la bentonite a été aussi utilisée par des chercheurs comme coagulant ou aide coagulant dans le traitement des margines. La bentonite est une argile qui trouve son application dans plusieurs domaine grace à ces propriété d'adsorption et son faible coût, de plus elle est largement disponible en Algérie,

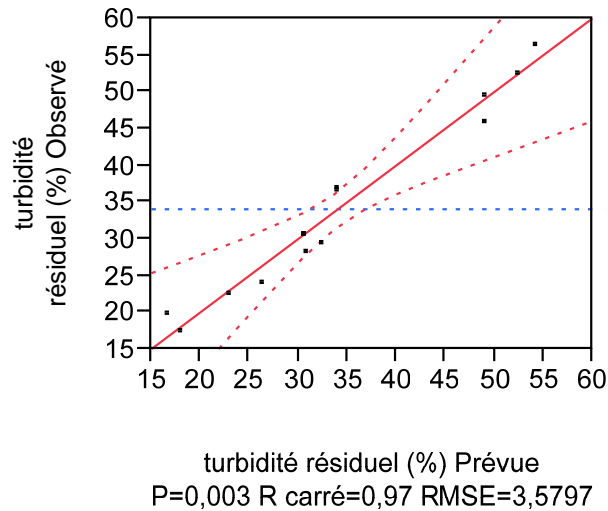


FIGURE 4.1 – Réponses observée en fonction des réponses prévues

4.3.2.1 Les facteurs

Les trois facteurs utilisés dans cette expérience sont les suivantes :

- Facteur 1 (x_1) : la dose de coagulant.
- Facteur 2 (x_2) : le pH,
- Facteur 3 (x_3) : la dose en bentonite

4.3.2.2 Domaine d'étude

Les niveaux élevés et bas de chaque facteur sont présentés dans le Tableau 4.5

TABLE 4.5 – Domaine d'étude

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
Dose de coagulant (g/L)	10	160
pH	4	7
Dose de bentonite (g/L)	100	300

Les résultats des 15 essais sont présentés dans le tableau 4.6

4.3.2.3 Interprétation

Calcul des coefficients du modèle, les résultats sont récapitulés dans le tableau 4.7

L'utilisation de ces coefficients, nous avons le modèle du second degré suivant (equ.4.2) (avec un $R^2=0,93$) (Annexe).

$$y = 29.65 + 7.52x_1 - 11.98x_2 - 5.74x_3 - 4.29x_1x_1 - 0.13x_1x_2 - 0.80x_1x_3 - 0.14x_1^2 + 14.95x_2^2 + 182x_3^2 \quad (4.4)$$

L'analyse de la variance (Tableau 4.7) montre que les effets linéaires du pH, de la dose de coagulant et celle de la dose en bentonite sont significatifs. En effet, les valeurs de p des

TABLE 4.6 – Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux

Pattern	Dose coagulant	pH	Dose bentonite	Turbidité résiduel (%)
--0	-1	-1	0	35,97
-+0	-1	1	0	2,99
+0	1	-1	0	47,7
++0	1	1	0	14,19
0--	0	-1	-1	59,77
0+-	0	-1	1	17,58
0+-	0	1	-1	15,17
0++	0	1	1	32,81
-0-	-1	0	-1	24,02
+0-	1	0	-1	41,03
-0+	-1	0	-1	11,72
+0+	1	0	-1	31,95
000	0	0	-1	29,65
000	0	0	-1	29,65
000	0	0	-1	29,65
.
.
Niveau -1	10	4	FE€	.
Niveau 0	85	5,5	200	.
Niveau +1	160	7	300	.

coefficient β_1 , β_2 et β_3 sont inférieure à 0,05. Nous remarquons aussi la présence de l'effets d'interaction entre le pH et la dose de la bentonite car le coefficient de régression β_{23} qui correspond à cet effet présentent une valeur de p qui est inférieure ou égale à 0,01. Ceci prouve la présence de l'effets synergiques entre ces facteurs. Pour simplifier le modèle, les autres termes relatifs aux effets quadratiques et d'interaction seront éliminés. Donc la réponse de T^* peut se résumer dans le modèle empirique suivant :

$$y = 29.65 - 11.89pH + 7.52C_{ougt} - 11.98pH - 5.74bente + 14.95pH * bente \quad (4.5)$$

L'analyse statistique de ce modèle conduit aussi à la table d'analyse de la variance (annexe 3). On constate un bon ajustement puisque la somme des carrés due aux résidus est nettement inférieure à la somme des carrés due à la régression.

Comme pour le cas précédent, les points sont répartis autour de la droite de régression (fig.4.2) et il y a 93 % de chance que les variations mesurées de la réponse sont expliqués par le modèle et qui rend bien compte du phénomène étudié.

TABLE 4.7 – Coefficients de modèle

Coefficients	valeur	t-valeur	p-valeur
β_0	29,65	8,14	0,0005 *
β_1	7,52125	3,37	0,0199 *
β_2	-11,9825	-5,37	0,0030 *
β_3	-5,74125	-2,57	0,0498 *
β_{11}	-4,295	-1,31	0,2478
β_{12}	-0,1325	-0,04	0,9681
β_{13}	0,805	0,26	0,8088
β_{22}	-0,1425	-0,04	0,9671
β_{23}	14,9575	4,74	0,0051*
β_{33}	1,825	0,56	0,6023

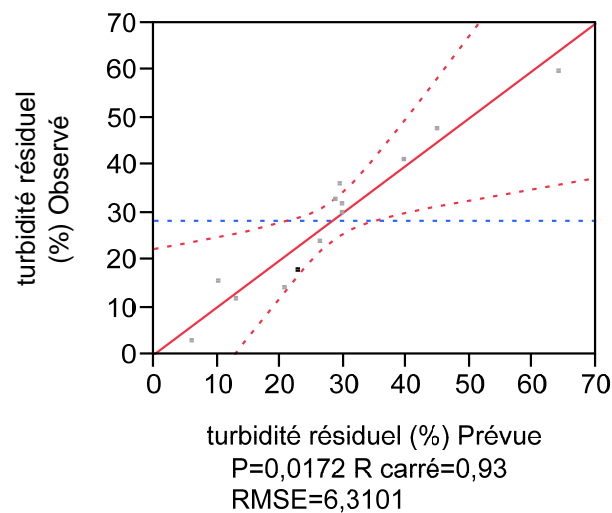


FIGURE 4.2 – Réponses observée en fonction des réponses prévues

4.3.3 Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la chaux comme flocculant

4.3.3.1 Les facteurs

Les trois facteurs utilisés dans cette expérience sont les suivantes :

- Facteur 1 (x_1) : la dose de coagulant.
- Facteur 2 (x_2) : le pH,
- Facteur 3 (x_3) : la dose de la chaux

4.3.3.2 Domaine d'étude

Les niveaux élevés et bas de chaque facteur sont présentés dans le Tableau 4.8

TABLE 4.8 – Domaine d'étude

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
Dose de coagulant (g/L)	10	160
pH	4	7
Dose de la chaux (g/L)	10	40

Les résultats des 15 essais sont présentés dans le tableau 4.9

TABLE 4.9 – Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux

Pattern	dose coagulant	pH	dose chaux	turbidité résiduel (%)
--0	-1	-1	0	24,19
--+0	-1	1	0	17,01
+--0	1	-1	0	30
++0	1	1	0	13,1
0--	0	-1	-1	28,96
0--+	0	-1	1	14,88
0+-	0	1	-1	19,31
0++	0	1	1	21,2
-0-	-1	0	-1	23,62
+0-	1	0	-1	7,87
-0+	-1	0	1	25,91
+0+	1	0	1	15,4
000	0	0	0	21,2
000	0	0	0	21,2
000	0	0	0	21,2
.
.
Niveau -1	10	4	10	.
Niveau 0	85	5,5	25	.
niveau +1	160	7	40	.

