

UNIVERSITÉ ABDELMALEK ESSAÂDI
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES
TANGER

UFR : Techniques physico-chimiques de Dépollution et Environnement

THÈSE

Présentée

Pour l'obtention du

DOCTORAT EN SCIENCES

Par :

Hakima M'GHAFRI

Discipline : Science de l'environnement

Spécialité : Chimie de l'environnement

**Étude de dépollution des rejets liquides des huileries dans le
bassin versant du Barrage Oued Elmakhazine : Diagnostic
environnemental et adsorption des composés polyphénoliques
sur les minéraux argileux**

Soutenue le 29 Décembre 2012 devant le Jury

Khalid Draoui	Professeur à la faculté des Sciences de Tétouan	Président
Said Sebti	Professeur à la FS de BenM'sik CASABLANCA	Rapporteur
Abdelhak Kherbeche	Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie Fès	Rapporteur
Mohammed Saidi	Professeur à la FST TANGER	Rapporteur
Mohammed Saadallah	Chef de la Division ECPE Laboratoire de L'ONEE	Examineur
Mohammed Khaddor	Professeur à la FST TANGER	Examineur
Abdelhamid Ouassini	Professeur à la FST TANGER	Directeur de thèse

Remerciements

C'est arrivé au sommet d'une montagne qu'on peut apprécier le chemin parcouru et les efforts consentis. Cette thèse a été ma montagne et contrairement à ces grandes traversées solitaires, son ascension a été parsemée de rencontres, comme autant de guides. Le moment est venu pour moi de rendre hommage à tous ces précieux soutiens.

Mes premiers remerciements iront tout naturellement à mon directeur de thèse, Professeur Ouassini Abdelhamid. Sa confiance et ses conseils m'ont permis de progresser sans cesse durant ces années de travail. En effet, c'est grâce à lui que j'ai pu aboutir à terme de cette thèse.

Je remercie vivement les professeurs : Sebti Khalid de la faculté des sciences de Ben M'sik à Casablanca, Kherbech Abdelhak de l'école supérieur de technologie Fès, Saidi Mohammed de la faculté des sciences de Tanger, Draoui Khalid de la faculté des sciences de Tétouan, Khaddor Mohammed et Docteur Saadallah de l'ONEE Rabat, vous m'avez fait grand honneur en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également Madame Fdil Fatiha responsable qualité à l'agence du bassin hydraulique du Loukkos et Madame Haiti Hakima directrice du bureau d'études EAU GLOBE d'avoir accepté que je fasse partie de leur équipe pour la réalisation du diagnostic environnemental des huileries dans le bassin versant barrage Oued Elmakhazine.

Je remercie profondément Pr Maatouk Mustafa du département de géologie à la FST tanger, pour sa disponibilité et son aide efficace, en particulier, dans le traitement des données par SIG.

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance à Professeur Draoui Khalid de la faculté des sciences de Tétouan pour son aide et ses explications précieuses concernant les argiles, sachant répondre à toutes mes interrogations.

Enfin sur le plan personnel, je veux rendre hommage ma famille, ma mère, mon frère Hassan, ma sœur Nadia, mon frère Mohammed, mon oncle Lahcen et mes enfants Safae, Haitham et Anas. Toutes ces personnes ont été mes soutiens de la première heure. Vous n'avez jamais cessé d'être ma source de motivation aussi cette thèse vous est dédiée.

Je n'oublierai surtout pas mon mari Mostafa qui m'accompagnait pendant la période des investigations sur le terrain à chefchaouen et Ouazzane, sans lui je n'aurais pas pu accomplir cette partie du travail, il m'a toujours remonté le moral pendant les moments de désespoir, je lui dis grand merci.

Il me reste à remercier mes amies : Soumaya Khannous dont le parcours était presque identique au mien, Asmae Elkadi et Asmae Fkih Lanjri, elles m'ont toujours procuré le matériel dont j'avais besoin, je leur souhaite bonne chance dans leur parcours professionnel et académique.

*A feu mon père, il aurait tant aimé
voir ce jour, que Dieu bénisse son
âme.*

Le bassin versant du barrage Oued Elmakhazine connaît une forte activité oléicole qui se traduit par la trituration de l'huile d'olive. Les produits liquides résiduels (margines) qu'engendre ce processus ont un impact négatif sur l'environnement et sur les ressources en eau tout particulièrement. Dans ce travail nous avons proposé d'étudier dans une première partie l'impact de ces rejets sur les ressources hydriques de la région en dressant un état des lieux via le diagnostic environnemental. Dans une seconde partie nous avons proposé d'étudier l'adsorption des composés phénoliques sur les minéraux argileux comme solution de traitement des margines.

Le diagnostic environnemental nous a permis de constituer une base de données dont le traitement par un système d'information géographique a aboutit à la création de cartes thématiques. L'inventaire de neuf cent cinquante quatre huileries montre qu'elles sont constituées principalement d'unités traditionnelles représentant un pourcentage de 98,4%. Elles génèrent un volume de marge atteignant 42% du volume total de margines rejeté dans tout le bassin versant. Le nombre des unités modernes et semi-modernes représente respectivement les pourcentages suivants : 0,63% et 1,05%. Les volumes de margines rejetés par ces unités représentent respectivement 53% et 5%. Le milieu récepteur le plus touché par cette pollution est l'ensemble des Oueds, principalement l'Oued Zendoula et l'Oued Zaz. Ces derniers reçoivent respectivement 60% et 30% de la DCO générée dans le bassin versant, ceci en raison de leur proximité de la totalité des huileries et surtout les unités modernes.

L'étude de l'adsorption a confirmé l'efficacité des minéraux argileux dans l'élimination des composés phénoliques contenus dans les margines, notamment l'acide caféique et l'acide tannique. Nous avons montré que la fixation des ces composés est sélective et dépend de leur solubilité. Les résultats de nos travaux ont montré que la Bentonite modifiée par des cations organiques possède une grande affinité vis-à-vis des polyphénols peu solubles dans l'eau et la Bentonite naturelle adsorbe mieux les polyphénols hydrosolubles. Les études concernant l'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption est affectée par le pH, par la dose de l'adsorbant, par la concentration initiale en polyphénols et par la température. Le pH optimal déterminé est le même pour tous les composés phénoliques étudiés, il se situe autour de 4,5. De même, la capacité d'adsorption maximale de la Bentonite modifiée est dix fois supérieure à celle de la Bentonite brute et de la Kaolinite-Illite.

Mots clés : diagnostic environnemental, polyphénols, acide caféique, acide tannique, Montmorillonite, adsorption.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. Le diagnostic environnemental	5
I.1. Définition de Le diagnostic environnemental	
I.2. Les audits de site	
I.2.1. Le pré - diagnostic ou diagnostic de conformité	
I.2.2. Le diagnostic détaillé ou de responsabilité	6
I.2.3. Les audits de filière et de produit	
I.3. Notions utiles pour la réalisation de l'audit	
I.3.1. Principe d'existence d'un risque	
I.3.2. Source de pollution	
I.3.3. Milieux de transfert.....	7
I.3.4. Cible	
I.3.5. Impact	
II. L'industrie oléicole dans le bassin versant du Loukkos	
II.1. Caractérisation de la zone d'étude	
II.1.1 Monographie du bassin versant de Loukkos	
II.1.2. Présentation du bassin versant du barrage Oued Elmakhazine.....	8
II.1.3. Situation administrative du site.....	9
II.2. Les activités pratiquées sur la zone d'étude	
II.2.1. L'extraction de l'huile d'olive	
II.2.1.a - Système discontinu par presse.....	11
II.2.1.b- Système continu.....	13
II.2.2. Les activités secondaires.....	14
II.2.3. Recensement des produits et déchets susceptibles d'être rencontrés sur le site	
II.2.3.a- Les produits de l'industrie oléicole.....	16
II.2.3.b- Les sous-produits de l'industrie oléicole	
II.2.4. Les pratiques environnementales dans la zone d'étude.....	17
II.3. L'impact des margines sur l'environnement	
II.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	18
II.3.1.a- Composition minérale.....	19
II.3.1.b- Composition organique	
II.3.1.c- Les composés phénoliques	
II.3.2. Caractéristiques microbiologiques.....	21
II.3.3. Impact sur le milieu naturel.....	22
II.3.4. Identification des milieux et cibles susceptibles d'être atteints	
II.3.5. Le constat visuel d'un impact	23
II.4. Les méthodes de traitement des margines.....	24
II.4.1. Les procédés physiques	
II.4.1.1. Evaporation	
II.4.1.1.a. Les bassins d'évaporation naturelle	
II.4.1.1.b. Evaporation forcée.....	25
II.4.1.1.c. Evaporation thermique.....	26
II.4.1.2. Techniques membranaires	

