

Département des Sciences de la Terre
Licences Sciences et Techniques
Eau & Environnement

**TEST DE NOUVEAUX MATERIAUX
POUR LE TRAITEMENT DES
MARGINES PAR FILTRE IMBRIQUE**

Réalisé par: BELLAM AYAT & MOUSSAOUI MERIEME

Soutenu : Le 27 Juin 2017

Devant les membres de jury :

Pr. Yamina BOURGEOINI : FST- Marrakech, Encadrante
Pr. Abdelfattah BENKADDOUR : FST- Marrakech, Examinateur
Pr. Aziz FAISSAL : CNEREE-Co-encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2016-2017

REMERCIEMENT

*Au terme de ce travail, nous remercions en premier **Dieu** le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.*

*Tout d'abord de grands remerciements à Monsieur le Professeur **BOURGEOINI Yamina**, notre encadrante interne de la faculté des sciences et techniques Marrakech, pour la confiance qu'elle nous a accordé en acceptant de diriger ce travail, pour son orientation, ses conseils précieux et son appui tout au long de ce travail.*

*Toute notre gratitude et reconnaissance au Pr. Laila **MANDI**, directrice du CNEREE de nous avoir permis de travailler notre PFE au CNEREE.*

*Nous tenons à remercier tout particulièrement et à témoigner toute notre reconnaissance au **FAISSAL Aziz**. Il nous a fait bénéficier de son expérience enrichissante et pleine d'intérêt durant la période du stage. Son précieux aide, sa confiance, ses conseils pertinents et sa bienveillance nous ont aidés à la réalisation de ce travail. Sans oublier sa disponibilité tout au long du stage, son sympathie et ses qualités humaines qui nous ont facilité l'intégration au laboratoire et l'accomplissement de ce rapport.*

*Nous remercions également Monsieur **MIDHAT Leila**, pour le suivi de notre travail ainsi que pour ses explications utiles qui ont grandement contribué à la qualité de ce projet.*

*Nos sincères remerciements vont également au Professeur **BENKADDOUR Abdelfattah**, notre enseignant à la FST, qui nous a fait l'honneur d'examiner ce rapport et en siégeant dans ce jury. Ses jugements seront d'une grande valeur dans l'appréciation de ce travail.*

Un très grand merci à l'ensemble du personnel du CNEREE pour leur aide, leurs conseils et pour leur appui tout au long de ce stage.

Nous tenons à exprimer notre gratitude également à la direction et à nos professeurs à la FST.

Enfin nos remerciements les plus chaleureux vont à toutes nos familles et nos amies pour leur soutien et leurs encouragements durant la période de ce stage.

Liste des abréviations

CMS : Couche de Mélange du Sol

CP : Couche Perméable

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DRX : La Diffraction des Rayons X

EC : Electro-Conductivité

HI : Hanna Instrument

LE: Light Element

MES : Matière En Suspension

MSL : Multi Soil Layering (filtre imbriqué)

NT : Azote Total

OD : Oxygène Dissous

ppm : partie par million

PT : Phosphore Total

pH : Potentiel d'hydrogène

Qte : quantité

TDS : Total Dissolved Solids (Total de la matière solide dissoute)

Tr/min : Tour /minute

XRF : X-Ray Fluorescence (Fluorescence rayon x)

φ : Diamètre

Δ : Variation

μS/cm : Microsiemens /centimètre

Listes des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide | 11 |
| Figure 2 : Photo d'un filtre imbriqué implanté au niveau de la Faculté de droits Université Cadi Ayyad pour le traitement des eaux usées domestiques..... | 13 |
| Figure 3 : Schéma montrant la composition du filtre imbriqué | 14 |
| Figure 4 : Mécanisme de traitement des margines par filtre imbriqué..... | 16 |
| Figure 5 : Echantillon de calcaire gréseux ($3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$)..... | 17 |
| Figure 6 : Lame du calcaire gréseux vue au microscope optique grossissement 40 | 17 |
| Figure 7 : Echantillon de pouzzolane ($3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$) | 18 |
| Figure 8 : Echantillon de marbre ($3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$) | 19 |
| Figure 9 : Echantillon de charbon ($3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$)..... | 20 |
| Figure 10 : Multisonde professionnelle pH/EC/OD/TDS...,HI 9829 | 22 |
| Figure 11 : Analyseur XRF portable | 23 |
| Figure 12 : Variation du pH des margines en fonction de la quantité du marbre | 29 |
| Figure 13 : Variation du pH des margines en fonction de la quantité du charbon..... | 29 |
| Figure 14 : Variation du pH des margines en fonction de la quantité de la pouzzolane..... | 30 |
| Figure 15 : Variation du pH des margines en fonction de la quantité du calcaire gréseux..... | 30 |
| Figure 16 : Variation de la CE des margines en fonction de la quantité du marbre..... | 32 |
| Figure 17 : Variation de la CE des margines en fonction de la quantité du charbon | 32 |
| Figure 18 : Variation de la CE des margines en fonction de la quantité de la pouzzolane | 32 |
| Figure 19 : Variation de la CE des margines en fonction de la quantité du calcaire gréseux | 33 |
| Figure 20 : Variation du TDS des margines en fonction de la quantité du marbre..... | 34 |
| Figure 21 : Variation du TDS en fonction de la quantité du charbon | 34 |
| Figure 22 : Variation du TDS des margines en fonction de la quantité de la pouzzolane | 35 |
| Figure 23 : Variation du TDS des margines en fonction de la quantité du calcaire gréseux | 35 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Teneur en éléments chimiques du calcaire gréseux, pouzzolane, Charbon et du marbre..... | 27 |
| Tableau 2 : Résultats du pH, de la CE, et du TDS des margines..... | 28 |
| Tableau 3 : Résultats du pH après test d'adsorption par marbre..... | 29 |
| Tableau 4 : Résultats du pH après test d'adsorption par charbon..... | 29 |
| Tableau 5 : Résultats du pH après test d'adsorption par pouzzolane..... | 29 |
| Tableau 6 : Résultats du pH après test d'adsorption par calcaire gréseux..... | 29 |
| Tableau 7 : Résultats du pH pour la dilution 30% et pour 25g de chaque matériau..... | 31 |
| Tableau 8 : Résultats de la CE après test d'adsorption par marbre..... | 31 |
| Tableau 9 : Résultats de la CE après test d'adsorption par charbon..... | 31 |
| Tableau 10 : Résultats de la CE après test d'adsorption par pouzzolane..... | 32 |
| Tableau 11 : Résultats de la CE après test d'adsorption par calcaire gréseux..... | 32 |
| Tableau 12 : Résultats de CE pour la dilution 30% et pour 25g de chaque matériau..... | 33 |
| Tableau 13 : Résultats du TDS après test d'adsorption par marbre..... | 34 |
| Tableau 14 : Résultats du TDS après test d'adsorption par charbon..... | 34 |
| Tableau 15 : Résultats du TDS après test d'adsorption par pouzzolane..... | 34 |
| Tableau 16 : Résultats du TDS après test d'adsorption par calcaire gréseux..... | 34 |
| Tableau 17 : Résultats du TDS pour la dilution 30% et pour 25g de chaque matériau..... | 36 |
| Tableau 18 : Résultats du taux d'adsorption pour les margines diluées 30% et pour 25g de chaque matériau..... | 36 |

.

Présentation du CNEREE

Le Centre National d'Etudes et de Recherches sur l'Eau et l'Energie est une structure pédagogique/académique/recherche, mis en place par le Ministère de l'Education Nationale, de l'enseignement Supérieure, de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique, dans le cadre du plan quinquennal de développement économique et social (2000-2004) du Maroc.

Il est situé au sein de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech Université Cadi Ayyad, sur l'avenue Abdelkarim Al Khattabi, Marrakech, Maroc.

Il s'inscrit dans la politique d'intégration dans l'espace socio-économique national que se fixe l'Université Cadi Ayyad.

Les objectifs du CNEREE s'articulent autour de deux principaux thèmes d'enjeux socio-économiques de grande envergure (majeur) pour le Maroc, à savoir l'Eau et l'Energie.

En effet ces deux ressources rares constituent un handicap économique national, d'où l'intervention du centre sur divers plans :

- ❖ L'amélioration de la connaissance.
- ❖ Le développement de technologies appropriées.
- ❖ Les approches socio-économiques.
- ❖ La maîtrise globale de ces ressources.

Les objectifs ont été spécifiés dans chaque domaine considéré.

Dans le domaine de l'eau, il s'agit notamment de :

- ❖ Connaissance de la ressource en eau : approfondir les connaissances de certains paramètres tels que l'évaporation, l'infiltration, le ruissellement, la circulation de l'eau dans le sol, etc.
- ❖ Développement des ressources en eau : promouvoir les outils et techniques destinés à développer la ressource en eau.
- ❖ Gestion de l'eau : optimiser l'utilisation des systèmes d'eau et l'économie de l'eau (réutilisation des eaux usées en agriculture, recyclage de l'eau au niveau des unités industrielles, etc).
- ❖ Protection du milieu naturel et des écosystèmes : promouvoir les technologies de traitement et d'épuration afin d'accompagner les collectivités locales et les industries dans leur prise de décision en mettant à leur disposition des guides et techniques traitant de la conception et la mise en œuvre des installations.

Dans le domaine de l'énergie, il s'agit de :

- ❖ Connaissance des gisements en matière des énergies renouvelables.
- ❖ Développement des énergies renouvelables.
- ❖ Efficacité.



Centre National d'Etude et de Recherche sur l'Eau et l'Energie (CNEREE)

Sommaire :

| | |
|---|----|
| Introduction | 1 |
| Chapitre I : Généralités | 2 |
| 1. Définition des margines | 3 |
| 2. Composition des margines..... | 3 |
| 3. Impact des margines sur l'environnement..... | 3 |
| 3-1 Impact des margines sur le sol et les plantes..... | 3 |
| 3-2 Impact des margines sur la nappe et les cours d'eaux | 4 |
| 4. Valorisation des margines..... | 4 |
| 4-1 Utilisation des margines pour l'irrigation | 5 |
| 4-2 Produit de compostage. | 5 |
| 4-3 Production des protéines d'organisme unicellulaire | 6 |
| 4-4 Biométhanisation des margines..... | 6 |
| 4-5 Utilisation en alimentation animale..... | 6 |
| 5. Procédés de traitement des margines..... | 7 |
| 5-1 Evaporation naturelles..... | 7 |
| 5-2 Evaporation forcée..... | 7 |
| 5-3 Filtration sur membrane..... | 7 |
| 5-4 Coagulation-floculation..... | 8 |
| 5-5 Electrocoagulation..... | 8 |
| 5-6 Traitement anaérobie..... | 9 |
| 5-7 Adsorption..... | 10 |
| Chapitre II : Traitement des margines par filtre imbriqué..... | 12 |
| 1. Présentation de la technique..... | 13 |
| 2. Composition du filtre imbriqué..... | 14 |
| 3. Mécanisme de traitement par filtre imbriqué | 15 |
| 3-1 Réduction de la matière organique..... | 15 |
| 3-2 Réduction de l'azote..... | 15 |
| 3-3 Réduction du phosphore..... | 16 |
| 4. Introduction des nouveaux matériaux dans le système "filtre imbriqué"..... | 16 |
| 4-1 Grés siliceux..... | 16 |
| 4-2 Pouzzolane..... | 17 |
| 4-3 Marbre..... | 19 |

| | |
|---|----|
| 4-4 Charbon..... | 19 |
| Chapitre III : Matériels et méthodes..... | 21 |
| 1. Paramètres physiques..... | 22 |
| 1-1 L'acidité (pH)..... | 22 |
| 1-2 Conductivité électrique (CE)..... | 22 |
| 1-3 TDS..... | 22 |
| 2. Caractérisation des matériaux par XRF..... | 23 |
| 2-1 Principe..... | 23 |
| 3. Test d'adsorption en batch..... | 24 |
| 3-1 Principe..... | 24 |
| 3-2 Protocole expérimental..... | 24 |
| 4. Taux d'adsorption..... | 25 |
| Chapitre IV : Résultats et discussion..... | 26 |
| 1. Caractérisation des matériaux par XRF..... | 27 |
| 2. Caractérisation des margines..... | 28 |
| 3. Résultats du test d'adsorption en Batch..... | 29 |
| 3-1 L'acidité (pH)..... | 29 |
| 3-2 Conductivité électrique (CE)..... | 31 |
| 3-3TDS..... | 34 |
| 4. Taux d'adsorption | 36 |
| 5. Conclusion..... | 36 |
| Conclusion générale..... | 38 |
| Références bibliographiques..... | 39 |

Introduction :

Le Maroc est parmi les pays méditerranéens producteurs d'huile d'olive. Cette industrie bénéfique pour l'économie nationale engendre deux résidus :

- i) Un résidu solide: formé par les grignons qui ne posent pas de problèmes environnementaux majeurs, vu la facilité de leur transport et leur utilisation soit pour l'extraction de l'huile résiduelle, soit comme combustible.
- ii) Un résidu liquide : formant les margines qui posent un problème environnemental à cause de leurs fortes charges organiques faiblement biodégradables et hautement toxiques pour les plantes, les eaux, les sols et les microorganismes.