4.3.3.3 Interprétation

Nous calculons à présent les coefficients du modèle, qui sont repris dans le tableau 4.10 :

L'utilisation de ces coefficients, nous avons le modèle du second degré suivant (equ.4.6) (avec un $R^2 = 0,57$) (Annexe 4) qui est bien loin de la valeur de 1. Ce modèle est, statistiquement parler, indiscernables des autres modèles qui ont une valeur de R^2 proche de 1.

$$y = 21.3 - 3.045x_1 - 3.42x_2 - 0.29x_3 - 1.50x_1x_1 - 2.43x_1x_2 + 1.31x_1x_3 + 1.38x_1^2 + 3.99x_2^2 - 1.49x_3^2 \quad (4.6)$$

TABLE 4.10 – Coefficients de modèle

Coefficients	valeur	t-valeur	p-valeur
β_0	21,2	5,62	0,0025*
β_1	-3,045	-1,32	0,2447
β_2	-3,42625	-1,48	0,1982
β_3	-0,29625	-0,13	0,9030
β_{11}	-1,50625	-0,44	0,6763
β_{12}	-2,43	-0,74	0,4905
β_{13}	1,31	0,40	0,7050
β_{22}	1,38125	0,41	0,7014
β_{23}	3,9925	1,22	0,2762
β_{33}	-1,49375	-0,44	0,6788

L'analyse de la variance résumée dans le tableau 4.10, montre que tous les coefficients ont des valeurs de p supérieures à 0,05. Ce qui montre l'absence d'effets linéaire, d'interaction et d'effets quadratiques significatifs. La table d'analyse de la variance (Annexe 4), indique principalement que le modèle utilisé est mal ajusté ici puisque la somme des carrés due à l'erreur est très importante par rapport à la somme des carrés totale.

Ceci est confirmé par l'analyse plus fine complémentaire donnée ci-dessous. On retiendra principalement la valeur du coefficient de corrélation linéaire multiple qui est bien trop faible ($R^2 = 0,57$) pour rendre compte d'un ajustement correct. De même la plupart des paramètres estimés pour ce modèle ne sont pas significativement différents de zéro ce qui, une nouvelle fois, confirme que l'ajustement réalisé n'est pas satisfaisant.

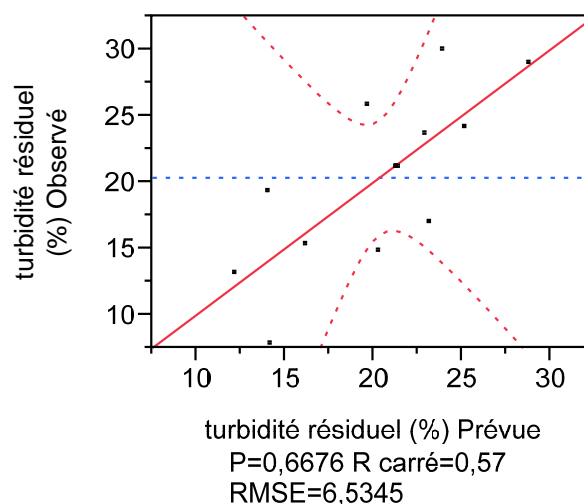


FIGURE 4.3 – Réponses observée en fonction des réponses prévues

Elle est claire que les points sont mal répartis autour de la droite de régression (fig.4.3) et il y a que 57 % de chance que les variations mesurées de la réponse sont expliquées par le modèle et qui ne prend pas compte du phénomène étudié. En conclusion il apparaît donc

clairement que ce modèle ne permet pas d'expliquer correctement le phénomène étudié.

4.3.4 Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la bentonite et de la chaux

4.3.4.1 Les facteurs

Les trois facteurs utilisés dans cette expérience sont les suivantes :

- Facteur 1 (x_1) : la dose de coagulant.
- Facteur 2 (x_2) : le pH,
- Facteur 3 (x_3) : rapport massique bentonite/Chaux

4.3.4.2 Domaine d'étude

Les niveaux élevés et bas de chaque facteur sont présentés dans le Tableau 4.11

TABLE 4.11 – Domaine d'étude

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
Dose de coagulant (g/L)	10	160
pH	4	7
rapport massique bentonite/Chaux	0.5 (1.25/2.5)	1.5 (3.75/2.5)

Les résultats des 15 essais sont présentés dans le tableau 4.12

TABLE 4.12 – Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux

Pattern	dose coagulant	pH	bentonite - chaux	turbidité résiduel (%)
--0	-1	-1	0	24,13
--0	-1	1	0	14,54
+--0	1	-1	0	34,59
++0	1	1	0	11,09
0--	0	-1	-1	23,9
0--	0	-1	1	26,78
0+-	0	1	-1	3,1
0+-	0	1	1	12,98
-0-	-1	0	-1	11,89
+0-	1	0	-1	6,03
-0+	-1	0	1	6,55
+0+	1	0	1	14,36
000	0	0	0	6,95
000	0	0	0	6,95
000	0	0	0	6,95
.
.
Niveau -1	10	4	0,5	.
Niveau 0	85	5,5	1	.
Niveau +1	160	7	1,5	.

4.3.4.3 Interprétation

Après le calcul, les coefficients du modèle sont repris dans le tableau 4.13 :

TABLE 4.13 – Coefficients de modèle

Coefficients	valeur	t-valeur	p-valeur
β_0	6,95	6,86	0,0010 *
β_1	-1,12	1,80	0,1311
β_2	-8,46125	-13,63	<,0001 *
β_3	1,96875	3,17	0,0248 *
β_{11}	3,5775	3,91	0,0112 *
β_{12}	-3,4775	-3,96	0,0107 *
β_{13}	3,4175	3,89	0,0115 *
β_{22}	10,56	11,56	<,0001*
β_{23}	1,75	1,99	0,1028
β_{33}	-0,82	-0,90	0,4107

L'utilisation de ces coefficients, nous avons le modèle du second degré suivant (equ.4.7) (avec un $R^2 = 0,99$) (Annexe).

$$y = 6.95 - 1.12x_1 - 8.46x_2 + 1.96x_3 + 3.57x_1x_1 - 3.47x_1x_2 + 3.41x_1x_3 + 10.56x_1^2 + 1.75x_2^2 - 0.82x_3^2 \quad (4.7)$$

L'analyse de la variance montre que les effets linéaires du pH et de rapport massique bentonite/chaux sont significatifs. En effet, nous remarquons que les coefficients de régression β_2 et β_3 présentent des valeurs de p inférieures à 0,05. Ceci montre que chacun des deux paramètres présente un effet spécifique sur la turbidité. De plus, nous remarquons aussi la présence des effets d'interaction β_{12} entre la dose de coagulant et le pH d'un côté, et β_{13} et la dose de coagulant et le mélange bentonite/chaux, car les coefficients de régression qui correspondent à chacun de ces effets présentent des valeurs de p qui sont inférieures à 0,05. Il existe aussi un effet quadratique β_{11} et β_{22} . Ceci prouve la présence d'effets synergiques entre les facteurs étudiés.

La somme des carrés due à l'erreur est très faible devant la somme totale (annexe 5). Ceci indique que le modèle est très bien ajusté. De plus, le coefficient de corrélation trop proche de 1, indique le parfait ajustement de modèle et la bonne répartition des points tout au long de la droite de régression (Fig.4.4).