II.4.2. Les procédés chimiques.....	27
II.4.2.1. Coagulation et floculation	
II.4.2.2. Adsorption	
II.4.2.2.a. Le charbon actif	
II.4.2.2. b. Les minéraux.....	28
II.4.2.2.c. Les polymères	
II.4.2.2.d. Les biosorbants	
II.4.2.3. Oxydation avancée.....	29
II.4.2.3.a. Electrolyse.....	30
II.4.3. Les procédés biologiques.....	31
II.4.3.1. Traitement aérobie	
II.4.3.2. Traitement anaérobie.....	32
II.5. Valorisation des margines... ..	33
II.5.1. Production de bio-fertilisants	
II.5.2. Production du compost.....	34
II.5.3. Production des additifs alimentaires	
II.5.4. Production des antioxydants pour conservation alimentaire.....	35
II.6. L'aspect réglementaire	
II.6.1. La réglementation en vigueur de protection de l'environnement au Maroc	
II.6.2. Les normes de qualité de l'eau.....	36
III. Les argiles.....	38
III.1. Généralités sur les argiles	
III.2. La bentonite	
III.3. Classification des minéraux argileux	
III.3.1. La structure cristalline	
III.3.2. Critères de classification des argiles.....	40
III.3.3. La montmorillonite.....	41
III.3.4. Microstructure des minéraux argileux	
III.3.4.1. Le feuillet élémentaire	
III.3.4.2. Le feuillet primaire	
III.3.4.3. Le tactoïde ou l'agrégat.....	42
III.4. Propriétés des minéraux argileux	
III.4.1. La physico-chimie des argiles	
III.4.2. La capacité d'échange cationique	
III.4.3. La surface spécifique totale.....	43
III.5. La modification de la montmorillonite.....	44
III.5.1. L'échange cationique	
III.5.2. Le cation compensateur	
III.5.3. L'ion alkylammonium.....	45
III.5.4. Agencement des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire	
IV. L'adsorption et chimie des surfaces.....	46
IV.1. Définition	
IV.2. Les mécanismes d'adsorption	
IV.2.1. La physisorption	
IV.2.2. La chimisorption.....	47
IV.3. Les isothermes d'adsorption	
IV.3.1. Les types des isothermes d'adsorption	
IV.3.2. La capacité d'adsorption.....	48
IV.3.3. Les modèles des isothermes d'adsorption.....	49
IV.3.3.1. Isotherme de Langmuir	
IV.3.3.2. Isotherme de Freundlich.....	50
IV.3.4. Les modèles cinétiques	

IV.3.4.1. Modèle cinétique de premier ordre	
IV.3.4.3. Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	51

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

I.Présentation de la démarche suivie pour le diagnostic environnemental.....	52
I.1. Le Pré-audit	
I.1.1. Caractérisation de la zone d'étude et visite préliminaire	
I.1.2. Pré-diagnostic et visite du site	
I.1.3. Evaluation des résultats.....	53
I.1.4. L'état initial du site.....	54
I.2. Diagnostic environnemental détaillé/analyse environnementale	
I.2.1. Objecti	
I.2.2. Choix des unités de trituration à auditer	
I.2.3. Nature des données collectée au cours de Le diagnostic environnemental	
I.2.4. Base de données et traitement des informations par SIG	55
I.2.4.1. Données d'entrée	
I.2.4.2. Données de sortie	
I.2.4.3. Contraintes	56
I.2.5. Bilan de matière.....	57
I.2.5.1. Méthode d'échantillonnage	
I.2.5.2. Schéma représentatif du procédé de fabrication, des entrées et des sorties	
I.2.5.3. Les équations des bilans de matière.....	58
I.2.5.4. bilan massique des sous processus.....	59
II. Caractérisation physico-chimique des margines.....	62
II.1. Echantillonnage	
II.2. L'acidité (pH)	
II.3. La conductivité électrique	
II.4. La matière sèche totale	
II.5. Les matières en suspension	
II.6. La demande chimique en oxygène (DCO)	
II.7. La demande biologique en oxygène (DBO ₅).....	63
II.8. L'azote kjeldhal	
II.9. Dosage des polyphénols totaux par la méthode de Folin Ciocalteu	
II.10. Identification des polyphénols solubles par HPLC.....	64
II.11. Les composés minéraux	
II.12. Le test de germination des graines de Maïs	
III. Les techniques de caractérisation de l'argile	
III.1. Les matériaux bruts et échantillonnage	
III.2. Diffraction des rayons X	
III.2.1.Principe	
III.2.2. Appareillage	
III.3. Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier.....	65
III.4. Fluorescence à rayons X.....	66
III.5. Microscopie à transmission d'électrons et EDX	
III.6. Analyse thermogravimétrique	
III.7. Capacité d'échange cationique et surface spécifique.....	67
IV. Préparation de l'argile modifiée.....	68
IV.1. Préparation de la montmorillonite sodique	
IV.2. Modification de l'argile par échange cationique	

V. Etude d'adsorption	
V.1. Choix des molécules étudiées	
V.2. Protocole expérimental.....	69
V.2.1. Effet du pH	
V.2.2. Effet de la concentration initiale.....	70
V.2.3. Effet de la température	
V.2.4. Etude de la cinétique	
V.2.5. Les isothermes d'adsorption	

CHAPITRE III : RESULTATS DU DIAGNOSTIC ENVIRONNEMENTAL

I. Cadre et périmètre de l'étude.....	71
II. Résultats du diagnostic préliminaire des huileries	
II.1. Inventaire des unités de trituration des olives	
II.2. Répartition géographique des huileries sur le bassin versant du barrage Oued Elmakhazine.....	72
II.3. Répartition des unités et du tonnage d'olive traité selon le procédé de fabrication.....	74
II.4. Répartition du nombre d'unités et de la quantité d'olive traitée par commune et par type de procédé.....	75
II.5. La Répartition du nombre d'unités et de la quantité d'olive traitée par sous bassins versants	77
II.5.1. Découpage du bassin versant en sous-bassins versants	
II.5.2. Détermination du nombre d'unités et de la quantité d'olive traitée par sous-bassin versant	
II.6. Classement du nombre d'unités et du tonnage traité par milieu récepteur.....	80
II.6.1. Les châabas et les khandaq	
II.6.2. Les oueds	
II.6.3. Les bassins d'accumulation.....	81
II.6.4. Le sol.....	82
II.6.5. Le réseau d'assainissement	
II.6.6. Le barrage Oued Elmakhazine.....	83
II.7. Synthèse du diagnostic préliminaire des huileries.....	84
III. Résultats du diagnostic environnemental détaillé.....	85
III.1. Justification du choix des unités à auditer	
III.2. Etablissement des bilans de matière.....	86
III.2.1. Bilan de matière des opérations de trituration par type de procédé	
III.2.1.1. L'unité moderne à trois phases	
III.2.1.2. L'unité traditionnelle.....	88
III.2.1.2. Discussion	89
III.2.2. La consommation d'eau par poste de fabrication selon le type de procédé.....	90
III.2.3 La nature des rejets et mode de gestion actuel.....	91
III.2.3.1. Les rejets liquides	
III.2.3.1. Les déchets solides.....	92
III.3. Estimation du volume de margines produits dans le bassin hydraulique du Loukkos.....	93
III.3.1. Estimation du volume de marge produit par type d'unité.....	94
III.3.2. Estimation du volume de marge par type de milieu récepteur, par type de procédé et par commune	

III.3.3. Estimation du volume de marge par sous-bassin versant	95
.....
III.4. Caractérisation physico-chimique des margines	97
III.4.1. Les propriétés physico-chimiques des margines	
III.4.2. Dosage qualitatif par HPLC	98
III.4.3. Test de germination des graines de maïs	99
III.4.4. Discussion	103
III.5. Calcul des ratios de pollution	105
III.5.1. Les ratios de pollution par type de procédé	
III.5.2. Les ratios de pollution par type de procédé, par commune et par milieu récepteur	
III.5.3. Les ratios de pollution par sous bassin versant	110
III.6. Evaluation de l'impact des margines sur l'oued Zendoula	111
III.6.1. Les caractéristiques physico-chimiques	
III.6.2. Le dosage qualitatif par HPLC	112
III.6.3. Test de germination des graines de maïs	113
III.6.4. évaluation de la qualité de l'eau de l'oued Zendoula	114
IV. Synthèse de Le diagnostic environnementale détaillée	115
V. Recommandations	116

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATERIAUX ADSORBANTS

I. Introduction	118
II. Caractérisation des argiles brutes et modifiées	
II.1. La caractérisation de la bentonite naturelle	
II.1.1. La diffraction des rayons X	
II.1.2. La Fluorescence X	119
II.1.3. L'infrarouge à transformée de Fourier	120
II.1.4. La microscopie électronique à transmission	
II.1.5. Capacité d'échange cationique et surface spécifique	121
II.2. Caractérisation de la Bentonite modifiée	
II.2.1. Diffraction des rayons X	
II.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier	122
II.2.3. La microscopie électronique à transmission	123
II.3. Caractérisation de l'illite-kaolinite brute	
II.3.1. La diffraction des rayons X	
II.3.2. La fluorescence X	124
II.3.3. L'infrarouge à transformée de Fourier	125
II.3.4. L'analyse thermogravimétrique	126
II.3.5. La microscopie électronique à transmission	

CHAPITRE V : ETUDE D'ADSORPTION DES COMPOSES PHENOLIQUES SUR LES MINERAUX ARGILEUX

I. Introduction	128
II. Adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite naturelle	
II.1. La variation du pH en fonction du temps	129
II.1.1. Adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite et sur la Bentonite naturelle	
II.2. Effet de la masse de l'adsorbant	130
II.2.1. Adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite et sur la BN	