Les critères de pollution des margines se limitent à trois facteurs principaux : l'acidité, la conductivité élevée qui est due à l'ajout du sel lors du stockage des olives avant leur trituration et la concentration élevée en matière organique renfermant des composés phénoliques qui sont responsables de la toxicité et de la coloration brune-rougeâtre à noire des margines.

De ce fait, le rejet direct de ces effluents constitue un problème majeur dans tous les pays du bassin méditerranéen. Ces eaux fortement polluées et peu dégradables causent de sérieux dégâts environnementaux. L'absence de méthodes de traitement adaptées et de législation contraignante pousse les propriétaires de moulins à huile à rejeter ces eaux soit directement dans le milieu naturel, soit via le réseau d'assainissement urbain ou communal.

Vis-à-vis l'impact négatif des margines sur l'environnement, il est nécessaire d'adopter un système, efficace et moins coûteux permettant le traitement naturel des margines tel que le filtre imbriqué (MSL) en introduisant de nouveaux matériaux destinés à l'amélioration de la fonction épuratrice de ce système.

L'objectif de ce travail est d'évaluer la capacité d'adsorption des éléments pollués contenus dans les margines par des nouveaux matériaux naturels afin d'introduire le plus efficace parmi eux dans le système "filtre imbriqué".

Chapitre I : Généralités

1. Définition des margines

Les margines sont des liquides d'aspect trouble, de coloration brune-rougeâtre à noire. Leur odeur rappelle celle de l'huile d'olive. Elles sont caractérisées par un pH acide (3-5) et une très grande conductivité électrique. Sa couleur noire est due à la présence des polyphénols (Navarro et al, 2001).

Les margines peuvent être considérées comme un complexe chargé en matières organique et minérale. Les changements dans les caractéristiques des margines résultent du type du procédé d'extraction de l'huile, de la qualité, de la variété des olives et de la conduite des opérations d'extraction (Fadil, 2003).

2. composition des margines

Les margines contiennent 83 à 94% d'eau, 4 à 16% de matière organique et 0,4 à 2,5% de sels minéraux. La matière organique des margines comprend l'huile (1 à 14%), les polysaccharides (13 à 53%), les protéines (8 à 16%), les acides organiques (3 à 10%), les polyalcools (3 à 10%) et les polyphénols qui représentent 2 à 15% ce qui correspond à une concentration de 10 g/l (Fiestas Ros de Ursinos, 1986 ; Sayadi et al., 2000). Les sels minéraux des margines comprennent 21% de carbonates, 14% de phosphates, 47% de potassium et 7% de sodium (Fiestas Ros de Ursinos et Borja, 1992).

3. Impact des margines sur l'environnement

Ces dernières décennies, le secteur oléicole a connu un accroissement substantiel. Il s'est produit une certaine concentration des unités de production dans des zones délimitées du territoire national. Les unités se trouvant dans les zones urbaines se débarrassent de leur effluent (margines) en les déversant dans le réseau d'assainissement alors que les unités se trouvant dans les zones rurales en le rejetant dans la nature. Ceci provoque des nuisances pour les différents systèmes récepteurs terrestres et aquatiques.

3-1 Impact des margines sur le sol et les plantes

Le caractère visqueux des margines et leur richesse en huile entraînent la formation d'un dépôt imperméable sur le sol et provoque son asphyxie (COL 1990.). Même si les margines apportent de la matière organique au sol, la richesse de cette matière en composés

phénoliques toxiques diminue sa biodégradabilité. D'autre part, l'infiltration des composés phénoliques monomériques provenant principalement de la décomposition de la litière végétale en profondeur et l'adsorption des polymères en surface inhibe l'activité biologique dans les différentes couches du sol (Mekki et al., 2007).

Les composés phénoliques sont les responsables majeurs de la phytotoxicité des effluents des huileries d'olive. L'application directe de ces effluents à l'état brut diminue les rendements en matière sèche des tomates et du soja, perturbe les jeunes plantes et inhibe la germination de quelques graines comme le pin, et la tomate (Miller et al., 1983).

3-2 Impact des margines sur la nappe et les cours d'eaux

Dans le cas des unités industrielles ou le débit est plus important, les margines sont rejetées dans le réseau d'assainissement public, ce qui est l'origine de sérieux problèmes environnementaux (Massey et al., 1992). Le cas le plus spectaculaire est celui de l'oued Sebou en aval de la ville de Fès qui reçoit les margines de cette ville. En effet, durant la campagne oléicole de 1992, les eaux de l'oued Sebou utilisées pour l'alimentation en eau potable de la ville de Fès, étaient tellement polluées que l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) s'est trouvé dans l'obligation d'arrêter trois stations de traitement de l'eau potable et la ville de Fès était sur le point d'un manque d'eau en janvier 1992 (Scandiaconsult, 1992).

L'infiltration d'une faible quantité des composés phénoliques est capable de rendre les eaux souterraines toxiques. Les concentrations en phénols existants dans les margines constituent à elles seules un risque important quand à la pollution des nappes souterraines à la suite des déversements dans les oueds, milieux favorables à l'alimentation directe des nappes. Dans ce contexte, Levi-Menzi et al., (1992) ont constaté que le rejet des margines dans les milieux aquatiques entraîne une diminution de la concentration en oxygène dissous. Les composés phénoliques s'oxydent facilement par l'oxygène du milieu, ce qui rend le milieu irrespirable avec une asphyxie de toute vie aquatique.

4. Valorisation des margines

Les margines peuvent être considérées comme des rejets naturels issus de produits susceptibles d'être valorisés (Fiestas Ros Ursinos, 1981). Leur richesse en matière organique, en éléments minéraux, en agents antioxydants et en eau, fait que leur valorisation serait

rentable. De nombreux travaux ont été réalisés pour l'utilisation de ces effluents. Parmi ces applications on peut citer : utilisation des margines pour l'irrigation, production de compost, production des protéines d'organismes unicellulaire (POU), biométhanisation des margines et utilisation en alimentation animale.

4-1 Utilisation des margines pour l'irrigation

Vu leur richesse en éléments nutritifs, les études relatives à la valorisation des margines sont principalement dirigées vers l'utilisation par l'irrigation. L'application des margines aux sols apporte 3,5 à 11Kg de K_2O , 0,6 à 2Kg de P_2O_5 et 0,15 à 0,5 kg de MgO par m^3 (Caputo et al., 2003).

L'épandage au champ des margines, traitées ou non, est une technique peu coûteuse qui permet d'augmenter la fertilité des sols (Mekki et al., 2007). Cependant, cette application doit se faire sous certaines conditions. Abichou et al., (2008) ont considéré que l'épandage de quantités de margines allant de 100 à 200 m^3/ha pendant 6 années successives sur un sol sableux planté d'oliviers a permis une amélioration de la structure du sol par l'agrégation de la terre fine, une amélioration de la capacité de rétention en eau et la création d'un mulch qui s'oppose à l'évaporation de l'eau.

Des expérimentations agronomiques menées avec des doses conformes aux règles de fertilisation, ont toutes montré l'effet favorable des margines sur la fertilité des sols, car d'une part, elles ne contiennent pas des métaux lourds et des microorganismes pathogènes, et d'autre part, elles sont riches en éléments minéraux nutritifs (K, N, P, Mg). En plus, comme elles sont constituées de matière organique, elles représentent un excellent substrat pour le développement de la microflore qui permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques du sol, et dégrader les composés phénoliques (Sierra et al., 2007).

4-2 Produit de compostage

Parmi les techniques proposées pour bénéficier de la matière organique des margines, il y a le compostage. Cette technique consiste à ajouter aux margines toutes sortes de résidus secs, agricoles ou forestiers, et le mélange subit une fermentation aérobie-anaérobie. Ensuite, un séchage partiel et un conditionnement sous forme de pellette sont effectués. Le produit ainsi obtenu est utilisé comme engrais. L'avantage du compost formé à partir des margines est

l'absence des micro-organismes pathogènes avec des concentrations élevées en phosphore et en potassium contrairement aux résidus solides urbains (Capasso et al., 2002).

4-3 Production des protéines d'organisme unicellulaire

Fiestas Ros de Ursinos, (1984), a remarqué que les margines, grâce à leur riche teneur en sucres et en vitamines, représentent un substrat nutritif propre à la production des protéines d'organismes unicellulaires (POU). Ceci peut constituer une des solutions prometteuses pour résoudre les problèmes de pollution liés à la production des margines.

Le procédé est basé sur l'utilisation d'une levure *Torulopsis utilis*, capable d'assimiler un grand nombre de composés contenant l'azote et le carbone pour leur croissance et leur multiplication. Cette levure transforme des produits de faibles valeurs ajoutées en produits à hauts contenus en protéines et en vitamines.

4-4 Biométhanisation des margines

La digestion anaérobie utilisée pour produire du biométhane est une technique bien établie et largement étudiée depuis déjà un siècle. Ce processus présente des avantages par rapport aux procédés aérobies classiques, entre autres, d'être moins consommateur en énergie et de produire du méthane qui peut être utilisé pour l'obtention de l'énergie.

Selon Fiestas Ros de Ursinos, (1982), la digestion anaérobie des margines est une utilisation intéressante, car elle permet un apport énergétique important puisque chaque m³ de margines produit de 25 à 30 m³ de biogaz (contenant 65-70% de méthane).

4-5 Utilisation en alimentation animale

Les margines ont été utilisées comme boisson pour le bétail à la place de l'eau. Cependant cette pratique reste à risque, vu la concentration élevée du sodium et des composés phénoliques qui peuvent engendrer un effet antitrypsique. Ce dernier est responsable de l'apparition des diarrhées chez les ruminants (Salvemini, 1985). De ce fait, une application directe des effluents des huileries d'olive bruts est à proscrire. Chimi, (1997), a montré que l'ajout de protéines à l'aliment de bétail semble remédier au problème de diarrhées en réduisant l'effet inhibiteur des composés phénoliques.