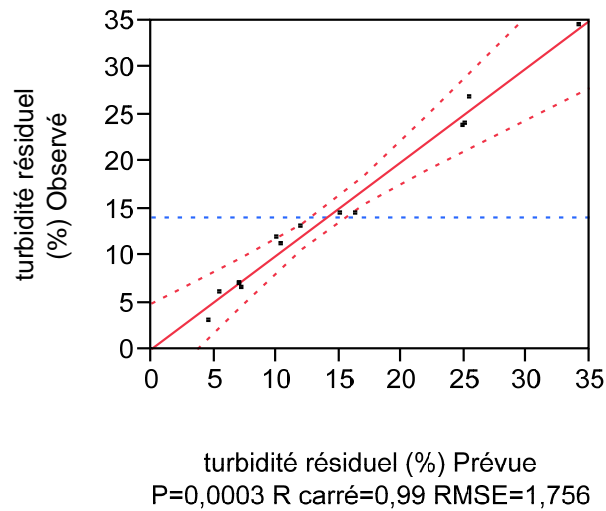


FIGURE 4.4 – Réponses observée en fonction des réponses prévüe

4.3.5 Optimisation de la réaction de traitement avec l'utilisation de la silice et de la chaux

4.3.5.1 Les facteurs

Les trois facteurs utilisés dans cette expérience sont les suivantes :

- Facteur 1 (x_1) : la dose de coagulant.
- Facteur 2 (x_2) : le pH,
- Facteur 3 (x_3) : rapport massique silice/Chaux

4.3.5.2 Domaine d'étude

Les niveaux élevés et bas de chaque facteur sont présentés dans le Tableau 4.14

TABLE 4.14 – Domaine d'étude

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
Dose de coagulant (g/L)	10	160
pH	4	7
rapport massique silice/Chaux	0.5 (1.25/2.5)	1.5 (3.75/2.5)

Les résultats des 15 essais sont présentés dans le tableau 4.15

4.3.5.3 Interprétation

Après le calcul, les coefficients du modèle sont repris dans le tableau 4.16 :

L'utilisation de ces coefficients, nous avons le modèle du second degré suivant (equ.4.8)

TABLE 4.15 – Matrice d'expérience et les résultats expérimentaux

Pattern	dose coagulant	pH	silice -chaux	turbidité résiduel (%)
--0	-1	-1	0	19,59
--0	-1	1	0	18,33
+0	1	-1	0	31,55
++0	1	1	0	11,03
0--	0	-1	-1	27,41
0-+	0	-1	1	5,97
0+-	0	1	-1	18,44
0++	0	1	1	7,41
-0-	-1	0	-1	18,33
+0-	1	0	-1	4,65
-0+	-1	0	1	20,74
+0+	1	0	1	5,8
000	0	0	0	14,54
000	0	0	0	14,54
000	0	0	0	14,54
.
Niveau -1	10	4	0,5	.
Niveau 0	85	5,5	1	.
Niveau +1	160	7	1,5	.

(avec un $R^2 = 0,62$) (Annexe).

$$y = 14,54 - 2,99x_1 - 3,66x_2 - 3,61x_3 + 1,57x_1x_1 - 4,81x_1x_2 - 0,31x_1x_3 + 4,00x_1^2 + 2,60x_2^2 - 3,73x_3^2 \quad (4.8)$$

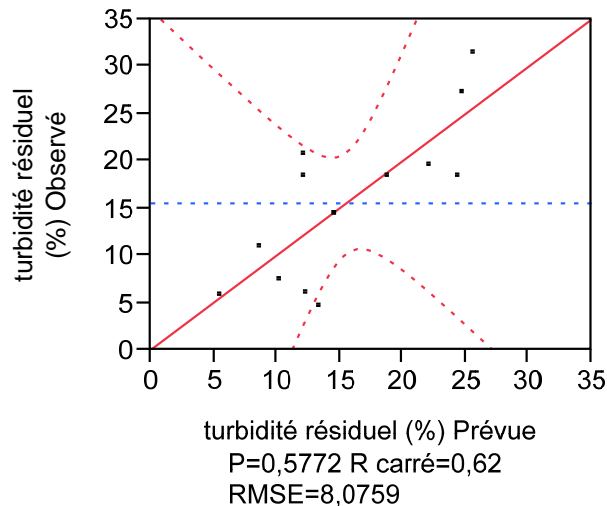


FIGURE 4.5 – Réponses observée en fonction des réponses prévues

On remplace la bentonite par la chaux, les résultats sont à l'évidence différents. En effet la faible valeur de coefficient de corrélation $R^2 = 0,62$, indique que le modèle n'est ajusté, de la table de variance (annexe 6), la différence entre la somme des carrés due à l'erreur et celle de modèle n'est pas significative, ce qui conduit à dire que le modèle,

TABLE 4.16 – Coefficients de modèle

Coefficients	valeur	t-valeur	p-valeur
β_0	14,54	3,12	0,0263* *
β_1	-2,995	-1,05	0,3422
β_2	-3,66375	-1,28	0,2557
β_3	-3,61375	-1,27	0,2614
β_{11}	1,57875	0,38	0,7226
β_{12}	-4,815	-1,19	0,2866
β_{13}	-0,315	-0,08	0,9408
β_{22}	4,00625	0,95	0,3842
β_{23}	2,6025	0,64	0,5476
β_{33}	-3,73875	-0,89	0,4144

encore une fois est mal ajusté. La discussion est encore affinée par la mauvaise réparation des points autour de la droite de régression (Fig. 4.5

Pour étudier l'effet des variables indépendantes : la température, le temps et le tamis moléculaire sur la conversion du sucre, nous avons modélisé la réponse sous forme d'un polynôme en fonction de ces paramètres.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'influence des paramètres réactionnels qui sont : la dose de coagulant, le pH et la nature/et la dose de flocculant, sur la réduction de la turbidité par procédé de coagulation d'un échantillon de margine, par la méthode des plans d'expériences.

L'enquête que nous avons menée auprès des exploitants des unités de transformation des olives, montre que les margines produites sont déversées dans les cours d'eau (oueds) et leurs ignorances des risques que pose cet acte sur l'environnement, de l'autre côté, elle nous a permis de confirmer la négligence des autorités locales quant à la gravité de ce problème et la non application de la réglementation en vigueur.

Nous avons dans un premier temps, caractérisé notre échantillon, les résultats obtenus sont en grande conformité ou corroborent les résultats avancés dans les études précédentes. Notre échantillon se caractérise par un pH acide (pH 4.3), et une charge organique élevée exprimée en DCO (350 g/L) et une valeur élevée en turbidité (17400 NTU). La présence des composés phénoliques (9.3 g/L) confirme la toxicité de cet effluent qui le rend difficilement biodégradable.

Dans un deuxième temps, l'échantillon de margine a été traité par coagulation, trois facteurs ont été pris en compte. L'effet de ces trois facteurs a été étudié par la méthodologie des surfaces de réponses (RSM). Nous avons appliqué un plan de Box-Behnken, basé sur un modèle du second degré. D'après les analyses statistiques, les modèles obtenus sont significatifs dans la plus part des cas, ($P < 0,05$) avec une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées. Les résultats font apparaître l'importance de deux facteurs à savoir le pH et la dose de la bentonite et une contribution non significative de la chaux. De plus, il ressort de ces résultats, la présence d'une interaction significative entre deux facteurs à savoir le pH, le coagulant et le flocculant.

En perspectives, nous proposons d'affiner ce travail en mesurant la DCO comme indicateur de l'efficacité de ce procédé de traitement et dégager les conditions optimales de traitement, comme on propose de varier d'autres facteurs. Ceci afin de trouver toujours les conditions optimales pour le traitement de cet effluent par ce procédé.