II.3. La cinétique d'adsorption.....	131
II.3.1. La cinétique d'adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite	
II.3.2. La cinétique d'adsorption des polyphénols totaux sur la Bentonite naturelle.....	132
II.4. L'isotherme d'adsorption.....	133
II.4.1. L'isotherme d'adsorption des Polyphénols totaux sur la K-I	
II.4.2. L'isotherme d'adsorption des Polyphénols totaux sur la Bentonite naturelle.....	135
III. Adsorption des composés phénoliques sur la Bentonite naturelle.....	136
III.1. Effet de la concentration initiale	
III.2. Effet du PH	
III.2.1. Effet du pH sur la capacité d'adsorption	
III.2.2. Effet de l'adsorption sur le pH final de la solution.....	137
III.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	138
III.4. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'abattement de la DCO.....	139
III.5. Effet de la température.....	140
III.6. La cinétique d'adsorption.....	141
III.7. L'isotherme d'adsorption.....	145
III.8. Discussion.....	147
IV. Adsorption des composés phénoliques sur la Bentonite modifiée par le TEAC	
IV.1. Effet de la concentration initiale	
IV.2. Effet du PH.....	148
IV.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	149
IV.4. Effet de la température	
IV.5. La cinétique d'adsorption.....	151
IV.6. L'isotherme d'adsorption.....	153
CONCLUSION GENERALE.....	155
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	158
ANNEXES	

Liste des tableaux

Tableau 1. La répartition des communes et des douars.....	9
Tableau 2. Composition de l'olive.....	19
Tableau 3. L'abattement de la DCO, les polyphénols et la coloration selon la culture de microorganismes étudiés.....	31
Tableau 4. Les valeurs limites spécifiques de rejets liquides de l'industrie d'extraction de l'huile d'olive.....	37
Tableau 5. Surface spécifique des particules argileuses.....	43
Tableau 6. Type d'informations contenues dans le formulaire d'audit.....	53
Tableau 7. Les propriétés physicochimiques de l'acide caféique et l'acide tannique.....	69
Tableau 8. Répartition du nombre d'unités par douars et par commune.....	71
Tableau 9. La quantité d'olive traitée par type de procédé.....	74
Tableau 10. La répartition du nombre d'unités par communes et selon le type du procédé.....	76
Tableau 11. Nombre d'unités et quantité d'olive traitée par zone.....	78
Tableau 12. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans les châabas et les khandaq.....	80
Tableau 13. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans les oueds.....	81
Tableau 14. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans les bassins d'accumulation.....	82
Tableau 15. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans le sol.....	82
Tableau 16. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans le réseau d'assainissement public	83
Tableau 17. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans le barrage Oued Elmakhazine	83
Tableau 18. Les caractéristiques des unités à auditer.....	85
Tableau 19. Les débits massiques et la composition des matières d'entrées et de sortie.....	86
Tableau 20. Débits de consommations en eau par poste de fabrication.....	91
Tableau 21. Inventaire des rejets liquides, leur composition et leur mode de gestion.....	92
Tableau 22. Inventaire des rejets solides, leur composition et leur mode de gestion.....	93
Tableau 23. Le volume des margines par type d'unités.....	94
Tableau 24. Le volume des margines par sous-bassin versant.....	95
Tableau 25. Estimation du volume des margines par type de milieu récepteur, par type de procédé et par commune.....	96
Tableau 26. Les propriétés physico-chimiques des margines d'unités modernes et traditionnelle...	97

Tableau 27. Comparaison des caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées par différents auteurs.....	104
Tableau 28. Comparaison de la composition minérale des margines étudiées par différents auteurs.....	104
Tableau 29. Les ratios de pollution par type de procédé.....	105
Tableau 30. Les ratios de pollution en MES par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune.....	107
Tableau 31. Les ratios de pollution en DCO par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune.....	108
Tableau 32. Les ratios de pollution en Nkj par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune.....	109
Tableau 33. Les ratios de pollution en polyphénols totaux par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune.....	110
Tableau 34. Les ratios de pollution en MES, DCO, Nkj et en PPT par sous bassin versant.....	111
Tableau 35. Les paramètres physico-chimiques de l'échantillon de l'eau de l'oued Zendoula.....	112
Tableau 36. Classification de la qualité de l'eau Zendoula.....	115
Tableau 37. L'espace basale d et la position 2θ des diffractogrammes des Rayons X.....	119
Tableau 38. La composition chimique de la bentonite naturelle.....	120
Tableau 39. Comparaison des valeurs de l'angle 2θ et l'espace d de la Bentonite avant et après modification par le TEAC.....	122
Tableau 40. La distance interréticulaire d et l'angle 2θ des diffractogrammes des rayons X.....	123
Tableau 41. La composition chimique en pourcentage massique de la Kaolinite-Illite.....	124
Tableau 42. Les bandes infrarouge et leurs attributions.....	124
Tableau 43. Les constantes cinétiques de l'adsorption des PPT sur la K-I.....	132
Tableau 44. Les constantes cinétiques de l'adsorption des PPT sur la BN.....	133
Tableau 45. Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich.....	135
Tableau 46. Les paramètres des isothermes de Freundlich.....	135
Tableau 47. Les constantes de la cinétique d'adsorption de l'acide caféique sur la BN.....	144
Tableau 48. Les constantes de la cinétique d'adsorption de l'acide tannique sur la BN.....	144
Tableau 49. Les constantes de la cinétique d'adsorption de EPP sur la BN.....	144
Tableau 50. Les paramètres de l'isotherme de Freundlich et Langmuir pour AC, AT et EPP.....	147
Tableau 51. Cinétique d'adsorption de l'acide caféique sur la BTEAC.....	152
Tableau 52. Cinétique d'adsorption de l'acide Tannique sur la BTEAC.....	152
Tableau 53. Cinétique d'adsorption de l'extrait des composés phénoliques sur la BTEAC.....	152
Tableau 54. Les constantes de l'isotherme de Langmuir et Freundlich.....	154

Liste des figures

Figure 1 : Schéma des types de procédés de fabrication de l'huile d'olive.....	11
Figure 2 : Photos de maâssra traditionnelle.....	11
Figure 3 : Photos d'une unité semi-moderne.....	12
Figure 4 : Photos du système continu à trois phases.....	13
Figure 5 : Les produits, les sous-produits et les résidus de l'industrie oléicole.....	15
Figure 6 : classification de l'huile d'olive.....	16
Figure 7 : Photos des bassins de stockage des margines.....	17
Figure 8 : Photos de rejet des margines dans la nature.....	18
Figure 9 : Les principales familles de composés phénoliques.....	20
Figure 10 : Identification des modes de transfert des margines dans le milieu naturel.....	23
Figure 11 : Photos de l'impact visuel des rejets de margines par les huileries sur l'oued Zendoula.....	23
Figure 12 : Schéma du procédé de production du bio-fertilisant à deux phases.....	34
Figure 13 : La couche tétraédrique.....	39
Figure 14 : La couche octaédrique	40
Figure 15 : Structure multi échelle de la montmorillonite : (a) feuillet élémentaire, (b) feuillet primaire, (c) agrégat.....	42
Figure 16 : Les surfaces internes et externes des particules argileuses.....	44
Figure 17 : différents états d'agencement des ions alkyammonium dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite, (a) monocouche, (b) bicouche, (c) incliné, (d) paraffinique.....	46
Figure 18: Classification des isothermes selon Giles et al. (1960).....	48
Figure 19 : Schéma descriptif des données d'entrée et de sortie de la base de données.....	56
Figure 20 : Schéma général du procédé de fabrication	58
Figure 21 : Schéma global des entrées et sorties.....	59
Figure 22 : Schéma des entrées et sorties de l'opération de lavage.....	60
Figure 23: Schéma des entrées et sorties de l'opération de dilution.....	60
Figure 24 : Schéma des entrées et sorties de l'opération de centrifugation.....	61
Figure 25 : Diffractomètre des rayons X (X'PERT-PRO).....	65
Figure 26 : Spectrophotomètre Jasco FTIR-410	65
Figure 27 : Microscope à transmission d'électrons TEM.....	66
Figure 28 : Appareil ATD-ATG SETARAM, labsys TM.....	67
Figure 29 : Formule et structure moléculaire de l'acide caféique et de l'acide tannique.....	69

Figure 30. Pourcentage du nombre d'unités de trituration de l'huile d'olive par commune.....	72
Figure 31. Le pourcentage du nombre d'unités et du tonnage traité selon le type de procédé.....	75
Figure 32. Le pourcentage du tonnage d'olive traité par type de milieu récepteur.....	84
Figure 33. Bilan de matière du procédé continu à trois phases pour l'extraction de l'huile d'olive.....	87
Figure 34. Bilan de matière du système traditionnel de trituration de l'huile d'olive.....	89
Figure 35. Pourcentage du volume de margine produit par type d'unité.....	94
Figure 36. Répartition du volume de margine reçu par sous bassin versant.....	97
Figure 37. Comparaison des chromatogrammes HPLC des polyphénols solubles dans les margines issues des huileries traditionnelles (A) et modernes (B).....	99
Figure 38. Cinétique d'évolution des pourcentages de germination avec différentes concentrations d'OMW traditionnelles (a) et modernes (b).....	100
Figure 39. Cinétique d'évolution de la longueur des racines avec différentes concentrations d'OMWW traditionnelles (a) et modernes (b).....	101
Figure 40. Cinétique d'évolution de la longueur du coléoptile avec différentes concentrations d'OMWW traditionnelles (a) et modernes (b).....	102
Figure 41. Cinétique d'évolution du poids frais des racines et du coléoptile en fonction de la concentration des OMWW traditionnelles et modernes.....	103
Figure 42. La représentation graphique des pourcentages de ratios de pollution reçus par les sous bassins versants.....	111
Figure 43. Les chromatogrammes HPLC des polyphénols solubles contenus dans l'échantillon de l'eau de l'oued Zendoula.....	113
Figure 44. Cinétique d'évolution du pourcentage de germination avec différentes concentrations de l'eau de l'oued Zendoula.....	114
Figure 45. Cinétique d'évolution de la longueur des racines avec différentes concentrations de l'eau de l'oued Zendoula.....	114
Figure 46. Cinétique d'évolution de la longueur du coléoptile avec différentes concentrations de l'eau de l'oued Zendoula.....	114
Figure 47. L'évolution du poids frais des racines et du coléoptile avec différentes concentrations de l'eau de l'oued Zendoula.....	115
Figure 48. Diffractométrie des rayons X de la bentonite naturelle.....	118
Figure 49. Le spectre FTIR de la Bentonite naturelle.....	120
Figure 50. L'image TEM d'une particule de bentonite naturelle (a) et son analyse EDX (b).....	120
Figure 51. Diffractogramme des rayons X de la bentonite modifiée BTEAC combiné avec le diffractogramme de la BN.....	121