5. Procédés de traitement des margines

5-1 Evaporation naturelles

C'est une technique simple et extensive. Elle envisage la mise en stock des margines dans des fosses ou étang d'évaporation avec une profondeur de 0,7 à 1,5 m. L'évaporation naturelle dépend étroitement de la vitesse du vent, du degré d'ensoleillement et de l'humidité de l'air (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000). Pendant leur séjour dans les bassins d'évaporation, les margines subissent des modifications de leur composition par suite de fermentations aérobies ou anaérobies (Jarboui et al., 2008). Les agents responsables de cette dégradation sont des bactéries et des levures présents dès le départ dans l'olive. Les paramètres qui contrôlent ces processus sont le pH, le nombre et le type de micro-organismes, la DBO et la quantité de la matière organique.

5-2 Evaporation forcée

Cette technique a été étudiée et réalisée dans certains pays méditerranéens. Elle consiste à introduire des panneaux évaporatifs au niveau des bassins de stockage des margines pour faciliter leur évaporation. Ce procédé est généralement applicable lorsque la température de l'air est supérieure à 10°C et le taux d'hygrométrie inférieur à 80%. En effet, plus la température est élevée plus l'hygrométrie relative est faible et plus les quantités d'eaux évaporées par l'air avant la saturation sont importantes.

Les inconvénients de cette méthode sont : le dégagement des mauvaises odeurs, l'évaporation de composés organiques et le possible mise en suspension d'aérosols s'il y a du vent (Achak, 2010).

5-3 Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores pour produire un perméat purifié (Yahiaoui, 2012)

L'application de ce procédé peut avoir les avantages suivants :

- Possibilité d'obtenir une réduction substantielle (via ultrafiltration) ou une diminution pratiquement totale de la charge polluante (via osmose inverse).

- Possibilité d'associer à l'épuration et à la récupération de produits d'intérêt commercial présents dans les margines.

Néanmoins, ce procédé présente les inconvénients suivants :

- Perméabilité insuffisante des membranes.
- Phénomène de souillure et d'encrassement.

5-4 Coagulation-floculation

Le principe de la technique de la coagulation-floculation est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation (Flouri et al., 1996).

Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration (Aktas et al., 2001).

Le but de la coagulation est de neutraliser les charges de ces particules afin de favoriser la formation d'un agglomérat. Pour ce faire, on introduit habituellement dans l'eau à traiter une substance nommée « coagulant », le plus souvent des sels d'aluminium ou de fer (Georgiuo et al., 2003).

Les performances de la technique de coagulation-floculation ont été étudiées par plusieurs auteurs et sur différents coagulants (Jaouani et al., 2005). La plupart de ces travaux ont utilisé un seul coagulant. Peu de travaux ont essayé la combinaison de deux coagulants. Koufi et al., (2002) ont montré qu'à une concentration de 7,5 g/l de chaux et 10 g/l de sulfate d'aluminium, le taux d'abattement de la DCO, des MES, de la coloration et des polyphénols est de 50 %, 95 %, 40 %, et 81 % respectivement.

5-5 Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation-floculation. Son avantage est qu'elle permet de générer, in situ, des ions pouvant assurer la déstabilisation électrostatique à pH acide ou neutre. Elle a également l'avantage d'éliminer certaines

pollutions (turbidité, matières colloïdales, couleur, métaux lourds) par adsorption sur les floes d'hydroxyde métallique qui se forment lorsque le pH est basique (Hanafi et al., 2009).

Les études réalisées par Khoufi et al., (2006) ont montré que l'utilisation du processus d'électrocoagulation par des électrodes de fer comme un prétraitement permet une augmentation du rapport DBO5/DCO des margines d'une valeur initiale de 0.33 à 0.58. Après électrocoagulation, le pH a augmenté à 7,2, la DCO soluble a été réduite de 33,6%, la coloration a été réduite à 75% et le total de monomères simples ont été réduites à 76,2%. Ainsi un abattement de 71% et 75% de la matière solide et de la turbidité respectivement.

Cependant, l'électrocoagulation des margines par les électrodes d'aluminium est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de : la couleur (96-99 %), la demande chimique en oxygène (80-85 %), des polyphénols (75-80 %), des orthophosphates (94-99 %), de l'ammonium (80-85 %), du zinc (70-75 %) et du fer (71-76 %) (Hanafi et al., 2009). Les margines sont diluées cinq fois et un temps d'électrolyse de 15 minutes, sans ajustement de pH, ce qui constitue une économie pour l'étape de neutralisation. L'efficacité du traitement est influencée fortement par la densité du courant, la tension électrique et le temps d'électrolyse.

5-6 Traitement anaérobie

La fermentation anaérobie des margines a pour but de la production du méthane. Cependant, les bactéries méthanogènes sont sensibles aux composés phénoliques existants dans les margines. Donc un prétraitement aérobie pour réduire le taux de ces composés aromatiques semble nécessaire (Iboukhoulef, 2014).

Le filtrat issu de prétraitement aérobie réalisé par Moktar et al., (1991) est méthanisé en filtre anaérobie garni de fragments de gaines électriques. Ce réacteur a démontré un temps de démarrage plus court et une meilleure stabilité que le procédé du contact anaérobie. L'abattement de la DCO est d'environ 70% et les rendements en méthane sont proches des rendements théoriques.

Un traitement anaérobie a été effectué dans un réacteur à lit fixe de 20 L à 37°C et un temps de rétention hydraulique entre 11 et 45 jours. Après une longue période de démarrage, le taux de la charge organique est passé de 1.25 à 5 kg DCOM⁻³ jour⁻¹ au cours des 30 derniers jours, entraînant une augmentation subséquente de l'abattement de la DCO et

de la production de biogaz, jusqu'à des valeurs maximales de 85% et 29 L_{biogaz} L⁻¹_{réacteur} jour⁻¹, respectivement. La teneur en méthane du biogaz produit par la digestion anaérobie est comprise entre 65% et 74% (Martinez-Garcia et al., 2009).

5-7 Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. La technique d'adsorption est utilisée dans le but d'éliminer des matières organiques réfractaires (DCO) dans les traitements tertiaires, ou pour l'élimination des matières organiques biodégradables ou non, dans les chaînes de traitements physico-chimiques (Edeline, 1992).

Beccari et al., (1999) ont montré que le prétraitement des margines par adsorption sur bentonite permet d'obtenir une bonne réduction de la DCO, soit une réduction de 44% à pH 4,4; une réduction de 62% à pH 6,5 et une réduction de 53% à pH 8.

Les essais de Santi et al., (2008) ont montré que le meilleur traitement des margines par les différents adsorbants inorganiques (sol, bentonite et zéolite) a été donné par zéolite (DCO : 22% ; polyphénols : 42%).

Il existe deux mécanismes d'adsorption :

- ✓ l'adsorption physique de surface ou physisorption où l'interaction du polluant avec la surface peut se faire simplement grâce aux forces d'attraction physiques (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de van der Waals...) pour aboutir à de l'adsorption de surface. La physisorption se produit rapidement car aucune énergie d'activation n'est nécessaire. Il n'y a aucune modification de la structure moléculaire et le mécanisme est parfaitement réversible (Radovic et al., 2000).
- ✓ la chimisorption met en jeu la formation de liaisons chimiques. Il y a mise en commun d'électrons entre les atomes superficiels du solide et les molécules du fluide, qui sont ainsi activées. Ce processus étant une réaction chimique (formation de liaison ionique ou covalente), il nécessite une certaine énergie d'activation, et le processus est moins réversible, voire irréversible dans certains cas. (Cooney, 1999).

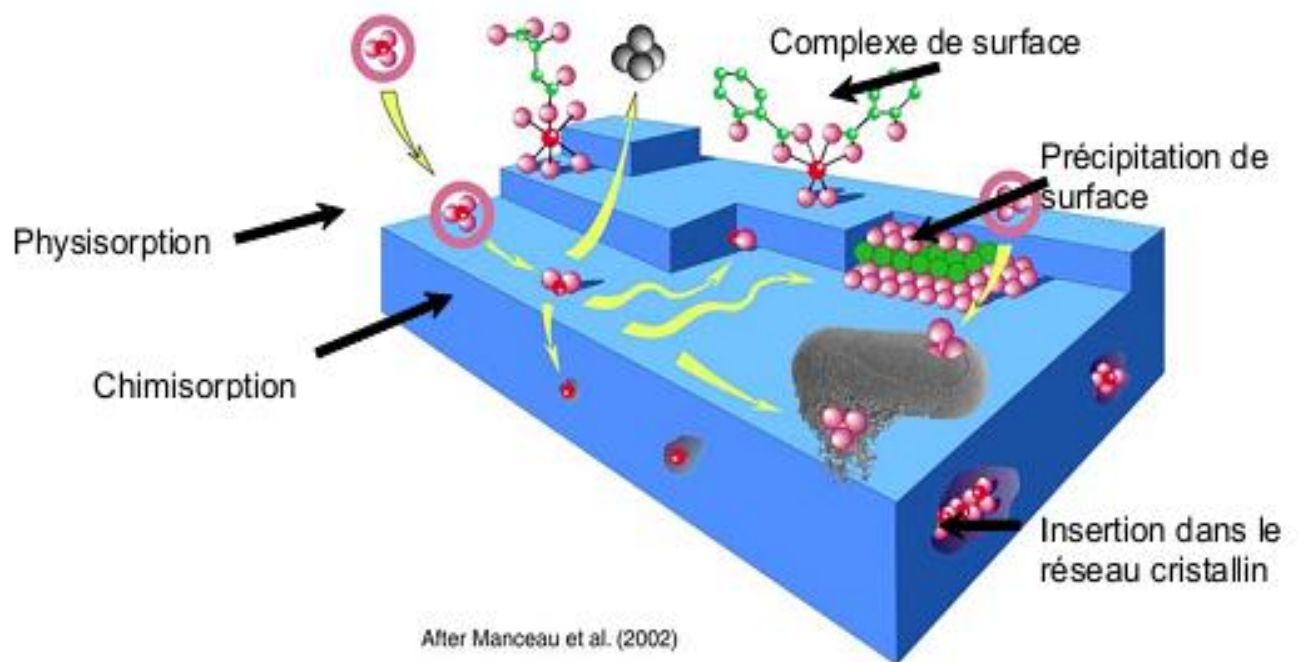


Figure 1: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

Chapitre II : Traitement des margines par filtre imbriqué

1. Présentation de la technique

La technique du filtre imbriqué est une nouvelle technologie à faible coût développée au Japon par Wakatsuki en 1990, cette technique a été améliorée, structurée et ajustée de façon à avoir une durée de fonctionnement beaucoup plus large que le sol naturel (Yi-dong et al., 2013) et les filtres à sables standards (Chen et al., 2008). Dans sa version originelle, ce système est utilisé pour le traitement des eaux usées des petites collectivités, ainsi cette technique a été appliquée pour le traitement des rivières polluées (Masunaga et al., 2003), les eaux usées d'élevage (Chen et al., 2007), les eaux usées des exploitations laitières (Pattnaik et al., 2007) et les lixiviats (Yi-dong et al., 2013). La technique de traitement des marges par filtre imbriqué est un traitement aérobie, son mode de fonctionnement est basé sur l'infiltration percolation en utilisant le sol comme moyen épurateur. L'adsorption, l'infiltration et la biodégradation sont les processus majeurs qui se déroulent dans le filtre.



Figure 2 : Photo d'un filtre imbriqué implanté au niveau de la Faculté de Droits Université Cadi Ayyad pour le traitement des eaux usées domestiques.