BIBLIOGRAPHIE

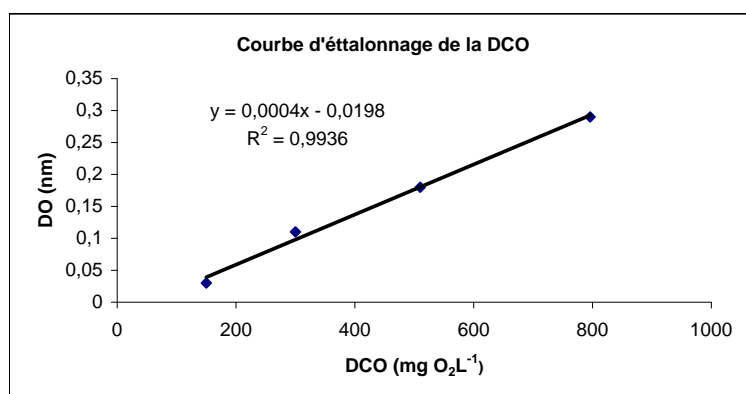
- [1] Filibeli A. Muezzinoglu A. Sengul F. Ozer A. Azbar N., Bayram A. A review of waste management options in olive oil production. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 34 :209 – 247, 2004.
- [2] Constantinos P. Halvadakis M. Niaounakis. *Olive Processing Waste Management : Literature Review and Patent Survey*. Elsevier Ltd., 2006.
- [3] E. Assaad. Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Master thesis, Université du Québec, Montréal, 2006.
- [4] Breton C. ; Terral ; J-F. ; Pinatel ; C. Médail ; F. Bonhomme ; F. and Bervillé ; A. The origins of the domestication of the olive tree. *CR Biol*, 332 :1059 – 1064, 2009.
- [5] Serpico ; M. and White ; R. *Ancient Egyptian materials and technology*, chapter Oil, fat and wax, page 399. Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2000.
- [6] Anastasiou C.C. O'Flaherty V. McNamara, C.J. and R. Mitchell. Review : Bioremediation of olive mill wastewater. *Int Biodeter Biodegr*, 61 :127 – 134, 2008.
- [7] Noredine Izouaouen. Olive : vers une production de 6.7 millions de quintaux. Technical report, L'ECONEWS : L'info économique et finance en continue. [http ://www.leconews.com/](http://www.leconews.com/), 13 mars 2016.
- [8] Meintanis C. Giannoutsou, E.P. and A.D. Karagaoui. Identification of yeast strains isolated from a two-phase decanter system olive oil waste and investigation of their ability for its fermentation. *Bioresource Technol*, 93 :301 – 306, 2004.
- [9] A. Galardi C. Pinelli P. Giaccherini C. and Vincieri F.F. Mulinacci, N. Romani. Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples. *J Agric Food Chem*, 49 :3509 – 3514, 2001.

- [10] G. Skerratt and E. Ammar. The application of reedbed treatment technology to the treatment of effluents from olive oil mills. Project report p.29, Centre for Environmental Technology, Staffordshire University, 1999.
- [11] G. Yaacoubi A. Hamdi H. Winterton P. Revel JC. Hafidi M. El Hajjouji, H. Ait Baddi. Optimisation of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technol*, 99 :5505 – 5510, 2008.
- [12] Martin A. Maestro R. Alba J. Borja, R. and J. Fiestas. Enhancement of the anaerobic digestion of oil mill wastewaters by removal of phenolic inhibitors. *Process Biochem*, 27 :231 – 237, 1992.
- [13] B. Monteoliva-Sánchez M. Ramos-Cormenzana A. Morillo J.A., Antizar-Ladislao and N.J. Russell. Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Appl Microbiol Biotechnol*, 82 :25 – 39, 2009.
- [14] Papadopoulou-K. Zervakis G.-Singh B.K. Ehalotis-C. Rousidou, C. and D.G. Karpouzas. Repeated application of diluted olive mill wastewater induces changes in the structure of the soil microbial community. *Eur J Soil Biol*, 46 :34 – 40, 2010.
- [15] Savarese M. Antonello-P. Sacchi R. De Marco, E. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewater. *Food Chem*, 104 :858 – 867, 2007.
- [16] N.G. Nair and J.L. Markham. Recycling solid waste from the olive oil extraction process. *Australian Industries Research and Development Corporation RIRDC*, 08(165), 2008.
- [17] Baldi D.-Angrisani R. Suzzi G. Mastrocola D. Guerzoni M.E. Lanciotti R., Giannotti A. Use of *yarrowia lipolytica* strains for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technol*, 96(3) :317 – 322, 2005.
- [18] Sena-Martins G. Mateus M. Cardoso Duarte J. Eusébio A., Almeida-Vara E. Microbial treatment of olive oil wastewater. *Proceedings of the International Workshop on Water in the Mediterranean Basin : Resources and Sustainable Development*, pages 210 – 217, 2002.
- [19] T. L. Notshe. Investigation of the bioconversion of constituents of olive effluents for the production of valuable chemical compounds. Master thesis, Rhodes University, 2002.
- [20] Cristiana da Mota Martins Gonçalves. *Biotechnological valorization of olive mill wastewaters*. Doctorate thesis, Minho, 2011.
- [21] A.Yaacoubi L. Mandi M. Achak, N. Ouazzani. Modern olive mill effluent characterization and their treatment by coagulation-flocculation using lime and aluminium sulphate. *Revue des Sciences de l'Eau*, 21(1) :53 – 67, 2008.

- [22] M. Loukli G. Sbai. Traitement électrochimique des margines et identification des composés avant et après traitement par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°22, June 2015, pp. 139-152, 1112 - 3680(22) :139 – 152, 2015.
- [23] H. imek ; M. Karpuzcu H. Inan, Anatoly Dimoglo. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep Purif Technol*, 36 :23 – 31, 2004.
- [24] Hanan I. Malkawi Munir J. M. Rusan, Ammar A. Albalasmeh. Treated olive mill wastewater effects on soil properties and plant growth. *Water Air Soil Pollut*, pages 227 – 135, 2016.
- [25] M.Hamdi. Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol*, 32(2) :155 – 163, 1992.
- [26] M. Kornaros S. Dailianis D. Danellakis, I. Ntaikou. Olive oil mill wastewater toxicity in the marine environment : Alterations of stress indices in tissues of mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*, 101 :358 – 366, 2011.
- [27] Boularbah A. Jaouad A. Walker G. Ben Sassi, B. and A. Boussaid. Comparison of olive oil mill wastewaters (omw) from three different processes in morocco. *Process Biochem*, 41 :74 – 78, 2006.
- [28] Gentili A. Isidori M. Monaco P. Nardelli A. Parella A. Fiorentino, A. and F. Temussi. Environmental effects caused by olive mill wastewaters : Toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components. *J Agric Food Chem*, 51 :1005 – 1009, 2003.
- [29] A. Ouahbib A. Zaida R. Borjac K. Fadila, A. Chahlaouia. Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 51 :37 – 41, 2003.
- [30] Marques A.G. Duarte K.R. Duarte A.C. Pereira R. Rocha-Santos T. Justino, C. and A.C. Freitas. Degradation of phenols in olive oil mill wastewater by biological, enzymatic, and photo-fenton oxidation. *Environ Sci Pollut Res*, 17 :650 – 656, 2010.
- [31] Jacinta Mann. *Microbial Bioremediation of Olive Mill Wastewater*. Phd thesis, University of Western Sydney Hawkesbury, Australia, 2011.
- [32] Ozer A. Akdemir E. O. Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process. *Sep Purif Technol*, 61(2) :222 – 227, 2008.
- [33] Drouiche M. Le Mignot V. Lounici H. Belhocine D. Grib H. Pauss A. Mameri N. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining of and uv/h₂O₂. *techniques, Desalination*, 169(1) :81 – 88, 2004.
- [34] Kallel M. ; Belaid C. ; Boussahel R. ; Ksibi M. ; Montiel A. ; Elleuch. Olive mill wastewater degradation by fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *J Hazard Mater*, 163(2-3) :550 – 554, 2009.