Figure 52. Le spectre infrarouge de la BTEAC superposé avec celui de la BN.....	122
Figure 53. L'image TEM d'une particule de Bentonite modifiée TEAC à 500nm.....	123
Figure 54. Diffractogramme des rayons X de la kaolinite.....	124
Figure 55. Spectre infrarouge de la kaolinite-illite.....	125
Figure 56. Analyse thermogravimétrique de l'illite-kaolinite.....	126
Figure 57. Image TEM (a) et l'analyse EDX (b) d'une particule d'argile à 500nm.....	127
Figure 58. Les courbes de variation du pH en fonction du temps pour différentes masses d'argile.....	130
Figure 59. Effet de la masse de la kaolinite-illite et de la BN sur la capacité d'adsorption des polyphénols totaux.....	130
Figure 60. Le pourcentage d'adsorption des PPT sur la Kaolinite-illite.....	130
Figure 61. Le pourcentage d'adsorption des PPT sur la Bentonite naturelle.....	133
Figure 62. L'isotherme d'adsorption des PPT sur la kaolinite-illite.....	134
Figure 63. L'isotherme d'adsorption des PPT sur la Bentonite Naturelle.....	135
Figure 64. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de AC, AT et EPP.....	136
Figure 65. Effet du pH sur la capacité d'adsorption de AC, AT et EPP sur la BN.....	137
Figure 66. L'effet de la dose de l'adsorbant sur le pH final de la solution.....	138
Figure 67. Effet de la masse de la BN sur la capacité et le pourcentage d'adsorption.....	139
Figure 68. L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'abattement de la DCO.....	140
Figure 69. Effet de la température sur la capacité d'adsorption de AC (a), AT (b) et EPP (c) sur la BN.....	141
Figure 70. Cinétique de l'adsorption de AC(a), AT(b) et EPP(c) sur la BN.....	143
Figure 71. Les isothermes d'adsorption à 25°C de AC(a), AT(b) et EPP(c) sur la BN.....	146
Figure 72. L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de AC, AT et EPP sur la BTEAC.....	148
Figure 73. L'effet du pH sur l'adsorption de AC, AT et EPP sur la BTEAC.....	149
Figure 74. L'effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité et le pourcentage d'adsorption de AC, AT et EPP.....	149
Figure 75. L'effet de la température sur la capacité d'adsorption de AC (a), AT (b) et EPP(c) sur la BTEAC.....	150
Figure 76. La cinétique d'adsorption de AC(a), AT(b) et EPP(c) sur la BTEAC.....	151
Figure 77. Les isothermes d'adsorption de AC(a), AT(b) et EPP(c) sur la BTEAC.....	154

Liste des cartes

Carte 1. La zone d'action de l'agence du bassin hydraulique du Loukkos.....	8
Carte 2. Situation administrative du bassin versant Barrage Oued Elmakhazine.....	10
Carte 3. Répartition géographique des huileries sur le bassin versant du Barrage Oued Elmakhazine	73
Carte 4. Carte de répartition des huileries par sous-bassin versant.....	79

Liste des acronymes

AC : acide caféique

AT : acide tannique

ATG : Analyse thermogravimétrique

BN : Bentonite naturelle

BTEAC : Bentonite modifiée par le triéthylammonium chloride

CE : conductivité électrique

CEC : Capacité d'échange cationique

DBO: Demande biologique en oxygène

DCO: Demande chimique en oxygène

DRX : Dffraction des rayons X

EPP : extrait des polyphénols

FTIR : Infra-rouge à transformée de fourrier

FX : Fluorescence X

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

HSW: Hight strength waste water

K-I : Kaolinte-Illite

LSW: Low strength waste water

MES : Matières en suspension

MST : Matières sèches totales

NKJ : Azote kjeldhal

NU : Nombre d'unités

OMWW : Olive mill waste waters

OMWWM: Olive mill waste water modern

OMWWT : Olive mill waste water traditionnel

PFC : Poids frais du coléoptile

PFR : Poids frais des racines

PPS : Polyphénols solubles

PPT : Polyphénols totaux

Q : Quantité d'olive traitée

SA : Surface spécifique

SBV :Sous-bassin versant

SIG : Système d'informations géographiques

TEAC : Triéthylammonium chloride

TEM : Microscopie électronique à transmission

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. Le diagnostic environnemental	5
I.1. Définition de Le diagnostic environnemental	
I.2. Les audits de site	
I.2.1. Le pré - diagnostic ou diagnostic de conformité	
I.2.2. Le diagnostic détaillé ou de responsabilité	6
I.2.3. Les audits de filière et de produit	
I.3. Notions utiles pour la réalisation de l'audit	
I.3.1. Principe d'existence d'un risque	
I.3.2. Source de pollution	
I.3.3. Milieux de transfert.....	7
I.3.4. Cible	
I.3.5. Impact	
II. L'industrie oléicole dans le bassin versant du Loukkos	
II.1. Caractérisation de la zone d'étude	
II.1.1 Monographie du bassin versant de Loukkos	
II.1.2. Présentation du bassin versant du barrage Oued Elmakhazine.....	8
II.1.3. Situation administrative du site.....	9
II.2. Les activités pratiquées sur la zone d'étude	
II.2.1. L'extraction de l'huile d'olive	
II.2.1.a - Système discontinu par presse.....	11
II.2.1.b- Système continu.....	13
II.2.2. Les activités secondaires.....	14
II.2.3. Recensement des produits et déchets susceptibles d'être rencontrés sur le site	
II.2.3.a- Les produits de l'industrie oléicole.....	16
II.2.3.b- Les sous-produits de l'industrie oléicole	
II.2.4. Les pratiques environnementales dans la zone d'étude.....	17
II.3. L'impact des margines sur l'environnement	
II.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	18
II.3.1.a- Composition minérale.....	19
II.3.1.b- Composition organique	
II.3.1.c- Les composés phénoliques	
II.3.2. Caractéristiques microbiologiques.....	21
II.3.3. Impact sur le milieu naturel.....	22
II.3.4. Identification des milieux et cibles susceptibles d'être atteints	
II.3.5. Le constat visuel d'un impact	23
II.4. Les méthodes de traitement des margines.....	24
II.4.1. Les procédés physiques	
II.4.1.1. Evaporation	
II.4.1.1.a. Les bassins d'évaporation naturelle	
II.4.1.1.b. Evaporation forcée.....	25
II.4.1.1.c. Evaporation thermique.....	26
II.4.1.2. Techniques membranaires	

II.4.2. Les procédés chimiques.....	27
II.4.2.1. Coagulation et floculation	
II.4.2.2. Adsorption	
II.4.2.2.a. Le charbon actif	
II.4.2.2. b. Les minéraux.....	28
II.4.2.2.c. Les polymères	
II.4.2.2.d. Les biosorbants	
II.4.2.3. Oxydation avancée.....	29
II.4.2.3.a. Electrolyse.....	30
II.4.3. Les procédés biologiques.....	31
II.4.3.1. Traitement aérobie	
II.4.3.2. Traitement anaérobie.....	32
II.5. Valorisation des margines... ..	33
II.5.1. Production de bio-fertilisants	
II.5.2. Production du compost.....	34
II.5.3. Production des additifs alimentaires	
II.5.4. Production des antioxydants pour conservation alimentaire.....	35
II.6. L'aspect réglementaire	
II.6.1. La réglementation en vigueur de protection de l'environnement au Maroc	
II.6.2. Les normes de qualité de l'eau.....	36
III. Les argiles.....	38
III.1. Généralités sur les argiles	
III.2. La bentonite	
III.3. Classification des minéraux argileux	
III.3.1. La structure cristalline	
III.3.2. Critères de classification des argiles.....	40
III.3.3. La montmorillonite.....	41
III.3.4. Microstructure des minéraux argileux	
III.3.4.1. Le feuillet élémentaire	
III.3.4.2. Le feuillet primaire	
III.3.4.3. Le tactoïde ou l'agrégat.....	42
III.4. Propriétés des minéraux argileux	
III.4.1. La physico-chimie des argiles	
III.4.2. La capacité d'échange cationique	
III.4.3. La surface spécifique totale.....	43
III.5. La modification de la montmorillonite.....	44
III.5.1. L'échange cationique	
III.5.2. Le cation compensateur	
III.5.3. L'ion alkylammonium.....	45
III.5.4. Agencement des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire	
IV. L'adsorption et chimie des surfaces.....	46
IV.1. Définition	
IV.2. Les mécanismes d'adsorption	
IV.2.1. La physisorption	
IV.2.2. La chimisorption.....	47
IV.3. Les isothermes d'adsorption	
IV.3.1. Les types des isothermes d'adsorption	
IV.3.2. La capacité d'adsorption.....	48
IV.3.3. Les modèles des isothermes d'adsorption.....	49
IV.3.3.1. Isotherme de Langmuir	
IV.3.3.2. Isotherme de Freundlich.....	50
IV.3.4. Les modèles cinétiques	