2. Composition du filtre imbriqué

Le système « filtre imbriqué » est composé des couches perméables à l'eau et des couches de mélange du sol qui sont arrangées en briques peu perméables :

- ✓ Couche perméable (CP): constituée de gravier, ponce, perlite ou de zéolite avec un diamètre fin et uniforme que possible de 1-5mm, de manière à améliorer la distribution de l'eau et réduire le risque de colmatage.
- ✓ Couche de mélange du sol (CMS) constituée par :
 - Le sol (60%).
 - Charbon de bois (10%).
 - Sciure de bois (10%) : signalée comme étant un adsorbant efficace, car elle contient une concentration élevée de la cellulose, qui adsorbe de manière irréversible les substances polluantes contenues dans les eaux usées et les margines (McKay et al., 1987). En outre, elle pourrait aussi fonctionner comme une source de carbone pour les micro-organismes (Sato et al., 2005).
 - Le fer : ajouté aux filtres imbriqués s'oxyde progressivement en fer ferreux ou ferrique en fonction du temps. L'addition de fer pourrait augmenter considérablement l'efficacité d'adsorption du phosphore (Chen et al., 2007).

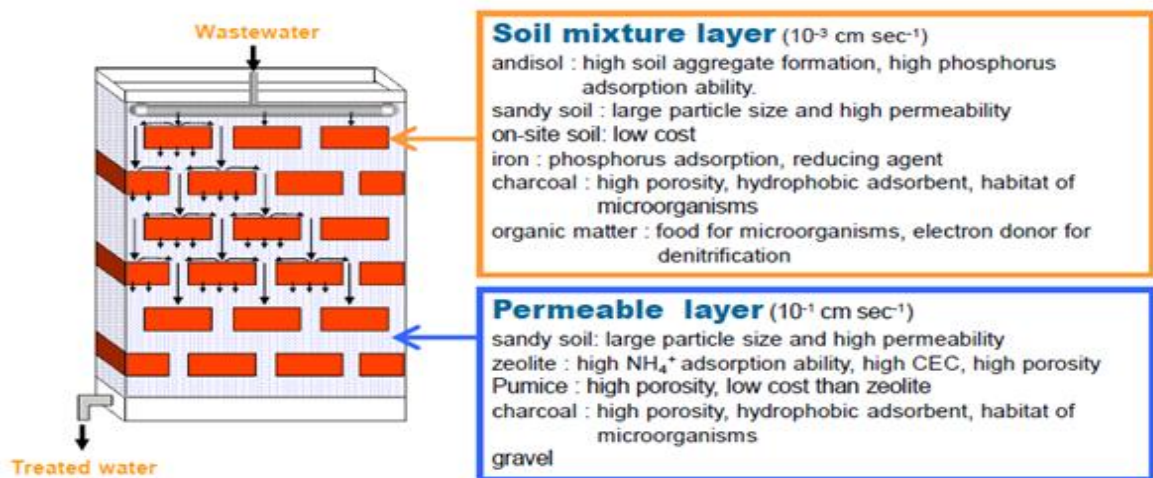


Figure 3 : Schéma montrant la composition d'un filtre imbriqué

3. Mécanismes de traitement par filtre imbriqué

Les margines contiennent généralement des concentrations élevées de matière organique (DBO₅ et DCO), de NH₄⁺, d'azote organique et du PO₄³⁻, la figure 2 résume les principaux mécanismes possibles de traitement des effluents par le système « filtre imbriqué ».

3-1 Elimination de la matière organique

Lorsque les margines sont déversées dans le système filtre imbriqué, la matière organique contenue dans ces effluents est d'abord physiquement et chimiquement adsorbée sur le sol et sur la surface spécifique de la zéolite (couche perméable) puis ensuite décomposée par des micro-organismes (Chen et al., 2008). Le taux de la charge organique (DBO₅ et DCO) a un effet significatif sur les performances épuratoire des filtres imbriqués (Masunaga et al., 2007).

3-2 Elimination de l'azote

L'azote organique est en partie adsorbé sur la surface du sol et de la zéolite puis partiellement minéralisé en NH₄⁺. La zéolite a une grande capacité d'adsorption de NH₄⁺ grâce à sa grande capacité d'échange cationique.

L'élimination de l'azote par le sol en grande partie se fait par l'activité biologique des micro-organisme en faisant appel aux processus de nitrification/dénitrification (Li et al., 2011). Dans les conditions aérobies NH₄⁺ est oxydé en NO₂⁻ puis en NO₃⁻ la forme la plus mobile d'azote qui est transportée vers les couches de mélange de sol (CMS) et réduite en azote gazeux (N₂, NO, N₂O) (Masunaga et al., 2007). Les matières organiques comme la sciure du bois et le charbon de bois ajouté à la CMS sont des sources de carbone supplémentaire pour des micro-organismes permettent de faciliter les réactions de dénitrification. Par conséquent, la coexistence des condition aérobies dans le système filtre imbriqués et le facteur le plus important pour l'élimination de l'azote par les processus de nitrification/dénitrification (Chen et al., 2008).

D'autre travaux réalisés par Pattnaik et al., 2007 ont montré que l'ajout d'une solution de saccharose avec les eaux usées entrant dans le système filtre imbriqués à la fin de chaque mois comme sources de carbone supplémentaire pour des micro-organismes pendant une année a amélioré le rendement épuratoire de l'élimination d'azote inorganique et du phosphore.

3-3 Elimination du phosphore

Le phosphore peut être adsorbé sur les hydroxydes de fer et d'aluminium dans le sol. En effet, le fer ajouté dans les CMS est transformé en fer ferreux (Fe^{2+}), qui est ensuite transporté vers la couche perméable de zéolite et oxydé en fer ferrique (Fe^{3+}), ce qui permet l'adsorption et la précipitation du PO_4^{3-} au cours de la percolation des effluents à travers le système filtre imbriqués (Wakatsuki et al., 1993 ;Chen et al., 2008).

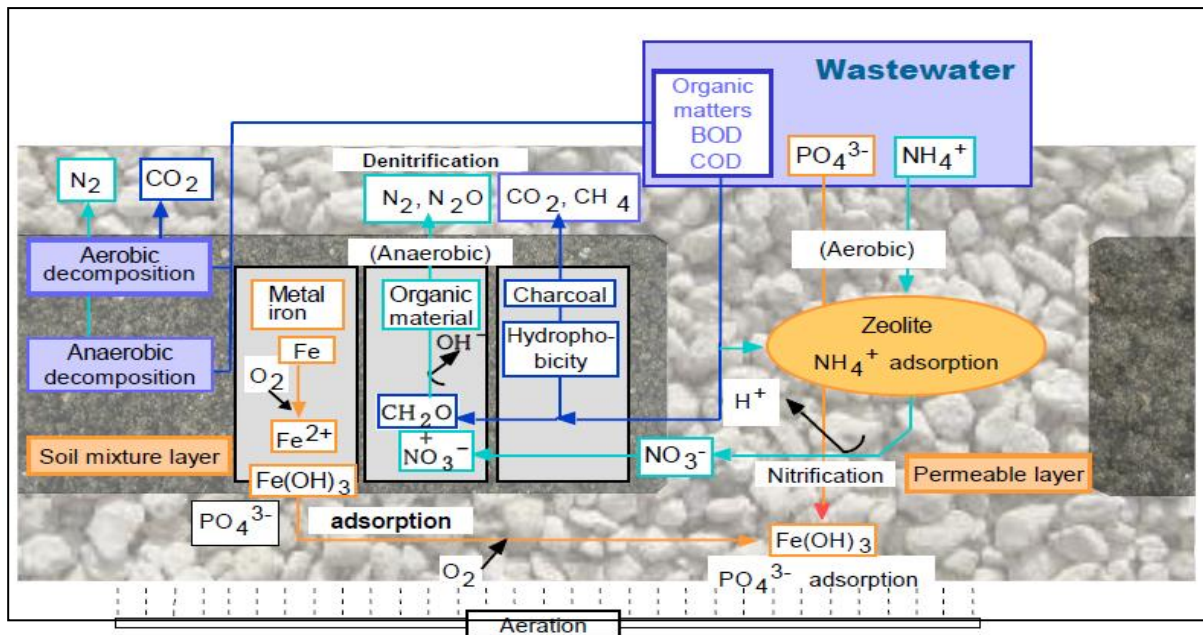


Figure 4 : Mécanisme de traitement des marges par filtre imbriqué. (KEC,2005)

4. Introduction des nouveaux matériaux dans le système "filtre imbriqué"

Le choix de ces matériaux est basé sur leurs disponibilités et leur faible coût, ainsi que leurs potentiels d'adsorption élevé et leurs pouvoirs tampon.

4-1 Grés siliceux à ciment calcaire

C'est une roche sédimentaire carbonatée, elle est constituée par des grains de quartz détritiques fins (environ à 50 %) répartis de façon homogène dans un ciment de calcite microcristalline. (Dercourt et al., 2003)

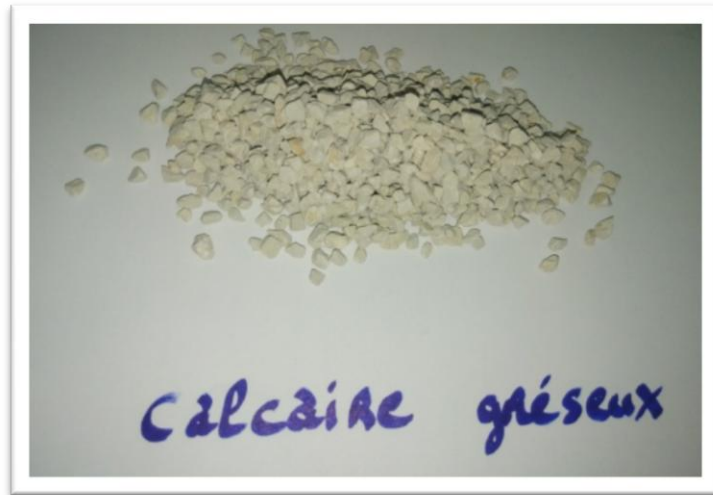


Figure 5 : Echantillon de grés siliceux ($3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$).

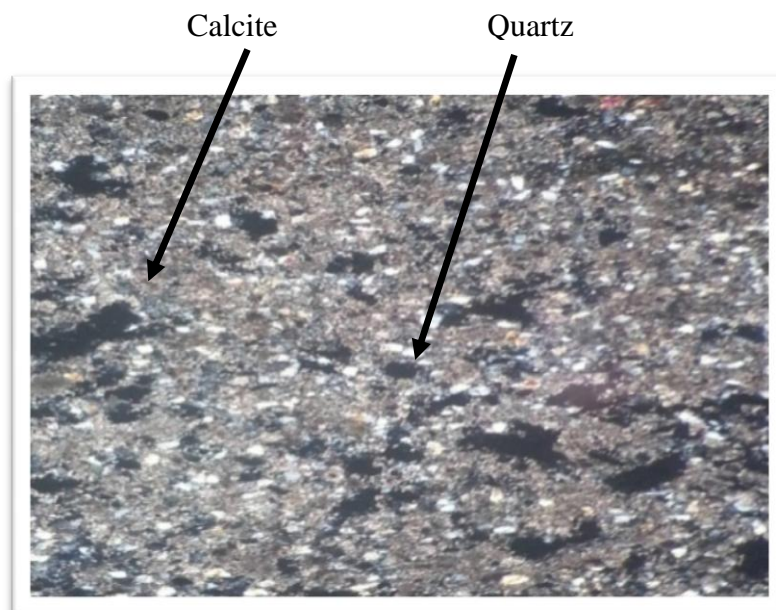


Figure 6 : lame du grés siliceux vue au microscope optique grossissement 40.

4-2 Pouzzolane

La pouzzolane est un matériau naturel d'origine volcanique, pyroclastique, meuble et peu dense, à structure alvéolaire, essentiellement composé de verre volcanique. Il entre dans la catégorie des granulats ou agglomérats légers (Rocher,1992).