- [35] Hansjoachim Stechemesser ; Bohulav Dobiáš. *coagulation and flocculation*. Taylor & Francis, second edition edition, 2005.
- [36] N.G. Wun Jern. *Industrial Wastewater Treatment*. Imperial College Press, 2006.
- [37] Jaspers C. Penninckx M. Sayadi S. Jaouani, A. and M. Vanthourhout. Proposal of a treatment flowchart for the olive oil mill wastewaters. *Meded. Fac. Landbouwk. Toegepaste Biol. Wet.*, 65(3) :111 – 113, 200.
- [38] Majone M. Carucci G. Lanz A.M. Petrangeli P.M Beccari, M. Removal of molecular weight fractions of cod and phenolic compounds in an integrated treatment of olive oil mill effluent. *Biodegradation*, 6(13) :401 – 410, 2002.
- [39] Walter Tinsson. *Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques*. Springer, 2000.
- [40] C.F. Jeff Wu ; M.S. Hamada. *Experiments : Planning, Analysis, and Optimisation*. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [41] Walter Tinsson. *Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques*. Springer, 2010.
- [42] A. D. Eaton L .S. Clesceri, A .E. Greenberg. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Water Works Association,, 20th edition edition, 1999.

ANNEXES



CONSEIL OLEICOLE INTERNATIONAL (NOVEMBRE 2015)
INTERNATIONAL OLIVE OIL COUNCIL (NOVEMBER 2015)

HUILES D'OLIVE - OLIVE OILS

Tableau 1: PRODUCTION (1.000 tm) - Table 1: PRODUCTION (1,000 tonnes)

	1990/91	1991/92	1992/93	1993/94	1994/95	1995/96	1996/97	1997/98	1998/9	1999/0	2000/1	2001/2	2002/3	2003/4	2004/5	2005/6	2006/7	2007/8	2008/9	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15	2015/16	Moyenne	Moyenne				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(14 à 19)	(20 à 25)				
Albanie																																
Algérie	6.0	37.0	27.0	21.0	16.5	51.5	50.5	15.0	54.5	33.5	26.5	25.5	15.0	69.5	33.5	32.0	21.5	24.0	61.5	26.5	67.0	39.5	66.0	44.0	69.5	73.5	40.3	1.4%	52.1	1.8%		
Argentine	8.0	5.0	10.0	8.0	6.5	11.0	11.5	8.0	6.5	11.0	4.0	10.0	11.0	13.5	18.0	23.0	15.0	27.0	23.0	17.0	20.0	32.0	17.0	30.0	6.0	25.0	19.8	0.3%	30.3	0.3%		
Cyprus	2.0	1.5	3.0	3.0	3.0	2.5	2.0	1.5	2.5	3.5	5.5	6.5	7.0																			
Chypre																																
Grèce	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	0.5	1.0	0.5	2.5	0.5	1.5	5.0	2.0	2.5	2.5	10.5	7.5	5.0	3.0	4.0	9.0	16.5	20.0	21.0	25.0	4.6	0.2%	4.5	0.2%		
Egypte																																
Israël	0.5	0.5	2.0	3.0	1.5	3.0	1.5	3.0	2.5	2.5	3.0	2.5	1.5	2.5	4.0	4.5	4.0	4.5	4.0	4.0	7.0	3.5	5.0	4.5		6.5	4.0	0.1%	4.7	0.2%		
Iran																																
Israël	8.0	2.5	7.5	1.5	5.5	5.0	5.5	3.0	4.5	2.5	7.0	3.5	9.0	3.0	9.0	3.0	8.5	4.0	9.0	3.5	12.5	13.0	18.0	15.0	17.5	14.0	6.1	0.2%	13.3	0.5%		
Jordanie	8.0	5.0	14.0	12.5	13.5	14.0	23.0	14.0	21.5	6.5	27.0	14.0	28.0	25.0	29.0	22.0	37.0	21.5	18.5	17.0	27.0	19.5	21.5	19.0	23.0	25.0	35.5	0.9%	21.2	0.3%		
Liban	6.0	5.0	8.0	2.0	5.0	5.0	6.5	3.5	7.0	5.0	6.0	5.0	6.0	7.5	6.0	5.5	6.0	10.5	12.0	9.0	32.0	14.0	14.0	16.5	21.0	20.0	7.8	0.3%	17.8	0.6%		
Libye	7.0	10.0	6.0	8.0	6.5	4.0	10.0	6.0	8.0	7.0	4.0	7.0	6.5	12.5	12.5	9.0	11.0	13.0	15.0	15.0	15.0	15.0	18.0	15.5	18.0	18.0	12.2	0.4%	15.6	0.5%		
Mali	36.0	50.0	38.0	40.0	45.0	35.0	110.0	70.0	65.0	40.0	35.0	60.0	45.0	100.0	50.0	75.0	75.0	85.0	85.0	140.0	130.0	120.0	100.0	130.0	120.0	130.0	178.3	2.8%	123.3	4.2%		
Monténégro	3.5	2.0	1.5	2.0	2.5	1.5	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0%	0.5	0.0%	
Syrie	83.0	42.0	86.0	65.0	96.0	76.0	125.0	70.0	115.0	81.0	165.0	92.0	165.0	110.0	175.0	100.0	154.0	100.0	130.0	150.0	160.0	188.0	175.0	180.0	105.0	215.0	188.2	4.5%	164.7	5.3%		
Tunisie	175.0	250.0	120.0	235.0	100.0	60.0	270.0	93.0	215.0	210.0	130.0	85.0	72.0	280.0	130.0	220.0	160.0	170.0	160.0	150.0	120.0	182.0	220.0	70.0	340.0	140.0	186.7	6.6%	180.3	6.2%		
Turquie	80.0	60.0	56.0	48.0	160.0	40.0	200.0	40.0	170.0	70.0	175.0	65.0	140.0	79.0	145.0	112.0	165.0	72.0	130.0	147.0	160.0	191.0	195.0	130.0	170.0	143.0	117.2	4.2%	166.3	5.1%		
UE	984.0	1,719.0	1,391.5	1,399.5	1,371.0	1,403.5	1,794.5	2,116.5	1,707.0	1,878.5	1,940.5	2,463.5	1,942.5	2,448.0	2,357.0	1,508.5	2,031.0	2,118.5	1,939.0	2,224.5	2,209.0	2,396.0	1,461.5	2,482.5	1,433.5	2,048.5	2,137.0	75.8%	2,044.3	69.9%		
Uruguay																																
TOTAL A	1,417.5	2,194.5	1,771.5	1,899.5	1,827.5	1,663.0	2,571.0	2,446.5	2,385.5	2,363.5	2,535.0	2,796.5	2,461.0	3,156.0	2,977.0	2,542.5	2,703.0	2,666.5	2,605.0	2,917.0	2,994.0	3,246.5	2,339.5	3,176.5	2,359.0	2,900.5	2,775.0	98.5%	2,838.8	97.5%		
A. Saoudite																																
Australie																																
Brazil																																
Canada																																
Chili																																
Chine																																
Etats-Unis																																
Japon	1.0	0.5	1.0	4.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	1.5	1.0	1.0	2.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0	12.0	8.0	14.0	1.6	0.1%	5.8	0.2%			
Mexique																																
Norvège	2.5	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.5	1.0	1.5	2.0	2.5	1.0	2.5	2.5	2.5	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		1.2	0.0%	0.0	0.0%		
Palestine																																
Russie																																
Suisse																																
Taiwan																																
Autres P.prod.	32.0	9.0	6.0	7.0	7.0	6.0	8.5	7.0	7.5	6.5	7.5	7.5	7.5	7.0	7.0	8.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	14.5	14.5	14.5	11.2	0.4%	14.8	0.5%	
Autr. P.un.prod.																																
TOTAL B	35.5	11.5	40.0	15.5	18.0	21.0	24.0	19.0	17.0	11.0	30.5	29.0	34.5	18.0	36.0	30.0	64.0	46.5	64.5	56.5	81.0	74.5	62.0	75.5	85.0	88.0	43.2	1.5%	72.4	2.5%		
TOTAL MONDIAL WORLD	1,453.0	2,206.0	1,811.5	1,915.0	1,845.5	1,684.0	2,595.0	2,465.5	2,402.5	2,374.5	2,565.5	2,825.5	2,495.5	3,174.0	3,013.0	2,572.5	2,767.0	2,713.0	2,669.5	2,973.5	3,075.0	3,321.0	2,401.5	3,252.0	2,444.0	2,988.5	2,818.2	100%	2,911.2	100%		