IV.3.4.1. Modèle cinétique de premier ordre	
IV.3.4.3. Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	51

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

I.Présentation de la démarche suivie pour le diagnostic environnemental.....	52
I.1. Le Pré-audit	
I.1.1. Caractérisation de la zone d'étude et visite préliminaire	
I.1.2. Pré-diagnostic et visite du site	
I.1.3. Evaluation des résultats.....	53
I.1.4. L'état initial du site.....	54
I.2. Diagnostic environnemental détaillé/analyse environnementale	
I.2.1. Objecti	
I.2.2. Choix des unités de trituration à auditer	
I.2.3. Nature des données collectée au cours de Le diagnostic environnemental	
I.2.4. Base de données et traitement des informations par SIG	55
I.2.4.1. Données d'entrée	
I.2.4.2. Données de sortie	
I.2.4.3. Contraintes	56
I.2.5. Bilan de matière.....	57
I.2.5.1. Méthode d'échantillonnage	
I.2.5.2. Schéma représentatif du procédé de fabrication, des entrées et des sorties	
I.2.5.3. Les équations des bilans de matière.....	58
I.2.5.4. bilan massique des sous processus.....	59
II. Caractérisation physico-chimique des margines.....	62
II.1. Echantillonnage	
II.2. L'acidité (pH)	
II.3. La conductivité électrique	
II.4. La matière sèche totale	
II.5. Les matières en suspension	
II.6. La demande chimique en oxygène (DCO)	
II.7. La demande biologique en oxygène (DBO ₅).....	63
II.8. L'azote kjeldhal	
II.9. Dosage des polyphénols totaux par la méthode de Folin Ciocalteu	
II.10. Identification des polyphénols solubles par HPLC.....	64
II.11. Les composés minéraux	
II.12. Le test de germination des graines de Maïs	
III. Les techniques de caractérisation de l'argile	
III.1. Les matériaux bruts et échantillonnage	
III.2. Diffraction des rayons X	
III.2.1.Principe	
III.2.2. Appareillage	
III.3. Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier.....	65
III.4. Fluorescence à rayons X.....	66
III.5. Microscopie à transmission d'électrons et EDX	
III.6. Analyse thermogravimétrique	
III.7. Capacité d'échange cationique et surface spécifique.....	67
IV. Préparation de l'argile modifiée.....	68
IV.1. Préparation de la montmorillonite sodique	
IV.2. Modification de l'argile par échange cationique	

V. Etude d'adsorption	
V.1. Choix des molécules étudiées	
V.2. Protocole expérimental.....	69
V.2.1. Effet du pH	
V.2.2. Effet de la concentration initiale.....	70
V.2.3. Effet de la température	
V.2.4. Etude de la cinétique	
V.2.5. Les isothermes d'adsorption	

CHAPITRE III : RESULTATS DU DIAGNOSTIC ENVIRONNEMENTAL

I. Cadre et périmètre de l'étude.....	71
II. Résultats du diagnostic préliminaire des huileries	
II.1. Inventaire des unités de trituration des olives	
II.2. Répartition géographique des huileries sur le bassin versant du barrage Oued Elmakhazine.....	72
II.3. Répartition des unités et du tonnage d'olive traité selon le procédé de fabrication.....	74
II.4. Répartition du nombre d'unités et de la quantité d'olive traitée par commune et par type de procédé.....	75
II.5. La Répartition du nombre d'unités et de la quantité d'olive traitée par sous bassins versants	77
II.5.1. Découpage du bassin versant en sous-bassins versants	
II.5.2. Détermination du nombre d'unités et de la quantité d'olive traitée par sous-bassin versant	
II.6. Classement du nombre d'unités et du tonnage traité par milieu récepteur.....	80
II.6.1. Les châabas et les khandaq	
II.6.2. Les oueds	
II.6.3. Les bassins d'accumulation.....	81
II.6.4. Le sol.....	82
II.6.5. Le réseau d'assainissement	
II.6.6. Le barrage Oued Elmakhazine.....	83
II.7. Synthèse du diagnostic préliminaire des huileries.....	84
III. Résultats du diagnostic environnemental détaillé.....	85
III.1. Justification du choix des unités à auditer	
III.2. Etablissement des bilans de matière.....	86
III.2.1. Bilan de matière des opérations de trituration par type de procédé	
III.2.1.1. L'unité moderne à trois phases	
III.2.1.2. L'unité traditionnelle.....	88
III.2.1.2. Discussion	89
III.2.2. La consommation d'eau par poste de fabrication selon le type de procédé.....	90
III.2.3 La nature des rejets et mode de gestion actuel.....	91
III.2.3.1. Les rejets liquides	
III.2.3.1. Les déchets solides.....	92
III.3. Estimation du volume de margines produits dans le bassin hydraulique du Loukkos.....	93
III.3.1. Estimation du volume de marge produit par type d'unité.....	94
III.3.2. Estimation du volume de marge par type de milieu récepteur, par type de procédé et par commune	

III.3.3. Estimation du volume de marge par sous-bassin versant	95
.....
III.4. Caractérisation physico-chimique des margines	97
III.4.1. Les propriétés physico-chimiques des margines	
III.4.2. Dosage qualitatif par HPLC	98
III.4.3. Test de germination des graines de maïs	99
III.4.4. Discussion	103
III.5. Calcul des ratios de pollution	105
III.5.1. Les ratios de pollution par type de procédé	
III.5.2. Les ratios de pollution par type de procédé, par commune et par milieu récepteur	
III.5.3. Les ratios de pollution par sous bassin versant	110
III.6. Evaluation de l'impact des margines sur l'oued Zendoula	111
III.6.1. Les caractéristiques physico-chimiques	
III.6.2. Le dosage qualitatif par HPLC	112
III.6.3. Test de germination des graines de maïs	113
III.6.4. évaluation de la qualité de l'eau de l'oued Zendoula	114
IV. Synthèse de Le diagnostic environnementale détaillée	115
V. Recommandations	116

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATERIAUX ADSORBANTS

I. Introduction	118
II. Caractérisation des argiles brutes et modifiées	
II.1. La caractérisation de la bentonite naturelle	
II.1.1. La diffraction des rayons X	
II.1.2. La Fluorescence X	119
II.1.3. L'infrarouge à transformée de Fourier	120
II.1.4. La microscopie électronique à transmission	
II.1.5. Capacité d'échange cationique et surface spécifique	121
II.2. Caractérisation de la Bentonite modifiée	
II.2.1. Diffraction des rayons X	
II.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier	122
II.2.3. La microscopie électronique à transmission	123
II.3. Caractérisation de l'illite-kaolinite brute	
II.3.1. La diffraction des rayons X	
II.3.2. La fluorescence X	124
II.3.3. L'infrarouge à transformée de Fourier	125
II.3.4. L'analyse thermogravimétrique	126
II.3.5. La microscopie électronique à transmission	

CHAPITRE V : ETUDE D'ADSORPTION DES COMPOSES PHENOLIQUES SUR LES MINERAUX ARGILEUX

I. Introduction	128
II. Adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite naturelle	
II.1. La variation du pH en fonction du temps	129
II.1.1. Adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite et sur la Bentonite naturelle	
II.2. Effet de la masse de l'adsorbant	130
II.2.1. Adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite et sur la BN	

II.3. La cinétique d'adsorption.....	131
II.3.1. La cinétique d'adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite	
II.3.2. La cinétique d'adsorption des polyphénols totaux sur la Bentonite naturelle.....	132
II.4. L'isotherme d'adsorption.....	133
II.4.1. L'isotherme d'adsorption des Polyphénols totaux sur la K-I	
II.4.2. L'isotherme d'adsorption des Polyphénols totaux sur la Bentonite naturelle.....	135
III. Adsorption des composés phénoliques sur la Bentonite naturelle	136
III.1. Effet de la concentration initiale	
III.2. Effet du PH	
III.2.1. Effet du pH sur la capacité d'adsorption	
III.2.2. Effet de l'adsorption sur le pH final de la solution.....	137
III.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	138
III.4. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'abattement de la DCO.....	139
III.5. Effet de la température.....	140
III.6. La cinétique d'adsorption.....	141
III.7. L'isotherme d'adsorption.....	145
III.8. Discussion.....	147
IV. Adsorption des composés phénoliques sur la Bentonite modifiée par le TEAC	
IV.1. Effet de la concentration initiale	
IV.2. Effet du PH.....	148
IV.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	149
IV.4. Effet de la température	
IV.5. La cinétique d'adsorption.....	151
IV.6. L'isotherme d'adsorption.....	153
CONCLUSION GENERALE.....	155
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	158
ANNEXES	

INTRODUCTION GENERALE

L'oléiculture avec toutes les activités qui en découlent notamment l'extraction de l'huile d'olive, fait partie intégrante du patrimoine Marocain. Mais il est certain que les sous produits ou produits résiduels qu'engendre cette activité ancestrale ont un impact négatif sur l'environnement (Roig et al., 2006) et sur les ressources en eau tout particulièrement.

La fraction liquide est la phase qui est générée en plus grande quantité pendant l'extraction de l'huile d'olive. Elle est considérée comme la plus polluante pour l'environnement. En effet, plusieurs études ont confirmé son effet néfaste sur la flore microbienne du sol (Paredes et al., 1987), sur les écosystèmes aquatiques (Dellagrecia et al., 2001) et même sur l'air (Rana et al., 2003).