- Caractéristiques techniques:

- ✓ Teneur en eau naturelle

Par rapport aux autres roches naturelles, la teneur en eau de la pouzzolane est élevée et peut varier de 8 à 13 % suivant l'état hygrométrique ambiant.

- ✓ Porosité

La pouzzolane peut varier de 30 à 60 % en volume suivant les granulométries. Contrairement aux agrégats lourds, ce sont les gros éléments qui possèdent le coefficient de porosité le plus important.

- ✓ Légèreté

La pouzzolane a une faible densité du fait de la proportion de vide.

- ✓ Capacité d'absorption d'eau

Les essais d'absorption d'eau à 24 heures montrent que la texture cellulaire et la porosité de la pouzzolane lui confèrent une grande capacité d'absorption qui peut varier de 20 à 30 % en poids du granulat sec.

- ✓ Résistance à la chaleur

La température de fusion de la pouzzolane est de 1140°C mais sa mauvaise conductibilité est telle qu'un élément de 0.150 m d'épaisseur exposé sur une face 8 heures à cette chaleur présente sur la face opposée une température d'environ 100°C seulement. La face exposée se vitrifie (Vernières, 2008).



Figure 7 : Echantillon de pouzzolane ($3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$).

4-3 Marbre

Le marbre est un calcaire métamorphisé. Quand il est pur, il est blanc, avec une texture cristalline et un grain fin à moyen. Il est facilement identifiable à sa faible dureté et à sa forte réaction à l'acide dilué (Rocher, 1992).

- Taille de grain : Moins de 0.01 à 2 mm
- Composant majeur : Calcite
- Composants accessoires : Dolomite, trémolite, diopside, serpentine, épidote.
- Origine : Métamorphisme (régional ou de contact) d'un calcaire.



Figure 8 : Echantillon de marbre ($3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$)

4-4 Charbon

Elément composant presque en totalité la substance du bois et obtenu presque pur au moyen d'une combustion lente que l'on arrête dès qu'on a chassé l'oxygène, l'hydrogène et presque toute l'eau ; le charbon obtenu ainsi est du carbone presque pur (Rocher, 1992).



Figure 9 : Echantillon de charbon ($3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$).

Chapitre III : Matériels et méthodes

Les margines objet d'étude sont issues d'une unité traditionnelle de trituration des olives, située à quelque kilomètres de la ville de Marrakech. Pour caractériser ces margines on a évalué les paramètres physiques : pH, CE et TDS avant et après les tests d'adsorption en batch. L'évaluation de ces paramètres permet de balayer une gamme importante de paramètres à contrôler : nature et tailles d'adsorbant, concentration des adsorbants, degré de dilution, ainsi d'avoir des informations valorisables dans un temps courts d'analyse

1. Paramètres physiques

1-1 L'acidité (pH)

Le pH est en relation avec la concentration des ions d'hydrogène présents dans l'effluent.

1-2 Conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique est le paramètre qui mesure l'aptitude de l'eau à conduire le courant électrique, elle est liée étroitement à la concentration des substances dissoutes et à leur nature.

1-3 TDS

Le total de matières solides dissoutes estime le résidu total qui reste après évaporation d'un effluent qui a été filtré afin d'enlever les matières solides en suspension de plus de 1 mm de grosseur.

Tous les paramètres physique étudiés sont mesurés à l'aide d'une Multisonde professionnelle pH/EC/OD/TDS..., HI 9829



Figure 10 : Multisonde professionnelle pH/EC/OD/TDS..., HI 9829.

2. Caractérisation des matériaux par XRF

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) permet la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative, c'est-à-dire de déterminer la nature et la quantité des atomes qui sont présents dans l'échantillon (Argyraki,A et al.;1997).

2-1Principe :

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique (Valérie Thirion-Merle,2014).



Figure 11 : Analyseur XRF portable.

3. Test d'adsorption en batch

3-1 Principe

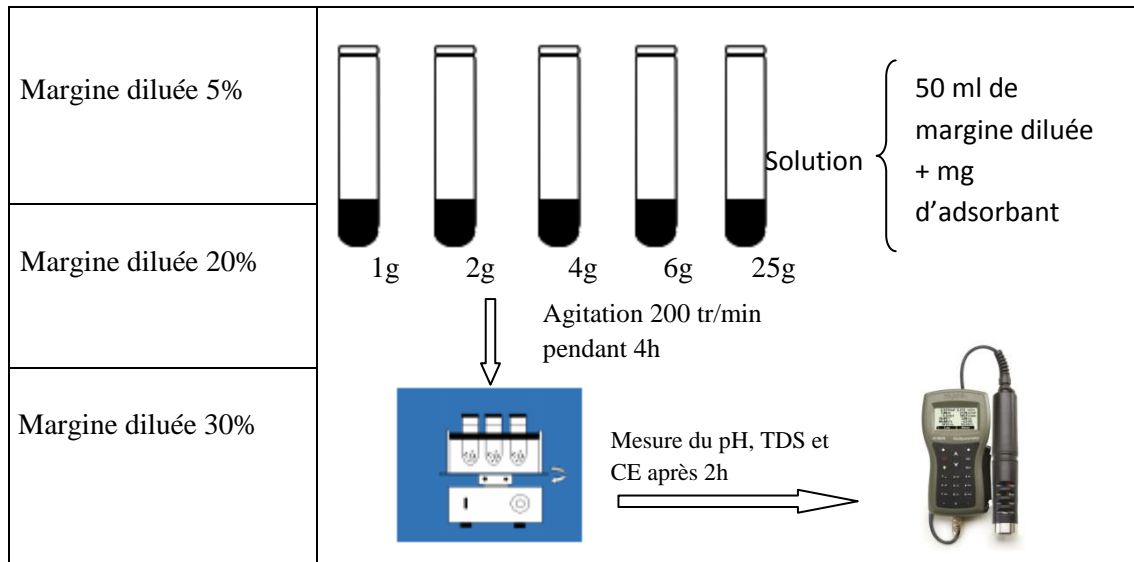
Il existe plusieurs techniques de suivi d'adsorption, la plus utilisée étant la technique en mode cuvé dite méthode en batch. C'est une méthode statique qui consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH, température...). L'ensemble [solution + adsorbant] est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé. Les méthodes batch sont très utilisées car elles sont simples, faciles à mettre en place, et rapides. De plus, elles permettent de faire varier un nombre important de paramètres (type de particule, granulométrie, masse de particule, concentration, force ionique...) tout en obtenant des résultats reproductibles et facilement interprétables (Crini, 2005).

3-2 Protocole expérimental

- Matériels :
 - Flacons (250 ml)
 - Matériaux : Grés siliceux, charbon, marbre et pouzzolane ($3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$)
 - Margines diluées (5%, 20%, 30%)
- Paramètres étudiés : Effet de la quantité du matériau
- Objectif : détermination de la quantité optimale du matériau pour adsorber les polluants.

Dans un volume de 50 ml, on met différentes quantités du matériau (granulat $3\text{mm} < \phi < 5\text{mm}$) (1%, 2%, 4%, 6%, 25%).

Après 4h, sous agitation et un certain temps de décantation on mesure le pH, la conductivité électrique et Le total de matières solides dissoutes.



On répète la manipulation 3 fois pour chaque quantité du matériau utilisé et pour chaque dilution c'est-à-dire 45 flacons.

4. Taux d'adsorption (El Asri, 2009)

Le taux d'adsorption a été calculé en se basant sur l'adsorption du TDS selon l'expression suivante :

$$\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Avec : C₀ : La concentration initiale du TDS.

C₁ : La concentration finale du TDS.

Chapitre IV: Résultats et discussions

Les différentes propriétés physiques des margines sont données dans les tableaux 2. Ces valeurs représentent la moyenne de trois déterminations. Les valeurs de la CE et de TDS sont soustraites de celles du témoin : L'eau distillée (avec un pH ajusté pour avoir le même pH des margines) plus les matériaux.

1. Caractérisation des matériaux par XRF

Tableau 1 : Teneur en éléments chimiques du grés siliceux, pouzzolane, Charbon et du marbre.

| Teneur (en % ou en ppm) | | | | |
|--------------------------------|-------------------|----------------------|---------------|----------------|
| Eléments chimiques | Pouzzolane | grés siliceux | Marbre | Charbon |
| LE | 78,42% | 81.19% | 76,62% | 87,52% |
| Cl | 11,13% | 13.20% | 11,71% | 9,53% |
| Fe | 6,67% | 6605 | 4891 | 2016 |
| Ca | 1,68% | 3.74% | 10,23% | 1,60% |
| Ti | 5868 | 686 | 432 | — |
| Si | 5423 | 5466 | 4477 | 4582 |
| Al | 3469 | 1957 | 1682 | 1877 |
| K | 1443 | 1684 | 1174 | 3075 |
| P | 1353 | 1282 | 976 | 1121 |
| Mn | 1283 | 272 | 157 | — |
| Sr | 656 | 99 | 90 | 132 |
| S | 544 | — | 390 | 489 |
| V | 344 | 94 | — | — |
| Zr | 187 | 94 | 12 | 16 |
| Zn | 125 | 25 | 44 | 38 |
| Cr | 104 | — | — | — |
| Ni | 71 | 24 | 29 | — |
| Cu | 42 | — | 26 | — |
| Th | 35 | 16 | — | 38 |
| Y | 25 | 9 | 8 | 7 |
| Rb | 14 | 17 | 6 | 7 |
| As | 6 | — | — | — |
| Cd | — | — | — | 24 |
| U | — | — | — | 13 |
| Pb | — | — | — | 15 |
| Ag | — | — | — | 29 |
| Cd | — | — | — | 24 |

Les différents matériaux sont caractérisés par une forte teneur en carbone, oxygène et hydrogène (LE) ainsi qu'en chlore et calcium (et le fer pour la pouzzolane) qui sont donnés en pourcentages. Les autres éléments chimiques sont en ppm. L'utilité du fer et d'aluminium réside en leurs pouvoirs de précipiter le phosphore présent dans les effluents. L'abondance du carbone rend les matériaux des bons tampons de pH.

2. Caractérisation des margines

Tableau 2 : Résultats du pH, de la CE, et du TDS des margines.

| Dilution | pH | CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | TDS (ppm) |
|----------------------|-----------|--|------------------|
| Margine (5%) | 5,38 | 3906 | 3476 |
| Margine (20%) | 5,23 | 7850 | 4890 |
| Margine (30%) | 4,72 | 9194 | 5345 |
| Brute | 4,68 | 11250 | 5761 |

Les margines utilisées sont caractérisées par un pH acide de l'ordre de 4,68, une conductivité électrique très élevée environ 11250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et une turbidité égale à 5761ppm.

On a effectué des analyses pour des différents pourcentages de dilution des margines qui varient entre 5 et 30% pour évaluer l'efficacité des matériaux pour des différentes charges et concentrations des constituants des effluents.