QUESTIONNAIRE POUR LES UNITES D'EXTRACTION D'HUILE D'OLIVE

Date : / /

Unité : _____

Adresse : _____

Questions sur la gestion et le rejet des margines dans l'environnement

Ce questionnaire fait partie de notre étude qui porte sur la problématique des rejets des margines dans l'environnement.

- 1) Votre unité, mesure-t-elle le volume des margines produits durant la campagne?
- Quel est ce volume en m³/campagne pour l'année 2015?
 - Est que ce volume a une tendance ascendante (c'est-à dire, est qu'il augmente d'une année à une autre)
 - Combien (en kg) estimiez-vous la quantité d'olive que vous transformer chaque année ?
 - Le nombre d'unité d'extraction est-elle en augmentation ?

Réponses :

.....
.....
.....
.....
.....
.....

- 2) Comment vous gérez cet effluent (les margines) ?
- Est que vous les rejeter dans le réseau d'égout municipal ?
 - Est que vous les rejeter dans l'environnement (dans les oueds par exemple) ou dans le réseau de collecte des eaux de précipitations (les caniveaux)?
 - Est-ce que vous les collecter pour enfin, les envoyer vers une station de traitement ? Dans ce cas, est-vous au courant (ou informer) d'un cas où le processus d'épuration est gravement perturbé ou totalement arrêté par votre rejet qui arrive à la station? Sont-ils fréquents?

Réponses :

.....
.....
.....
.....
.....
.....

- 3) Est-ce que votre unité est raccordée au réseau d'égout municipal?
- L'unité rejette seulement des eaux usées assimilables aux eaux usées domestiques?
 - L'unité rejette également des eaux de procédés (margine) dans l'égout municipal?
 - Si oui, est-ce que la commune est au courant ?
 - Pensez-vous que vos rejets (les margines) posent-ils des problèmes pour la canalisation ?

Réponses :

.....
.....
.....
.....
.....
.....

- 4) L'unité réalise-t-elle des échantillons et des analyses de l'effluent (les margines) durant la campagne ?
- Est-ce que ces échantillons sont analysés par un laboratoire accrédité?

Réponses :

.....

.....

- 5) Pensez vous que le rejet des margines dans l'environnement provoque des dégâts sur ce dernier ?
- Si oui, qu'à vous avez constaté ?
 - Quelle proposition voulez-vous exprimer à la commune par rapport à la gestion des margines ?

Réponses :

.....

.....

.....

.....

.....

- 6) L'unité a-t-elle rencontrée des difficultés pour obtenir l'attestation de conformité à la réglementation municipale concernant la gestion des margines?
- Aspects techniques?
 - Aspects financiers?
 - Procédure (difficulté à trouver les bons interlocuteurs, longueur de la procédure, etc.)

Réponses :

.....

.....

.....

.....

.....

- 7) Avez-vous un permis de rejets ?
- Si non, Est-ce que vous avez demandé un permis de rejets auprès des services technique de la commune ?
 - Saviez-vous que la réglementation vous interdit de rejeter cet effluent dans l'environnement ?
 - Y'a-ils des organismes (services municipaux, associations, universitaires) qui se sont rapprocher de vous dans le but de vous sensibiliser au respect des normes sur le rejet de cet effluent dans l'environnement? Quels sont ces organismes?
 - Dans le cas, ou vous avez été identifié comme un contrevenant à la réglementation, est-ce que la municipalité vous poursuivra en justice?

Réponses :

.....

.....

.....

.....

.....

- 8) Votre unité reçoit-elle un accompagnement de la part de la commune?
- Souhaitez-vous obtenir plus d'accompagnement ou de soutien technique de la part de la commune en matière de gestion de cet effluent?
 - Quel type d'accompagnement recherchez-vous?

Réponses :

.....

.....

.....

Y a-t-il autre chose que vous pouvez ajouter et qui peut renforcer ma recherche?

Merci énormément pour le temps que vous nous avez alloué.2

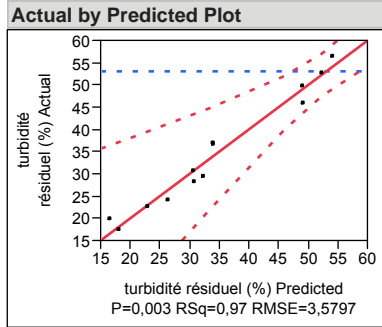
Annexe1 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels (Décret exécutif n° 06-141 de 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels)

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	30
PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
MES	mg/l	35	40
Azote Kjeldahl	"	30	40
Phosphore total	"	10	15
DCO	"	120	130
DBO5	"	35	40
Aluminium	"	3	5
Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
Cyanures	"	0,1	0,15
Fluor et composés	"	15	20
Indice de phénols	"	0,3	0,5
Hydrocarbures totaux	"	10	15
Huiles et graisses	"	20	30
Cadmium	"	0,2	0,25
Cuivre total	"	0,5	1
Mercure total	"	0,01	0,05
Plomb total	"	0,5	0,75
Chrome Total	"	0,5	0,75
Etain total	"	2	2,5
Manganèse	"	1	1,5
Nickel total	"	0,5	0,75
Zinc total	"	3	5
Fer	"	3	5
Composés organiques chlorés	"	5	7

Annexe 2 : Analyse de la régression de la surface de réponse : T en fonction de dose de coagulant, pH et silice

silice - Fit Least Squares

Response turbidité résiduel (%)



Solution

Variable	Critical Value
dose coagulant	34,835369
pH	-16,1456
dose silice	23,175749
Solution is a SaddlePoint	
Critical values outside data range	
Predicted Value at Solution 173,31034	

Summary of Fit

RSquare	0,968673
RSquare Adj	0,912285
Root Mean Square Error	3,579716
Mean of Response	34,034
Observations (or Sum Wgts)	15

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	9	1981,1905	220,132	17,1786
Error	5	64,0718	12,814	Prob > F
C. Total	14	2045,2624		0,0030*

Lack Of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Lack Of Fit	3	64,071825	21,3573	.
Pure Error	2	0,000000	0,0000	Prob > F
Total Error	5	64,071825		.