Les margines proviennent de l'eau de végétation présente naturellement dans la pulpe du fruit (Garcia Garcia et al., 2000). Leur quantité et leur composition varient selon le procédé d'extraction utilisé (Martin et al., 1991), selon la variété de l'olivier et le degré de maturité de l'olive (Miranda et al., 2000). Leur traitement est devenu actuellement une source de préoccupation nationale à cause de leur forte charge organique et leur résistance à la biodégradation due à la présence des polyphénols. Ces composés ayant un effet phytotoxique et une activité antibactérienne (Capasso et al., 1992, Ramos-Comenzana et al., 1995). Ces polyphénols contenus dans les margines sont des molécules aromatiques monocycliques (Toscano et al., 1997), elles se subdivisent en trois familles importantes (Vazquez Roncero et al., 1974) : l'acide cinnamique et ses dérivés, l'acide benzoïque et ses dérivés et les composés liés au tyrosol. Ils ne sont pas présents sous cette forme dans le fruit d'olive, mais c'est seulement après extraction de l'huile qu'ils sont obtenus par hydrolyse de la lignine et de la glucoside (Garcia Garcia et al., 1989).

Plusieurs auteurs se sont orientés vers la recherche des techniques de traitement de ces rejets (Bellakhal et al., 2006 et Juarez et al., 2005 et Cermola et al., 2004 et Sayadi et al., 2000). D'autres se sont concentrés sur la manière de les gérer (Niaounakis et al., 2006 et Azbar et al., 2004). Dans l'absence d'une technique de traitement qui soit à la fois efficace et économiquement viable (Kennedy et al., 2007), les propriétaires des huileries rejettent les effluents dans la nature sans aucun traitement. Ceci a pour conséquence d'accentuer l'impact négatif sur l'environnement. Le cas de la région nord (Chefchaouène-Ouazzane) du Maroc et particulièrement le bassin versant du barrage Oued Elmakhazine qui connaît une forte activité oléicole en est un exemple. Par ailleurs, le choix de la zone à étudier n'a pas été fortuit puisque jusqu'à présent, aucune étude n'a été faite au niveau de

cette zone qui apporterait une connaissance précise relative aux caractéristiques qualitatives et quantitatives des rejets des huileries.

Pour combler ce manque de données, arriver à cerner et mieux comprendre le problème de pollution par les margines et également pour pouvoir proposer par la suite une solution de gestion qui soit efficace et économiquement viable, nous avons proposé de faire appel à un outil qui s'avère le plus adéquat pour résoudre ce genre de problématiques : c'est le diagnostic environnementale.

D'un autre côté le traitement des margines et la technique choisie pour ce faire constitue à son tour un facteur clé pour atténuer l'impact de la pollution par les margines, car il faudrait faire le choix de la méthode la plus adéquate qui permettra d'atteindre les objectifs escomptés en terme d'efficacité et de coût. Ceci est du au fait que les unités qui sont la source de cette pollution sont essentiellement des unités artisanales ou des petites entreprises fonctionnant saisonnièrement et donc leur chiffre d'affaire ne leur permet pas d'assumer une haute technologie pour le traitement des margines.

Plusieurs procédés ont été proposés pour le traitement de ces margines. On distingue le traitement biologique aérobie et anaérobie (Fadil et al., 2003 ; Dias et al., 2004 ; Garrido Hoyos et al., 2002 ; Bertin et al., 2004), le traitement électrochimique (Belkhal et al., 2006 ; Inan et al., 2004 ; Adhoum et Monser, 2004), l'ultrafiltration (Turano et al., 2002) et les bassins d'évaporation. D'autres méthodes de valorisation ont été également proposées, on en cite la fertilisation et le compostage (Paredes et al., 2005 ; Cereti et al., 2004). Cependant, la plupart de ces méthodes nécessitent un coût élevé et sont incapables de résoudre complètement le problème de pollution. Actuellement le défi est de développer une méthode de traitement efficace et à bas coût qui pourrait être supportée économiquement par les unités de trituration de l'huile d'olive traditionnelles et modernes.

C'est pour cette raison que nous avons choisi dans ce travail une technique efficace et moins couteuse pour le traitement de ces margines. La technique d'adsorption sur les argiles en effet, constitue une bonne alternative car elle permet la séparation sélective des solutés de la solution. Elle est également attractive par son mode de conception simple, par son fonctionnement à grande échelle, par son insensibilité au substances toxiques et par son coût très bas (Soto et al., 2011). Enfin cette technique évite l'utilisation de solvants toxiques.

L'utilisation des argiles comme adsorbants reçoit une attention particulière grâce à leur abondance dans la nature et leur faible coût par rapport à d'autres matériaux adsorbants (exemple : charbon actif) (Mockovciakova et al., 2010). La Montmorillonite, appelée aussi bentonite,

appartient à la famille des phyllosilicates de type 2 :1 composés d'une couche octaédrique des ions Aluminium sandwichée entre deux couches tétraédriques des ions Silicium. La bentonite naturelle possède des charges négatives à sa surface qui sont compensées par des cations échangeables, tels que Na^+ et Ca^{2+} , ce qui permet de capter les cations organiques qui entrent en réaction d'échange d'ions avec les cations échangeables qui se trouvent entre les feuillets (Akçay, 2004).

L'adsorption des composés phénoliques des margines par la bentonite naturelle, activée ou modifiée a été largement étudiée (Marsal et al., 2009 ; Al-Malah et al., 2000 ; An et Dultz, 2007). Cependant l'adsorption de ces composés phénoliques pris individuellement est rarement discutée, mis à part quelques travaux qui ont été menés sur l'acide tannique.

Le premier objectif poursuivi dans ce travail consiste à étudier l'impact de la pollution par les margines sur les ressources en eau du bassin versant du barrage Oued Elmakhazine via un diagnostic environnemental. Le second objectif vise à étudier l'adsorption de l'acide caféique, l'acide tannique et une mixture de composés phénoliques. Ces derniers sont extraits des margines par de l'acétate d'éthyle. Les adsorbants utilisés sont la bentonite naturelle et la bentonite modifiée et la kaolinite-illite. Le choix de ces deux acides n'est pas fortuit puisque l'acide caféique et l'acide tannique appartiennent aux deux principaux groupes de composés phénoliques : l'acide hydroxycinnamique et ses dérivés et l'acide hydroxybenzoïque et ses dérivés. Les acides du premier groupe sont caractérisés par un faible poids moléculaire et une structure simple par contre les acides du deuxième groupe sont caractérisés par un poids moléculaire élevé et une structure compliquée. De plus l'acide caféique est hydrophobe alors que l'acide tannique est hydrophile. C'est la raison pour laquelle nous avons dans ce travail étudié les mécanismes de fixation de ces deux composés et leur comportement individuel d'une part et en mixture d'autre part.

Le présent manuscrit est constitué de cinq chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des principaux travaux de recherche publiés en matière de traitement des margines, des méthodes du diagnostic environnemental et en matière de l'adsorption sur les argiles.

Le deuxième chapitre donne un aperçu sur le matériel et les méthodes utilisées pour la réalisation du diagnostic environnemental, pour la caractérisation de l'argile et pour la réalisation des études d'adsorption.

Le troisième chapitre est consacré à le diagnostic environnemental et les résultats qui en découlent. En particulier le recensement des huileries au niveau du Bassin Versant Barrage Oued

Elmakhazine, la localisation géographique de ces huileries et leur classification. Une estimation du tonnage d'olive traité par ces huileries, une élaboration des bilans de matière, et une estimation du volume de margines produits ont été également réalisées. Ces résultats nous ont permis de localiser les zones les plus vulnérables et les unités responsables de cette pollution sur lesquelles nous allons intervenir par la suite et éventuellement leur proposer des recommandations afin de minimiser l'impact négatif des rejets de ces huileries sur les ressources en eau du bassin versant Barrage Oued Elmakhazine.

Le quatrième chapitre traite les résultats de la caractérisation physique des matériaux adsorbants utilisés dans la dépollution à citer la bentonite naturelle, la bentonite après modification et la kaolinite-illite. Cette caractérisation nous paraît indispensable pour la compréhension et l'explication du phénomène d'adsorption. Les trois types d'argiles étudiés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, la fluorescence X, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, l'analyse thermogravimétrique et la microscopie électronique à transmission.

Le cinquième chapitre expose les résultats de l'étude de l'adsorption de l'acide caféique, de l'acide tannique, et de l'extrait de polyphénols sur la bentonite naturelle et la bentonite modifiée. L'étude aborde l'effet de la concentration initiale, l'effet du pH, l'effet de la température, l'effet de la dose de l'adsorbant, la cinétique et les isothermes d'adsorption. On se propose également d'introduire dans l'étude d'adsorption une argile autre que la bentonite, c'est la kaolinite-illite mais cette fois-ci en utilisant comme adsorbat les margines brutes issues du procédé de trituration de l'huile d'olive à trois phases. Les margines brutes contiennent d'après les résultats de la caractérisation physicochimique une multitude de substances organiques et minérales, en plus des polyphénols. Ces composés peuvent être compétitifs et par conséquent peuvent diminuer la capacité d'adsorption des polyphénols sur les argiles. Cette seconde étude d'adsorption nous permettra donc de comparer le rendement de la bentonite naturelle et modifiée dans l'adsorption des margines par rapport à un autre type d'argile, et de suivre le comportement d'adsorption des polyphénols en présence des diverses substances qui se trouvent naturellement dans les margines.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Le diagnostic environnemental

1.1. Définition du diagnostic environnemental

Le diagnostic d'environnement peut être défini comme l'étude permettant d'apprécier, à un moment donné du temps, l'impact que tout ou partie de la production ou de l'existence d'une entreprise est susceptible directement ou indirectement d'avoir sur l'environnement (Lepage, 1999).