3. Résultats du test d'adsorption en Batch

3-1 L'acidité (pH)

Tableau3 : Résultats du pH après test d'adsorption par marbre.

| Qte (g) | pH (5%) | pH (20%) | pH (30%) |
|---------|---------|----------|----------|
| 0 | 5,38 | 5,23 | 4,72 |
| 1 | 6,07 | 5,45 | 5,14 |
| 2 | 6,15 | 5,61 | 5,51 |
| 4 | 6,27 | 5,64 | 5,55 |
| 6 | 6,34 | 5,97 | 5,73 |
| 25 | 6,39 | 6,41 | 6,07 |

Tableau4 : Résultats du pH après test d'adsorption par charbon.

| Qte (g) | pH (5%) | pH (20%) | pH (30%) |
|---------|---------|----------|----------|
| 0 | 5,38 | 5,23 | 4,72 |
| 1 | 5,69 | 5,39 | 5 |
| 2 | 6,04 | 5,73 | 5,2 |
| 4 | 6,25 | 5,69 | 5,36 |
| 6 | 6,4 | 6,1 | 5,42 |
| 25 | 7,25 | 6,77 | 5,84 |

Tableau5 : Résultats du pH après test d'adsorption par pouzzolane.

| Qte (g) | pH (5%) | pH (20%) | pH (30%) |
|---------|---------|----------|----------|
| 0 | 5,38 | 5,23 | 4,72 |
| 1 | 5,73 | 5,4 | 5,01 |
| 2 | 6,12 | 5,55 | 5,19 |
| 4 | 6,4 | 5,71 | 5,21 |
| 6 | 6,66 | 5,87 | 5,26 |
| 25 | 7,02 | 6,12 | 5,49 |

Tableau6: Résultats du pH après test d'adsorption par grès siliceux.

| Qte (g) | pH (5%) | pH (20%) | pH (30%) |
|---------|---------|----------|----------|
| 0 | 5,38 | 5,23 | 4,72 |
| 1 | 6,07 | 5,32 | 4,8 |
| 2 | 6,12 | 5,43 | 4,93 |
| 4 | 6,23 | 5,57 | 5,24 |
| 6 | 6,49 | 5,64 | 5,33 |
| 25 | 6,77 | 6,3 | 6,08 |

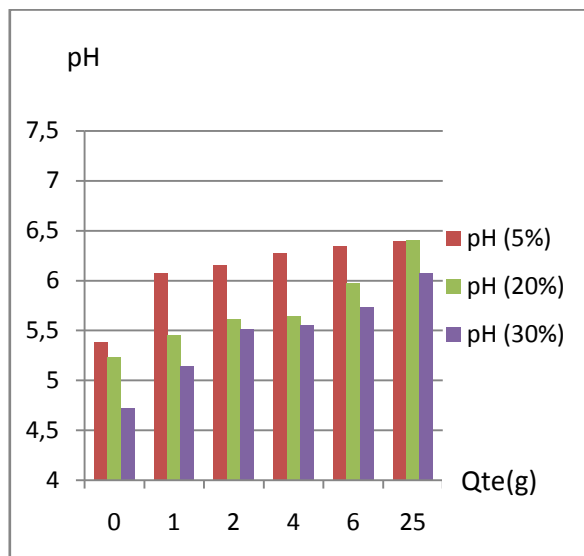


Figure 12 : Variation du pH des margines diluées en fonction de la quantité du marbre.

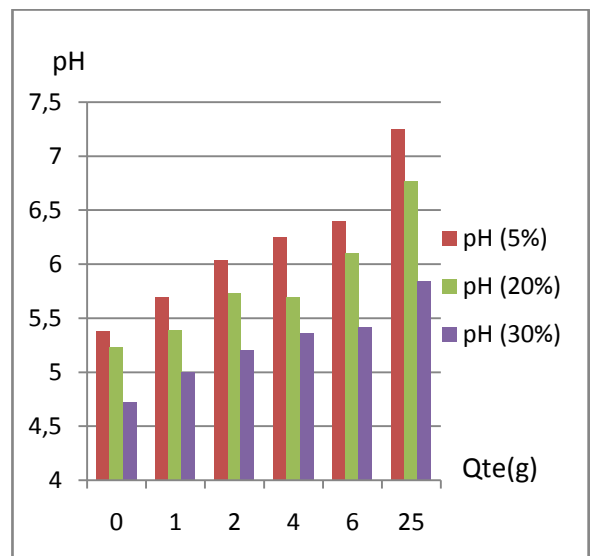


Figure13 : Variation du pH des margines diluées en fonction de la quantité du charbon.

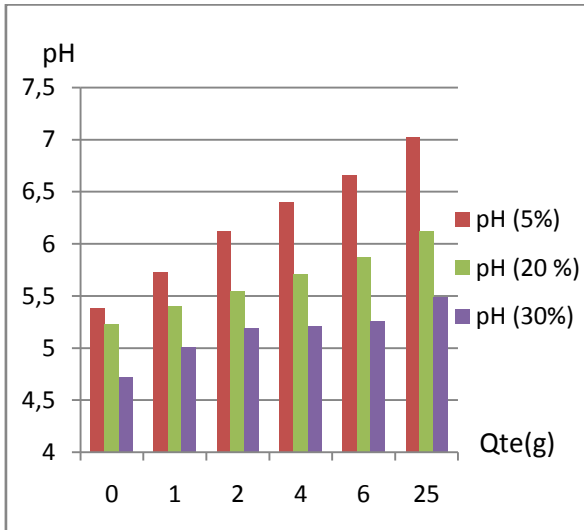


Figure14 : Variation du pH des margines diluées en fonction de la quantité de la pouzzolane.

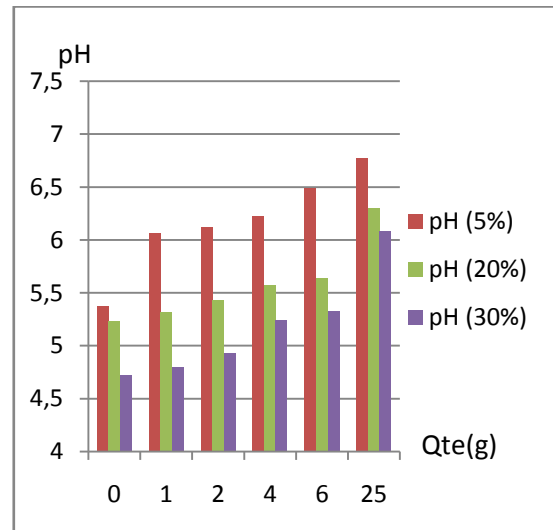


Figure15 : Variation du pH des margines diluées en fonction de la quantité du grés siliceux.

Le marbre permet d'augmenter le pH de 4,72 à 6,07 pour la dilution 30%, de 5,23 à 6,41 pour la dilution 20%, et de 5,38 à 6,39 pour la dilution 5% des margines.

Le charbon fait augmenter le pH des margines diluées, de 4,72 à 5,84 pour la dilution 30%, de 5,23 à 6,77 pour la dilution 20% et de 5,38 jusqu'à 7,25 pour la dilution 5%.

De même pour la pouzzolane qui a augmentée le pH des différentes dilutions des margines.

Le pH des margines diluées augmente de 4,72 à 6,08 pour la dilution 30%, de 5,23 à 6,3 pour la dilution 5% et de 5,38 à 6,77 pour la dilution 5%, après test d'adsorption en Batch par le **grés siliceux**.

Les différents matériaux permettent l'augmentation du pH des différentes margines diluées, plus la quantité de chaque matériau augmente plus le pH de la solution augmente. L'augmentation du pH résulte de l'adsorption des protons H⁺ par les matériaux utilisées ou bien de la dissolution des roches carbonatées.

Tableau 7 : Résultats du pH pour la dilution 30% et pour 25g de chaque matériau.

| Matériaux | Margine sans matériau | Pouzzolane | Charbon | grés siliceux | Marbre |
|-----------|-----------------------|------------|---------|---------------|--------|
| Ph | 4,72 | 5,49 | 5,84 | 6,08 | 6,07 |

D'après le tableau 7 on constate que le meilleur matériau qui a permis d'augmenter le pH des margines diluées 30% pour une quantité de 25g est le calcaire gréseux.

3-2 Conductivité électrique (CE)

Tableau 8 : Résultats de la CE après test d'adsorption par marbre.

| Qte(g) | CE μS/cm (5%) | CE μS/cm (20%) | CE μS/cm (30%) |
|-----------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 3906 | 7850 | 9194 |
| 1 | 2913,63 | 6842 | 8978 |
| 2 | 2650,66 | 6552,33 | 8840 |
| 4 | 2335,66 | 6066 | 8740 |
| 6 | 2046,66 | 5513,5 | 8458 |
| 25 | 1932,66 | 4181 | 6003 |

Tableau 9 : Résultats de la CE après test d'adsorption par charbon.

| Qte(g) | CE μS/cm (5%) | CE μS/cm (20%) | CE μS/cm (30%) |
|-----------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 3906 | 7850 | 9194 |
| 1 | 3137,66 | 7211 | 8709,5 |
| 2 | 2130,5 | 6098 | 8395 |
| 4 | 1781 | 5736 | 8106,33 |
| 6 | 1484,5 | 5535,66 | 7897,33 |
| 25 | 1082,17 | 4333 | 5397 |

Tableau 10 : Résultats de la CE après test d'adsorption par pouzzolane.

| Qte(g) | CE $\mu\text{S/cm}$ (5%) | CE $\mu\text{S/cm}$ (20%) | CE $\mu\text{S/cm}$ (30%) |
|--------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0 | 3906 | 7850 | 9194 |
| 1 | 2488,33 | 6155,96 | 9018,34 |
| 2 | 2256 | 6000 | 9010 |
| 4 | 1939,68 | 5129,9 | 8073,57 |
| 6 | 1765,33 | 4127,5 | 7676 |
| 25 | 1630,66 | 4020,2 | 6670,39 |

Tableau 11: Résultats de la CE après test d'adsorption par grés siliceux.

| Qte(g) | CE $\mu\text{S/cm}$ (5%) | CE $\mu\text{S/cm}$ (20%) | CE $\mu\text{S/cm}$ (30%) |
|--------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0 | 3906 | 7850 | 9194 |
| 1 | 3766,77 | 7435,001 | 9089,56 |
| 2 | 3613,1 | 7079 | 9057,33 |
| 4 | 3109 | 6612,17 | 8647 |
| 6 | 2877,45 | 6134,66 | 8000,67 |
| 25 | 1967 | 5333 | 7041,66 |

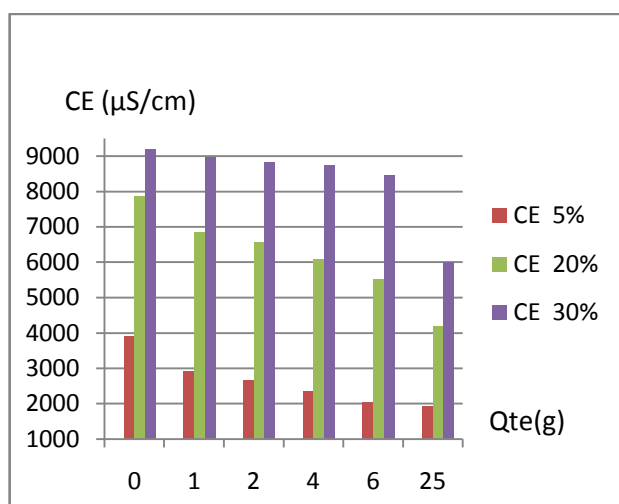


Figure 16 : Variation de la CE des margines diluées en fonction de la quantité du marbre.

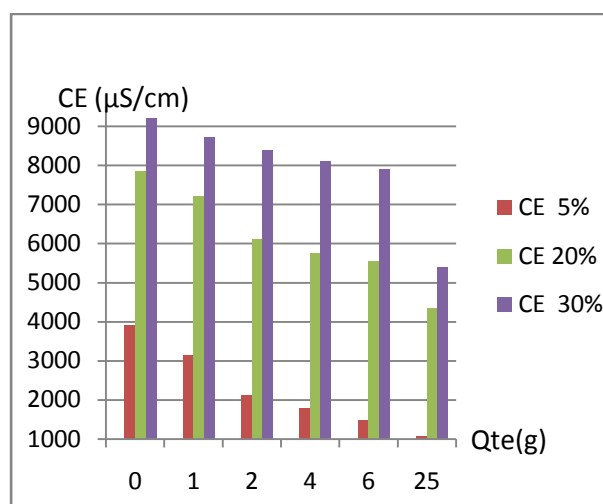


Figure 17 : Variation de la CE des margines diluées en fonction de la quantité du charbon.