Max RSq
1,0000

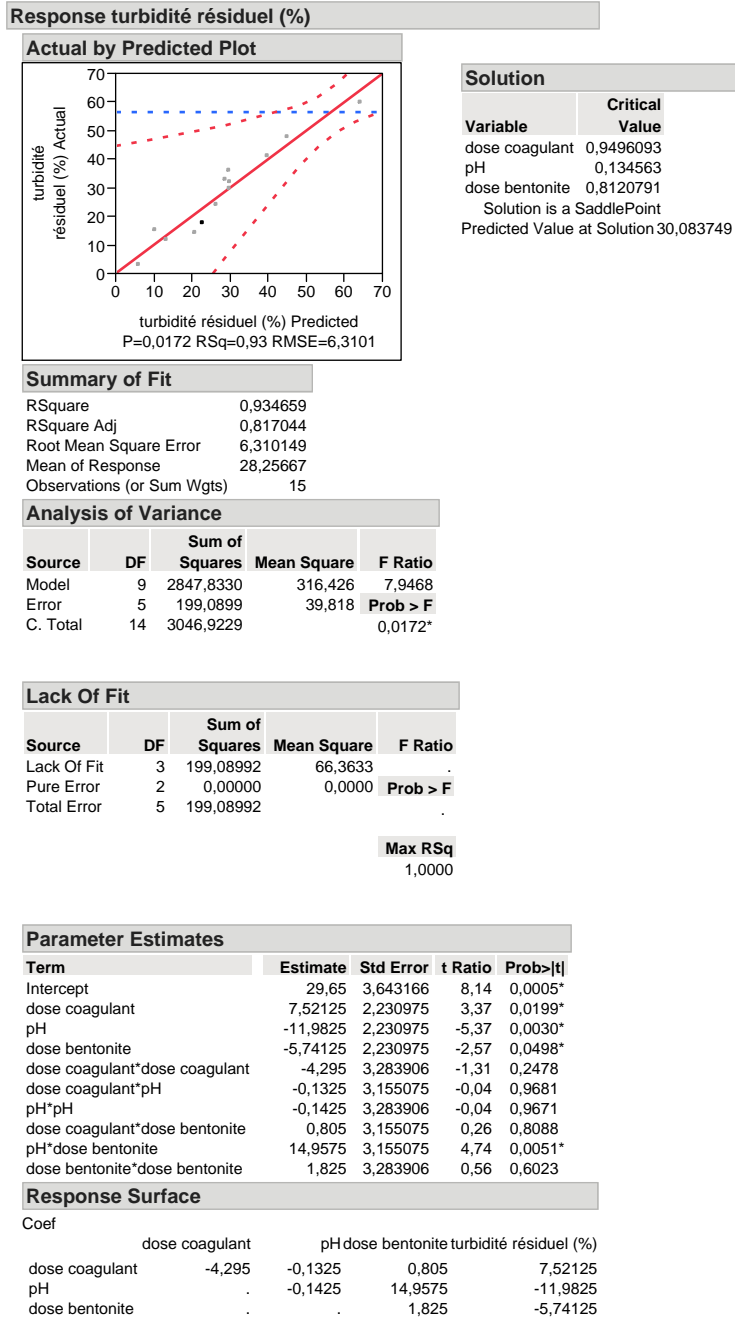
Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	30,57	2,06675	14,79	<,0001*
dose coagulant	0,39625	1,265621	0,31	0,7669
pH	-15,08625	1,265621	-11,92	<,0001*
dose silice	1,2125	1,265621	0,96	0,3820
dose coagulant*dose coagulant	0,5875	1,862943	0,32	0,7652
dose coagulant*pH	2,025	1,789858	1,13	0,3092
pH*pH	4,3675	1,862943	2,34	0,0660
dose coagulant*dose silice	-0,3725	1,789858	-0,21	0,8433
pH*dose silice	3,6925	1,789858	2,06	0,0941
dose silice*dose silice	1,54	1,862943	0,83	0,4461

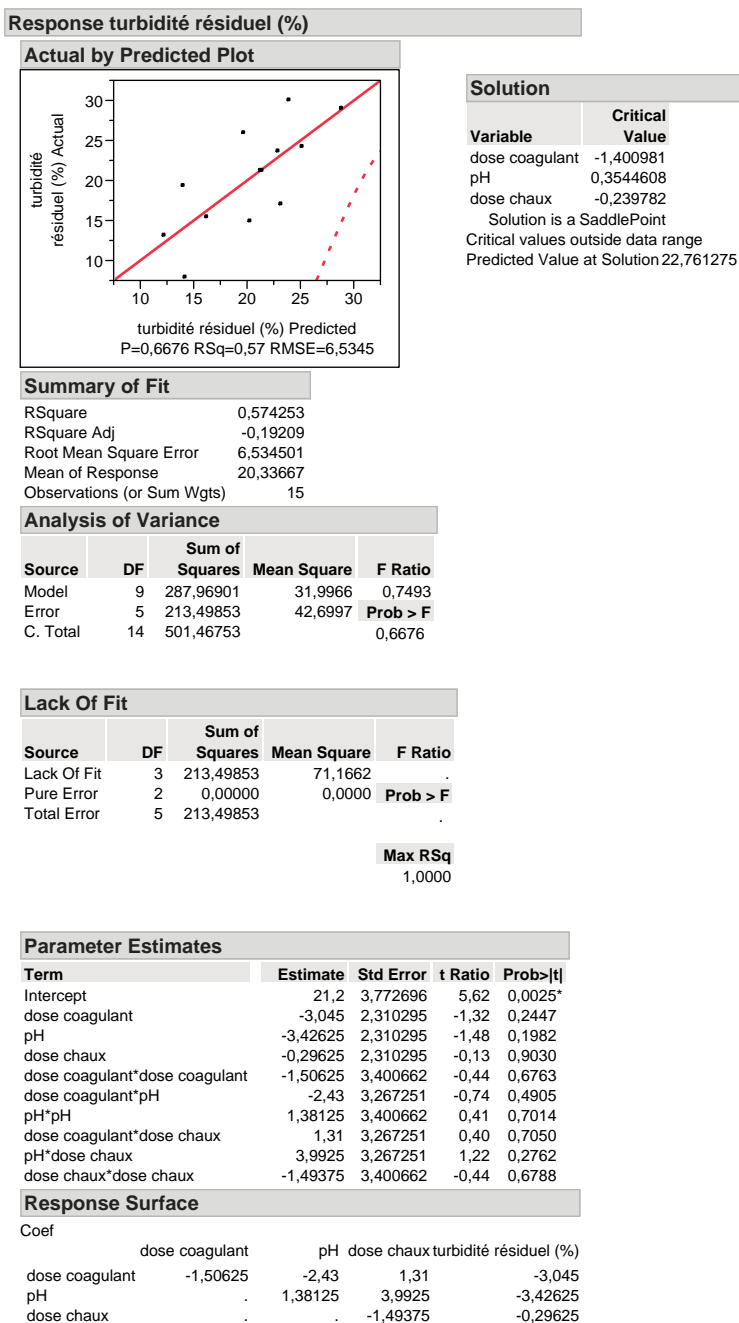
Response Surface

Coef	dose coagulant	pH	dose silice	turbidité résiduel (%)
dose coagulant	0,5875	2,025	-0,3725	0,39625
pH	.	4,3675	3,6925	-15,08625
dose silice	.	.	1,54	1,2125