Autrement dit, un diagnostic environnemental est le fait de dresser l'état des lieux d'un site industriel en matière d'environnement afin de proposer et de hiérarchiser des axes d'amélioration. Cette prise de conscience des problèmes ou impacts significatifs permet de faire ressortir les domaines sur lesquels des efforts doivent être fournis en priorité (Soumastre, 1998).

Il existe plusieurs catégories de diagnostic mais, le type de diagnostic à envisager dépend de la situation et de l'objectif de l'étude. On peut distinguer deux grandes catégories: les diagnostics de site qui sont d'ordre général et les diagnostics de filières et de produits.

1.2. Les diagnostics de site

1.2.1. Le pré - diagnostic ou diagnostic de conformité

Objectif: il s'agit pour l'entreprise de s'assurer que les conditions de son fonctionnement sont conformes aux règles en vigueur. Ainsi il pourra être assimilé à un diagnostic environnemental, et pourra donc déboucher soit sur la signalisation d'une non-conformité réglementaire nécessitant des adaptations, soit sur la nécessité d'un diagnostic plus précis (Lepage, 1999).

Contenu: les questions qui peuvent être abordées par ce type de diagnostic sont relatives :

- A la situation du site sur le plan géographique: densité de la population au voisinage du site, les autres installations dangereuses, les voies de communication ainsi que les risques qu'ils sont susceptibles de générer et les sources d'alimentation en eau potable à proximité.
- Au sol et au sous-sol: les études hydrogéologiques et géologiques du site, la nature du sol et sous-sol, présence de nappes phréatiques, profondeur des nappes, usage des eaux souterraines, qualité des eaux souterraines, surveillance de cette qualité.
- A la nature du sol: stabilité du sol, existence d'installations industrielles antérieures sur le même site, existence de produits dangereux, décontamination éventuelle desdits produits, existence de déchets sur le site, qualité et nature des dits déchets.

- Aux conditions de fonctionnement de l'entreprise et aux besoins en ressources naturelles notamment en eau.
- Aux différentes pollutions possibles: pollution de l'air, pollution de l'eau, compatibilité de cette pollution avec le milieu.

I.2.2. Le diagnostic détaillé ou de responsabilité

Aux questions d'ordre général, examinées ci-dessus, devront s'ajouter des questions relatives à tous les problèmes de responsabilité pénale ou de responsabilité civile qui pourraient découler du fonctionnement de l'entreprise.

L'inventaire réalisé pendant la phase de pré - diagnostic pourra être complété ou au contraire réduit. Chaque source de nuisance ou de pollution existante ou potentielle devra être examinée afin de chercher si elle occasionne des dommages qui peuvent donner lieu à des actions en responsabilité. Les impacts qui peuvent être causés par d'éventuelles pollutions doivent être également repérés. De ce fait il est impératif de tenir compte des nuisances, bruit, poussières, odeurs, en plus de la pollution de l'eau et de l'air.

I.2.3. Les diagnostics de filière et de produit

La caractéristique de ces diagnostics est de s'intéresser non pas au système géographique mais aux produits, et de suivre un raisonnement remontant de l'aval vers l'amont et non pas le contraire (Lepage, 1999).

I.3. Notions utiles pour la réalisation de le diagnostic

I.3.1. Principe d'existence d'un risque

L'existence d'un risque implique la présence d'une source de pollution, d'un mode de transfert et d'une cible. L'absence de l'un de ces facteurs rend sans objet l'étude de diagnostic.

I.3.2. Source de pollution

Le terme source peut se définir comme une accumulation d'une substance ou d'un mélange de substances dangereuses très proches de la cible.

Différents types de sources de pollution peuvent exister on en cite:

- stockage enterré de déchets
- stockage en surface de déchets
- stockage enterré de produits (vrac, fûts, réservoirs,....)
- stockage en surface de produits (vrac, fûts, réservoirs, lagunes,....).

I.3.3. Milieux de transfert

Les transferts s'effectuent depuis la source de pollution vers des milieux d'exposition au travers de milieux de transfert. Les transferts dépendent donc des propriétés de la source (solubilité, état physique, conditionnement,...).

Les milieux d'exposition pris en compte, sont le sol, les eaux souterraines et les eaux de surface. Cependant, dans le diagnostic initial les milieux de transfert qui doivent être pris en considération sont : la surface du sol et la zone non saturée du sous-sol; la nappe d'eau souterraine; les cours d'eau et les plans d'eau.

I.3.4. Cible

Au niveau de la présente étude les cibles considérées sont:

1. La faune et la flore en contact avec les milieux d'exposition;
2. Les ressources captées pour l'alimentation en eau potable ou considérées comme telles dans le futur;
3. Les ressources en eau captées ou considérées comme telles dans le future, pour d'autres usages sensibles (irrigation,....).

I.3.5. Impact

Un impact est défini comme étant l'atteinte des milieux d'exposition (sol, eau) par la pollution. Le niveau de l'impact dépend de l'importance de l'atteinte et de la vulnérabilité du milieu d'exposition.

II. L'industrie oléicole dans le bassin versant du Loukkos

II.1. Caractérisation de la zone d'étude

II.1.1 Monographie du bassin versant de Loukkos

La zone d'action de l'ABHL s'étend sur une superficie de 12900 Km², délimitée au Nord par la mer méditerranée, à l'Ouest par l'Atlantique, au Sud par le bassin du Sebou et à l'Est par le bassin de la Moulouya.

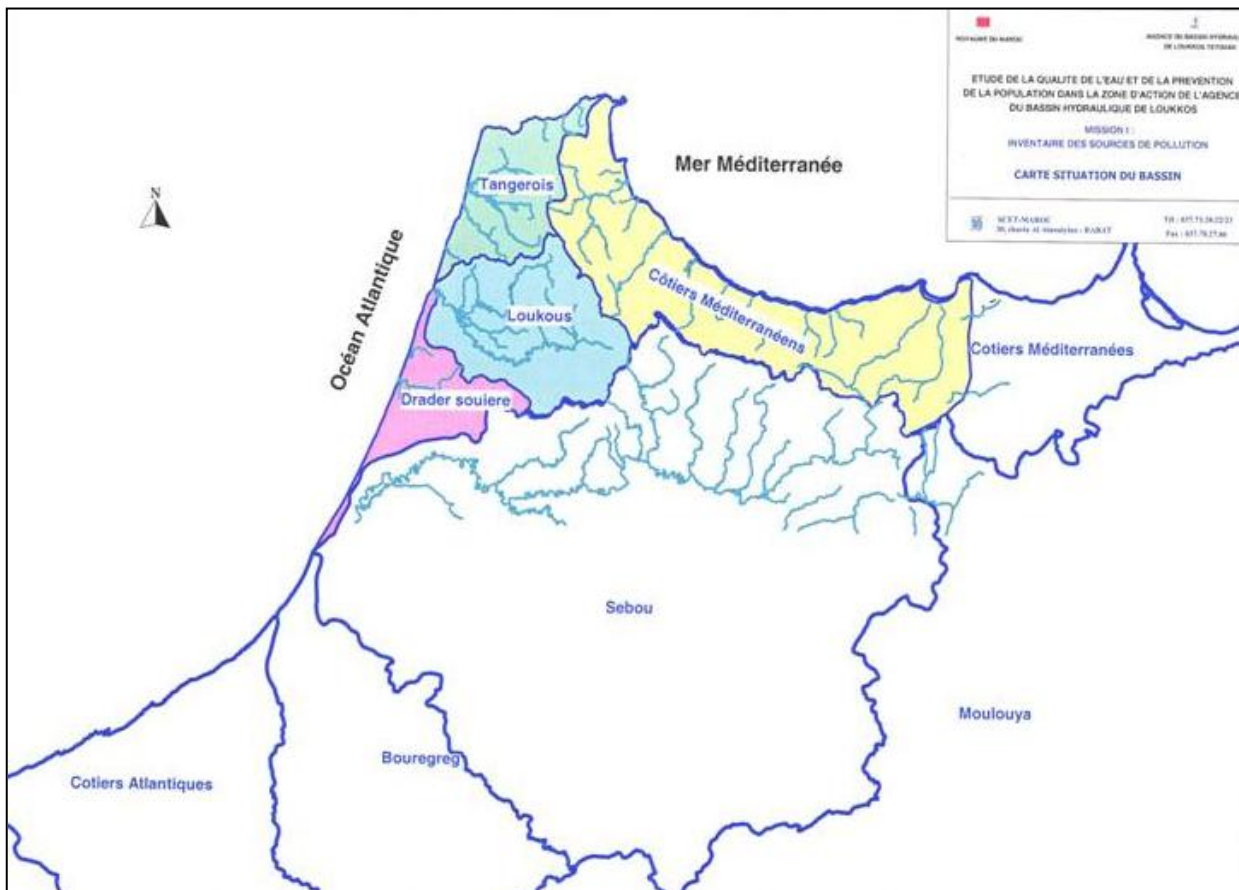
Le bassin versant du Loukkos occupe une superficie totale de 4 771 Km² et se divise en deux sous-bassins versants (**carte 1**) :

- Dradère-Souaire-M'da : c'est un sous-bassin qui abrite les oueds Dradère, Souaire et M'da sur une superficie de 1 041 km².
- Loukkos : s'étendant sur une superficie de 3 730 km², ce sous bassin regroupe trois principaux oueds : Loukkos, Ouarour et Makhazine.