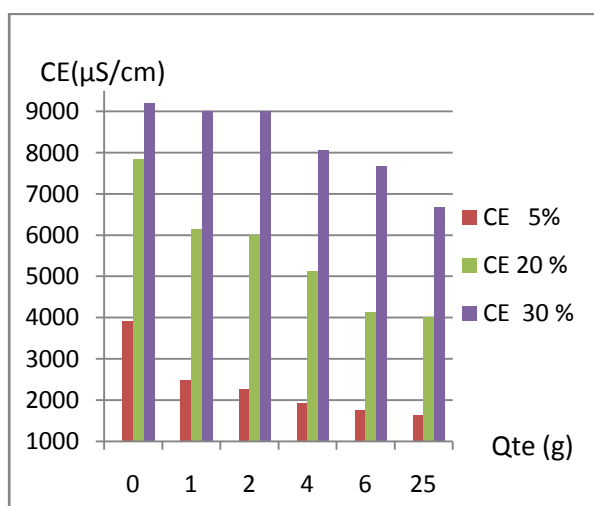


Figure 18 : Variation de la CE des margines diluées en fonction de la pouzzolane.

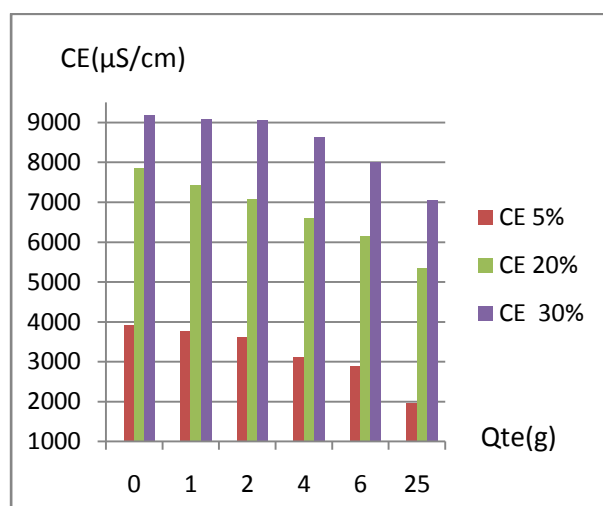


Figure 19 : Variation de la CE des margines diluées en fonction de la quantité du grés siliceux.

La conductivité électrique des margines diminue avec l'augmentation de la quantité des matériaux utilisés.

Le marbre permet de diminuer la conductivité électrique des margines diluées, de 3906 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour 0g de marbre à 1932,66 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour 25g de marbre /50 ml de margine pour la dilution 5%, de 7850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 4181 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la dilution 20% et de 9194 $\mu\text{S}/\text{cm}$ jusqu'à 6003 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la dilution 30%.

De même pour le charbon, il diminue la conductivité électrique des margines de 3906 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 1082,17 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la dilution 5%, de 7850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 4333 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la dilution 20% et de 9194 $\mu\text{S}/\text{cm}$ jusqu'à 5397 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la dilution 30%.

La pouzzolane fait diminuer la conductivité électrique des margines jusqu'à 1630,66 $\mu\text{S}/\text{cm}$ qui était de l'ordre de 3906 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la dilution 5% avant le test d'adsorption, ainsi de 7850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 4020,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les margines diluées 20% et de 9194 à 6670,39 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la dilution 30%.

Le **grés siliceux** permet de diminuer la conductivité électrique des margines de 3906 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 1967 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la dilution 5%, de 7850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 5333 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la dilution 20% et de 9194 $\mu\text{S}/\text{cm}$ jusqu'à 7041,66 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Les différents matériaux assurent la diminution de la conductivité électrique qui est due à l'adsorption des ions contenues dans les margines sur la surface des matériaux utilisés.

Tableau 12 : Résultats de la CE pour la dilution 30% et pour 25g de chaque matériau.

| Matériaux | Margine sans matériau | Pouzzolane | Charbon | grés siliceux | Marbre |
|--------------------------------|-----------------------|------------|---------|---------------|--------|
| CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 9194 | 6670,39 | 5397 | 7041,66 | 6003 |

Les matériaux utilisés : charbon, grés siliceux, pouzzolane et marbre permettent la diminution de la CE mais le meilleur adsorbant est le charbon d'après le tablea u 13.

3-3TDS

Tableau 13 : Résultats du TDS après test d'adsorption par marbre.

| Qte(g) | TDS ppm (5%) | TDS ppm (20%) | TDS ppm (30%) |
|--------|--------------|---------------|---------------|
| 0 | 3476 | 4890 | 5345 |
| 1 | 3398,76 | 4708,33 | 5332 |
| 2 | 2983,33 | 4309,66 | 5165 |
| 4 | 2487,66 | 4099,5 | 4836 |
| 6 | 1949 | 3994 | 4746,66 |
| 25 | 1597,33 | 3051,53 | 3865,33 |

Tableau 14 : Résultats du TDS après test d'adsorption par charbon.

| Qte(g) | TDS ppm (5%) | TDS ppm (20%) | TDS ppm (30%) |
|--------|--------------|---------------|---------------|
| 0 | 3476 | 4890 | 5345 |
| 1 | 3294 | 4570,5 | 5193,66 |
| 2 | 3200,66 | 4197,23 | 5126,33 |
| 4 | 3000,5 | 4000,49 | 5003,46 |
| 6 | 2742,5 | 3863,5 | 4779 |
| 25 | 1096,86 | 2851,5 | 3842 |

Tableau 15 : Résultats du TDS après test d'adsorption par pouzzolane.

| Qte(g) | TDS ppm (5%) | TDS ppm (20%) | TDS ppm (30%) |
|--------|--------------|---------------|---------------|
| 0 | 3476 | 4890 | 5345 |
| 1 | 3169,66 | 4600,31 | 5234,5 |
| 2 | 3001,69 | 4293 | 5112,87 |
| 4 | 2907,11 | 4141 | 4903,33 |
| 6 | 2735,33 | 3914,66 | 4601,75 |
| 25 | 1691,66 | 2144,5 | 3327,33 |

Tableau 16: Résultats du TDS après test d'adsorption par grès siliceux.

| Qte(g) | TDS Ppm (5%) | TDS ppm (20%) | TDS ppm (30%) |
|--------|--------------|---------------|---------------|
| 0 | 3476 | 4890 | 5345 |
| 1 | 3122,06 | 4601 | 4917 |
| 2 | 2984 | 4443,62 | 3694,107 |
| 4 | 2876,45 | 4045,75 | 3405,89 |
| 6 | 2417,8 | 3601 | 3000 |
| 25 | 1897,14 | 2809,14 | 1217,66 |

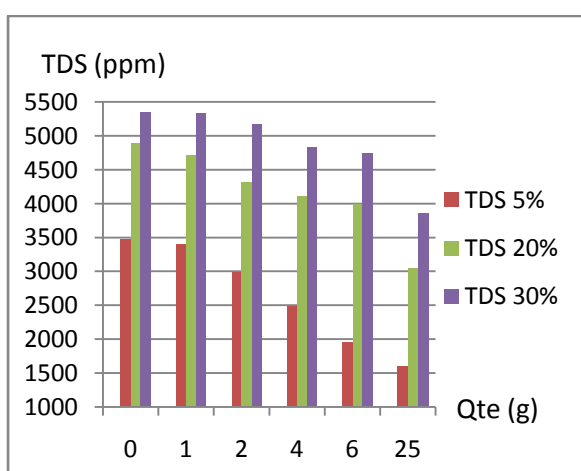


Figure 20 : Variation du TDS des margine en fonction de la quantité du marbre.

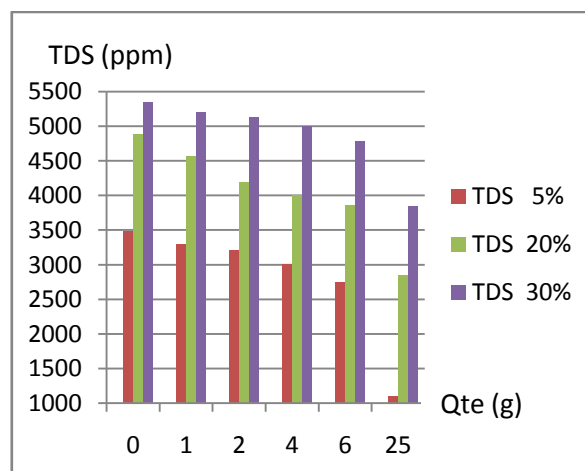


Figure 21 : Variation du TDS des margines en fonction de la quantité du charbon.

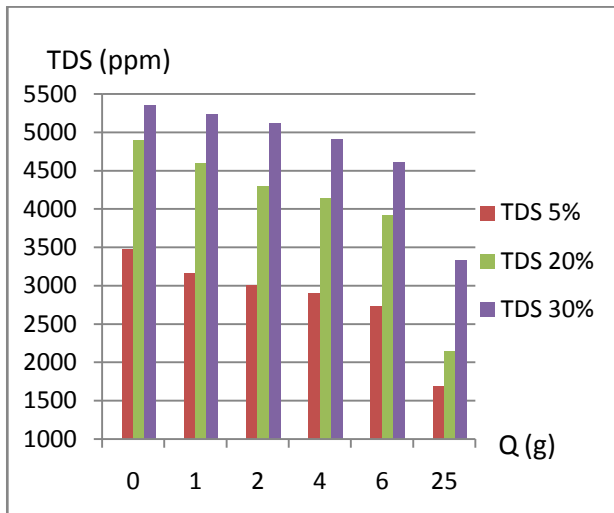


Figure 22 : Variation du TDS des margines diluées en fonction de la quantité de la pouzzolane.

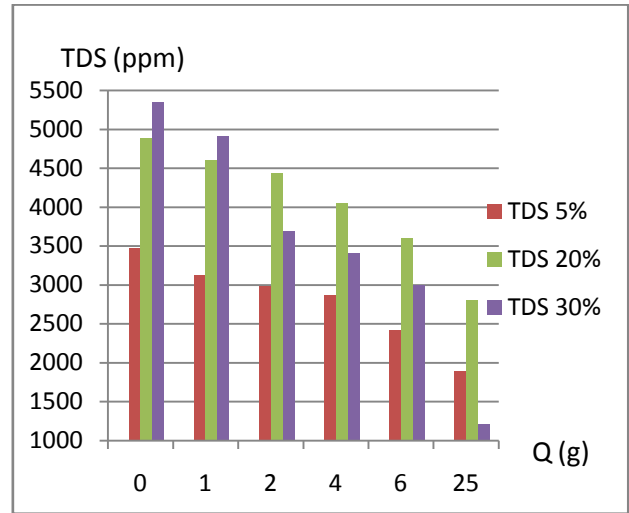


Figure 23 : Variation du TDS des margines diluées en fonction de la quantité du grés siliceux.

Le TDS est inversement proportionnelle à la quantité des matériaux utilisés, plus cette dernière augmente plus la turbidité diminue.

Le marbre permet de diminuer le TDS des margines diluées après test d'adsorption par 25g de marbre de 3476 ppm (0g de marbre) à 1597,33 ppm (25 g de marbre) pour la dilution 5%, de 4890 ppm à 3051,53 ppm pour la dilution 20% et de 5345 ppm à 3856,33 ppm pour la dilution 30%.

Le charbon fait diminuer le TDS des margines de 3476 ppm à 1597,33 ppm pour la dilution 5%, de 4890 ppm à 1096,86 ppm, de 4890 ppm à 2851,5 ppm pour la dilution 20% et de 5345 ppm à 3842 ppm pour les margines diluées 30%.