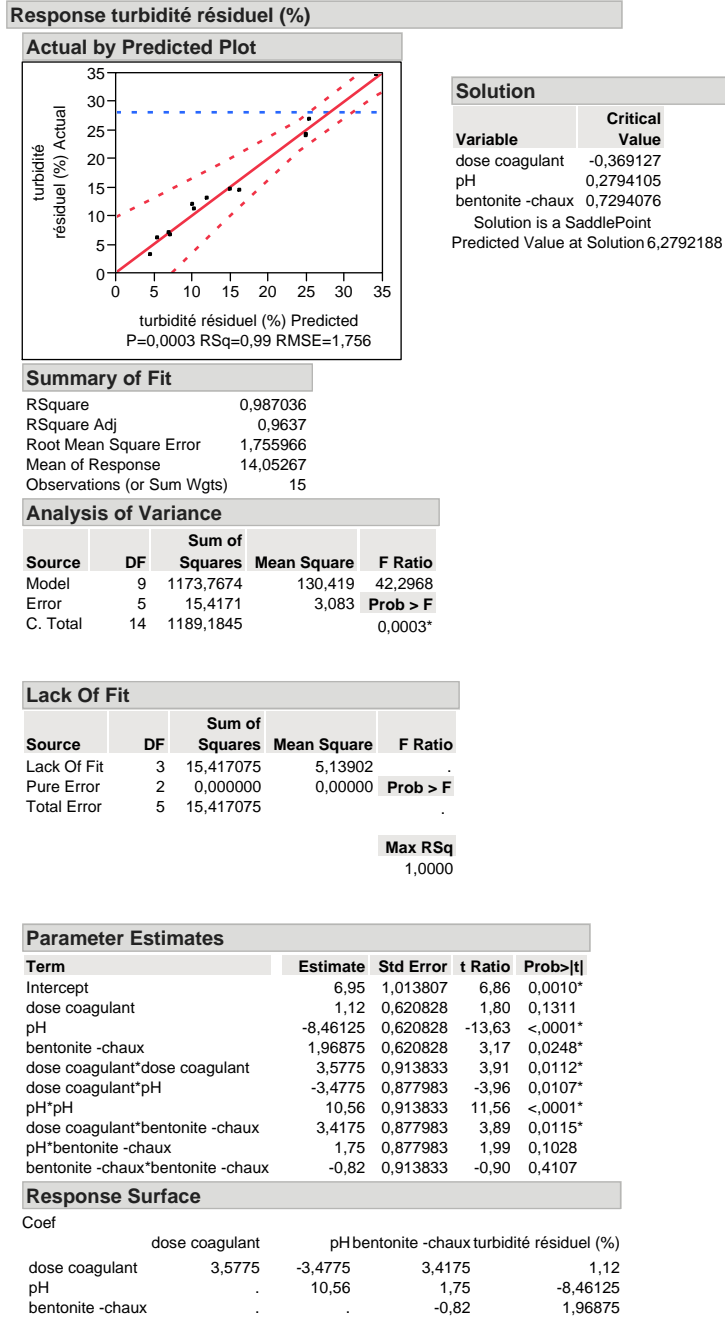
Annexe 3 : Analyse de la régression de la surface de réponse : T en fonction de dose de coagulant, pH et bentonite



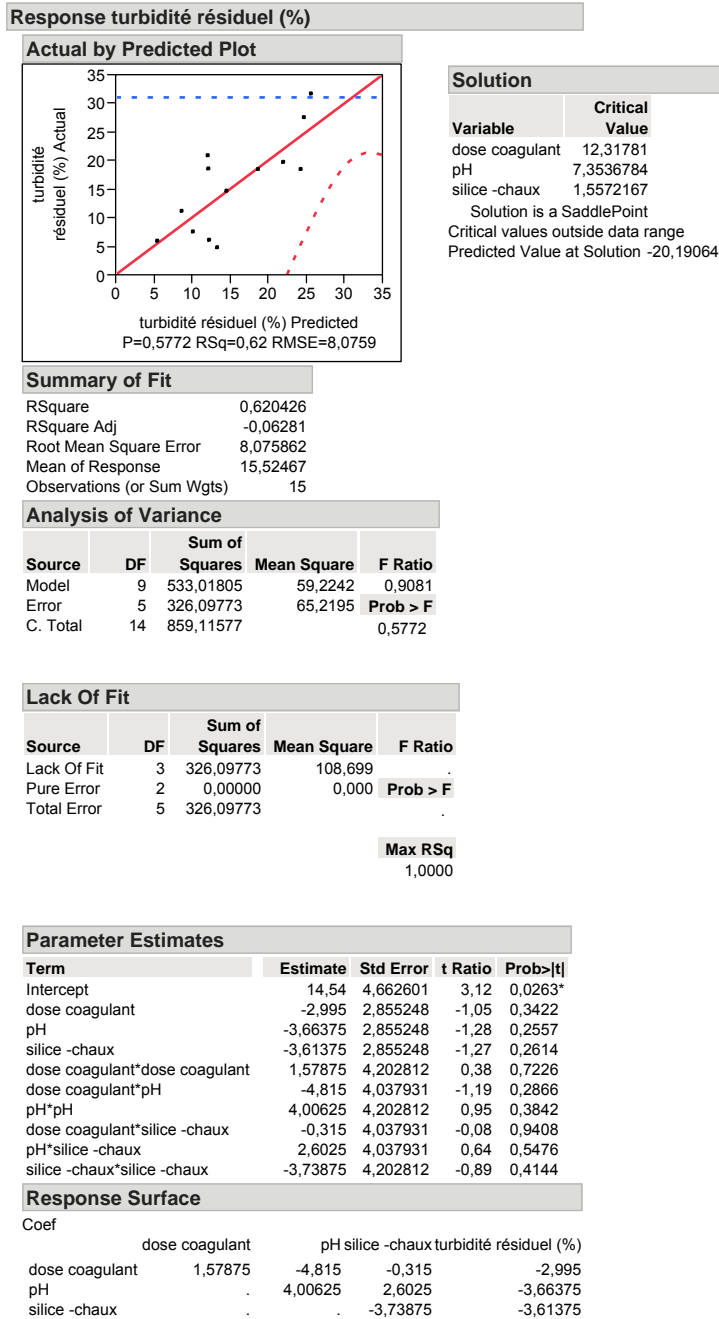
Annexe 4 : Analyse de la régression de la surface de réponse : T en fonction de dose de coagulant, pH et la chaux



Annexe 5 : Analyse de la régression de la surface de réponse : T en fonction de dose de coagulant, pH et la bentonite/chaux



Annexe 6 : Analyse de la régression de la surface de réponse : T en fonction de dose de coagulant, pH et la bentonite/chaux



Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de l'effet des différents paramètres (dose de coagulant, pH et la nature et la quantité de flocculant), sur le traitement des margines par procédé de coagulation en utilisant la méthode des plans d'expériences. La méthodologie des surfaces de réponses (RSM), en utilisant le plan de Box et Behnken a été utilisée afin de déterminer l'ampleur de l'effet de chaque facteur sur l'élimination de la turbidité. L'échantillon de margine analysé a les mêmes caractéristiques chimiques et physiques de ceux rapportés dans la littérature. Les résultats font apparaître deux facteurs importants à savoir le pH et la dose en bentonite et la présence d'une interaction significative entre quelques facteurs.

Mots clés : Margine, Coagulation/floculation, Plan d'expériences, RSM

Abstract

This work is devoted to studying the effect of different parameters (coagulant, pH and the nature and amount of flocculant), the treatment of olive oil mill by coagulation process, using the method of experiments design. The methodology of response surface (RSM), using the Box-Behnken plan was used to determine the magnitude and effect of each factor on the turbidity removal. The olive oil mill sample analyzed was in the same chemical and physical characteristics to those reported in the literature. The results show two important factors namely pH and dosage of bentonite and the presence of a significant interaction between several factors.

Keywords : olive oil mill, coagulation / flocculation, Experiments Design, RSM