La pouzzolane réduit le TDS des margines diluées 5% de 3476 ppm à 1691,66 ppm, de 4890 ppm à 2144,5 ppm pour la dilution 20 %, et de 5345 ppm jusqu'à 3327,33 ppm pour la dilution 30%.

Le **grés siliceux** fait diminuer le TDS des margines de 3476 ppm à 1897,84 ppm pour la dilution 5%, de 4890 ppm à 2809,14ppm pour la dilution 20% et de 5345 ppm à 1217,66 ppm pour les margines diluées 30%. La diminution du TDS est très importante pour la dilution 30% par rapport aux deux autres dilutions (5% et 20%), puisqu'il est fortement soluble dans des pH acide cette solubilité permettent d'avoir une surface spécifique importante assurant l'adsorption des éléments polluants contenus dans les margines.

Tous les matériaux utilisés permettent de réduire le total des solides dissouts dans les margines diluées, cette diminution résulte de l'adsorption des substances organiques ou inorganiques sur la surface des adsorbants utilisés : marbre, charbon, pouzzolane et le calcaire gréseux.

Tableau 17 : Résultats du TDS pour la dilution 30% et pour 25g de chaque matériau

| Matériaux | Margine sans matériau | Marbre | Charbon | Pouzzolane | Grés siliceux |
|-----------|-----------------------|---------|---------|------------|---------------|
| TDS (ppm) | 5345 | 3865,33 | 3842 | 3327 | 1217,66 |

Le meilleur matériau parmi les quatre autres qui 30 % et pour 25g de chaque matériau.

4. Taux d'adsorption

Tableau 18 : Résultats du taux d'adsorption pour les margines diluées 30% et pour 25g de chaque matériau

| Matériaux | Marbre | Charbon | Pouzzolane | Grés siliceux |
|-------------------|--------|---------|------------|---------------|
| Taux d'adsorption | 27,86 | 46,82 | 37,75 | 77,22 |

D'après le tableau 18 on constate que le meilleur adsorbant est le **grés siliceux** puisqu'il a assuré l'élimination de plus de 70% du TDS

5. Conclusion

Les différents matériaux utilisés : marbre, charbon, grés siliceux, et pouzzolane assurent l'augmentation du pH, la diminution de la conductivité électrique et du total des solides dissouts de toutes les dilutions utilisées des margines (5%, 20% et 30%), puisqu'ils ont presque la même composition. Cette amélioration de la qualité des margines est due à la fixation des protons, des ions et des substances organiques ou minérales sur la surface spécifique des grains. D'après le calcul du taux d'adsorption on constate que le meilleur adsorbant est le calcaire gréseux car il se dissocie facilement cette dissociation permet d'avoir une surface spécifique importante ce qui facilite la fixation du maximum de polluants.

La performance des roches carbonatées comme le grés siliceux dans l'adsorption des éléments polluants contenus dans les margines, est confirmée par des travaux ultérieurs à savoir celui de Achak (2010), qui montre que la chaux comme roche carbonatée est un matériau naturel de grand potentiel d'adsorption pour les élément polluant se trouvant dans les margine

Conclusion générale

Notre travail a été réparti sur deux aspects; d'une part la caractérisation des matériaux utilisés pour le test d'adsorption par fluorescence rayon x et d'autre part la caractérisation physico-chimique des margines, avant et après test d'adsorption par chaque matériaux: charbon, margine, calcaire gréseux et pouzzolane.

L'utilisation des différents matériaux dans le test d'adsorption pour le traitement des margines a donné de bonnes performances en termes de diminution de la conductivité électrique, du total de la matière solide dissoute ainsi que la neutralisation du pH.

Pour chaque 25g des matériaux utilisés marbre, pouzzolane calcaire gréseux et charbon on a obtenu respectivement un taux d'adsorption du TDS égal à 27,86%, 37,75%, 77,22% et 46,82%, pour les margines diluées 30%.

En se basant sur les résultats obtenus lors de cette étude, nous pouvons conclure que les quatre matériaux assurent la dépollution des margines, mais le grés siliceux reste le plus efficace, puisqu'il est très performant dans la diminution de la conductivité électrique et le total des solides dissout ainsi la neutralisation du pH des margines.

Perspectifs :

- Optimisation d'introduction du grés siliceux dans les performances du système MSL, (% dans les couches, nombres des couches modifiés).
- Tester la capacité du calcaire gréseux pour traiter d'autres effluents avec le système MSL.
- Chercher d'autres nouveaux matériaux naturels pour améliorer les performances microbiologiques du système MSL.

Références bibliographiques

- Argyraki, A.; Ramsey, M. H.; Potts, P. J. (1997) Evaluation of portable x-ray fluorescence instrumentation for in situ measurements of lead on contaminated land. *Analyst* 122: 743–749.)
- Beccari, M., Majone, M., Riccardi, C., Savarese, F., Torrisi, L. (1999). Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pre-treatment on anaerobic treatability. *Wat. Sci. Tech.*, 40, 347-355.
- Caputo, A. C., Scacchia, F., and Pelagagge, P. M. (2003). Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions, *Applied Thermal Engineering* 23:197.
- Chen X, Luo An C, Sato K, Wakatsuki T and Masunaga T., 2008. An introduction of a multi-soil-layering system: a novel green technology for wastewater treatment in rural areas. *Water and Environment Journal*. Print ISSN 1747-6585.
- Chen X, Sato K, Wakatsuki T, Masunaga T 2007 a: Effect of aeration and material composition in soil mixture block on the removal of colored substances and chemical oxygen demand in livestock wastewater using multi-soil-layering systems. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 53, 509-516.
- COI. (1990). Amélioration de la qualité de l'huile d'olive. Conseil Oléicole International-Madrid.
- Cooney D.O., 1999. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Ed.: CRC Press Boca Raton, USA
- Crini G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 30, 38-70.
- Dercourt, J., Paquet, J., *Géologie, objets et méthodes*, Dunod, Paris, 2003
- Edeline, F. (1992). L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. Editions Cebedoc, Liège.
- Fadil K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaid A., Borja R. - Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 51, 2003, 37-41.
- FAO (2003). Graines, noix et amandes oléagineuses. *FAO Bull. Stat.*, 4, 75 p.
- Fiestas Ros de Ursinos J.A. (1981) Différentes utilisations des margines. Actes du Séminaire International sur la valorisation des sous produits de l'olivier. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO). 93-110. Tunisie.

- Fiestas Ros de Ursinos J.A. (1981) Différentes utilisations des margines. Actes du Séminaire Internatinal sur la valorisation des sous produits de l'olivier. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO). 93-110. Tunisie.
- Fiestas Ros de Ursinos J.A. (1981) Différentes utilisations des margines. Actes du Séminaire Internatinal sur la valorisation des sous produits de l'olivier. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO). 93-110. Tunisie.
- Fiestas Ros de Ursinos, J.A., Borja R. (1992) Use and traetement of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*, 2, 101-106.
- Fiestas Ros de Ursinos, J.A., Borja R. (1992) Use and traetement of olive mill wastewater : Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*, 2, 101-106.
- Georgiou, D., Aivazidas, A., Hatiras, J., Gimouhopoulos, K. (2003). Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Wat. Res.*, 37, 2248-2250.
- Hanafi, F.; Assobhei, O.; Mountadar, M. (2009) .Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*174, 807-812.
- Iboukhoulef H, (2014) : Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fento-like (H₂O₂/Cu), Thèse de doctorat. Faculte des Sciences departement de chimie (Algerie),139p.
- Jaouani, A., Vanthournhout, M., Penninckx, M.J. (2005). Olive oil mill wastewater purification by combination of coagulation-flocculation and biological treatments. *Environ. Techn.*, 26, 633-641.
- Khoufi, S.; Aloui, F.; Sayadi, S (2006). Extraction of antioxidants from olive mill wastewater and electro-coagulation of exhausted fraction to reduce its toxicity on anaerobic digestion. *J. Hazard. Mater.*, 151, 531-539.
- Koufi, S., Aloui, F., Sayadi, S. (2002). Anaerobic digestion of olive mill wastewater after Ca(OH)₂ pre-treatment and reuse adapted. *Proceeding of International Conference on wastewater treatment and reuse adapted to Mediterranean area (WATRAMA)*, 85-89.
- Levis-Menzi R., Gaviozzi A., Riffaldi R., falzi L. (1992) L'épandage au champs des margines : effet sur les propriétés du sol. *Olivae*, 40, 20-25.
- Li Ying-Hua, Li Hai-Bo, Sun Tie-Heng, Wang Xin., (2011). Effects of hydraulic loading rate on pollutants removal by a deep subsurface wastewater infiltration system. *Ecological Engineering* ;1425-1429.
- Martinez-Garcia G, Bachmann R.T, Williams C.J, Burgoyne A et Edyvean R.G.J. (2009).Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *Intern ational Biodeterioration & Biodegradation*. 58, 231–238.

- Massey V, Maeda-Yorita. (1992) On the reaction mechanism of phenol hydroxylase. new information obtained by correlation of fluorescence and absorbance stopped flow studies. *The journal of Biological chemistry*, 268, 4139-4144.
- Masunaga T, Sato K, Zennami T, Fujii S, Wakatsuki T (2003): Direct treatment of polluted river water by the multi-soil-layering method. *J Water Environ Technol.*, 1, 97-104.
- Mekki A., A.Dhouib et S. Sayadi (2007).Polyphénols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters, *J. Environ. Manage.*, 134-140
- Mekki A., A.Dhouib et S. Sayadi (2007).Polyphénols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters, *J. Environ. Manage.*, 134-140.
- Miller, T.W., O’Keeffe, D.H. (1983). Fate of phenols in water-uptake and metabolism by the water hyacinth. Monsanto Environmental Health. Meeting September, St Louis, Mo., U.S.A.
- Moktar et al, (1991).Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive.
- Navarro D., Lesage-Meessen. L., Maunier S., Sigoillot J-C., Lorquin, J., Delattre M.,Simon J-L. et Labat M. Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. *Food Chemistry*, 75, 2001, 501-507.).
- Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., 2000. Chemistry and Physics of Carbon.MarcelDekker,Ed.,New York, USA, Chapitre 27, p. 227-405.
- Rocher Ph .1992-Mémonto roches et minéraux industriels. Ponces et pouzzolanes. Rapport BRGM R 36447, 45p.
- Salvemini F. (1985) Composizione chimica e valutazione biologica di un mangime ottenuto essicando tercamente le acque di vegetazione delle olive. *Riv. Delle Sostanze Grasse*, 112, 559-564...
- Valérie Thirion-Merle. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, 2014, Collection Sciences Archéologiques, 9782813001634.
- Vernières R.2008-La pouzzolane, Roche à tout faire Mines et carrière, revue de la Sim, septembre 2008, 5 p.
- Wakatsuki T, Esumi H, and Omura S., (1993). High performance and N & P removable on-site domestic waste water treatment system by Multi-Soil-Layering method. *Wurer Sci. Tech.*, 27, 3 1-40.

- Yahiaoui O, Lounici H, Abdi N, Drouiche N, Ghaffour N, Pauss N, Mameri N, (2011).Treatment of olive mill waste water by the combinat ion of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes. *Chemical Engine ering and Processing* ,37-41.
- Yi-Dong G, De-Fu X, Xin C, An-Cheng L, Hua F, Yu-Zhi S(2013): Flow patterns of multi-soil-layering systems. *Deswater.*, doi: 10.1080/19443994.2013.801791.
- Zenjari, B., Nejmeddine, A. (2001). Impact of spreading olive mill waste waters on soil characteristics: Laboratory experiments. *Agronomie*, 21, 749-755.