La population a atteint 700 000 habitants en 1994 dont 35% est urbaine. La pluviométrie interannuelle varie de 600 mm au niveau de la bande côtière et la basse vallée du Loukkos à 1800 mm sur les hauts reliefs du bassin du Loukkos. La température moyenne est entre 16 et 19°C avec un minimum en Janvier et un maximum en Août.

II.1.2. Présentation du bassin versant du barrage Oued Elmakhazine

La zone d'étude fixée par l'agence du bassin hydraulique du Loukkos (ABHL), concerne le bassin versant du barrage OUED ELMAKHZINE, c'est un sous bassin du bassin versant Loukkos, il est situé en amont de l'Oued Loukkos, délimité par la ville de Chefchaouène au nord-ouest, par la ville d'Ouezzane au sud et par la ville de Ksar kébir à l'Est (Carte 1). Le principal cours d'eau est l'Oued Loukkos et les principaux affluents sont oued Tazarine, Zendoula, Elmansoura, Azla, Zaz,etc. Il s'étend sur une superficie de 1820 Km². Le barrage Oued Elmakhazine a été mis en service depuis 1979 pour satisfaire les besoins de la région en eau potable, en énergie et en irrigation. Il est sous forme d'une digue en enrochements et alluvions et contrôle le bassin versant et le régularise grâce à sa retenue qui est d'un volume de 773 Mm³ et ses apports moyens annuels de 800 Mm³.



Source : ABHL

Carte 1. La zone d'action de l'Agence du Bassin Hydraulique du Loukkos

II.1.3. Situation administrative du site

Sur le plan administratif le bassin englobe trois provinces : la province de Chefchaouène, la province de Larache, et la province de Ksar Kébir.

Un questionnaire auprès des autorités locales de ces trois provinces nous a permis de déterminer les communes appartenant à notre zone d'étude, elles sont au nombre de 14 et regroupent 173 douars (**tableau 1**).

Quelques communes ne sont pas contenues dans le bassin pour leur totalité mais uniquement une partie telles que la commune de DERDARA, FIFI, OUEZZANE,.....etc.(**voir carte 2**)

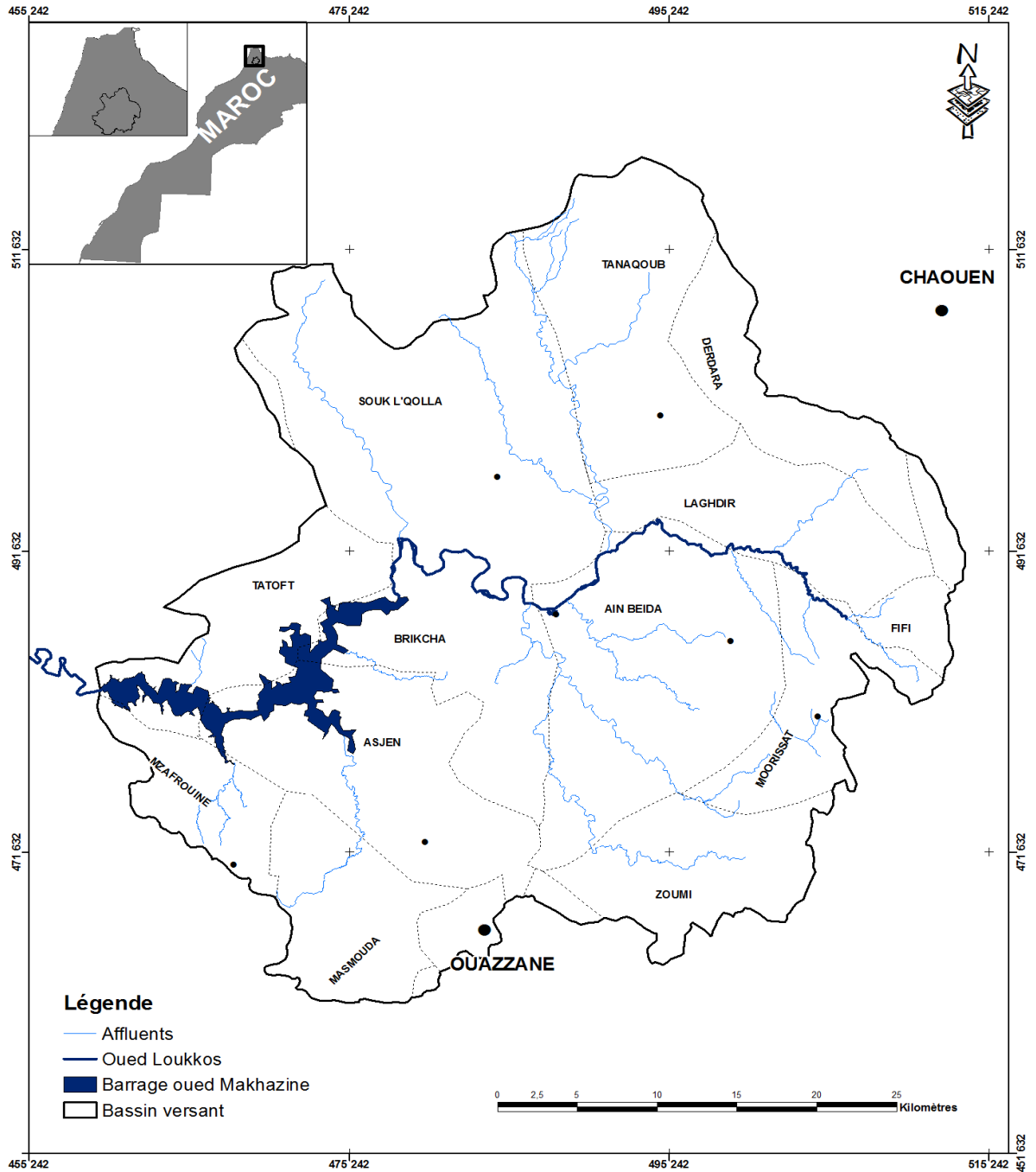
Tableau 1. La répartition des communes et des douars

PROVINCE	CERCLE	COMMUNE	NOMBRE DE DOUARES
CHEFCHAOUEN	BAB TAZA	Derdara	6
		Fifi	4
		Laghdir	15
		Tanakoub	17
	MOQRISATE	Ain bida	28
		Asjen	13
		Brikcha	15
		Mokrissate	16
		Zoumi	17
		LARACHE	KSAR EL
	KEBIR	Tatoufet	4
SIDI KACEM	OUEZZANE	Masmouda	17
		Mzefroune	7
		Ouezzane	1
TOTAL	4	14	173

II.2. Les activités pratiquées sur la zone d'étude

II.2.1. L'extraction de l'huile d'olive

Le bassin hydraulique du Loukkos est connu par la forte activité d'extraction de l'huile d'olive qui est pratiquée par sa population. Les procédés utilisés pour l'extraction sont de deux types : le système discontinu par presse et le système continu. Le système discontinu par presse comprend le procédé traditionnel et semi moderne. Le système continu est un système moderne qui fait la séparation en trois phases ou en deux phases (**Cf. figure 1**).



Carte 2. Situation administrative du bassin versant barrage oued Elmakhazine

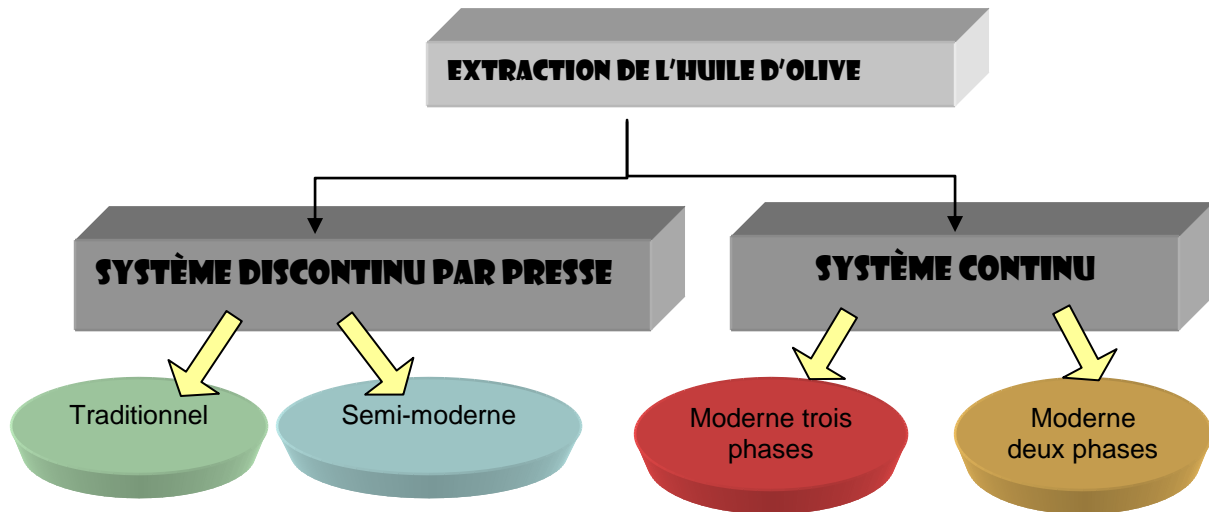


Figure 1. Schéma des types de procédés de fabrication de l'huile d'olive

II.2.1.a - Système discontinu par presse

- **Traditionnel**

Le système discontinu par presse (**Figure 2**) est le plus ancien procédé qui a été utilisé pour extraire de l'huile d'olive. C'est un système par pression avec broyeur appelé moulin ou mâassra. Le broyage des olives et leur malaxage se font en même temps sous des meules tirées par un animal. Une pâte est obtenue au bout de quatre vingt dix minutes environ, elle est

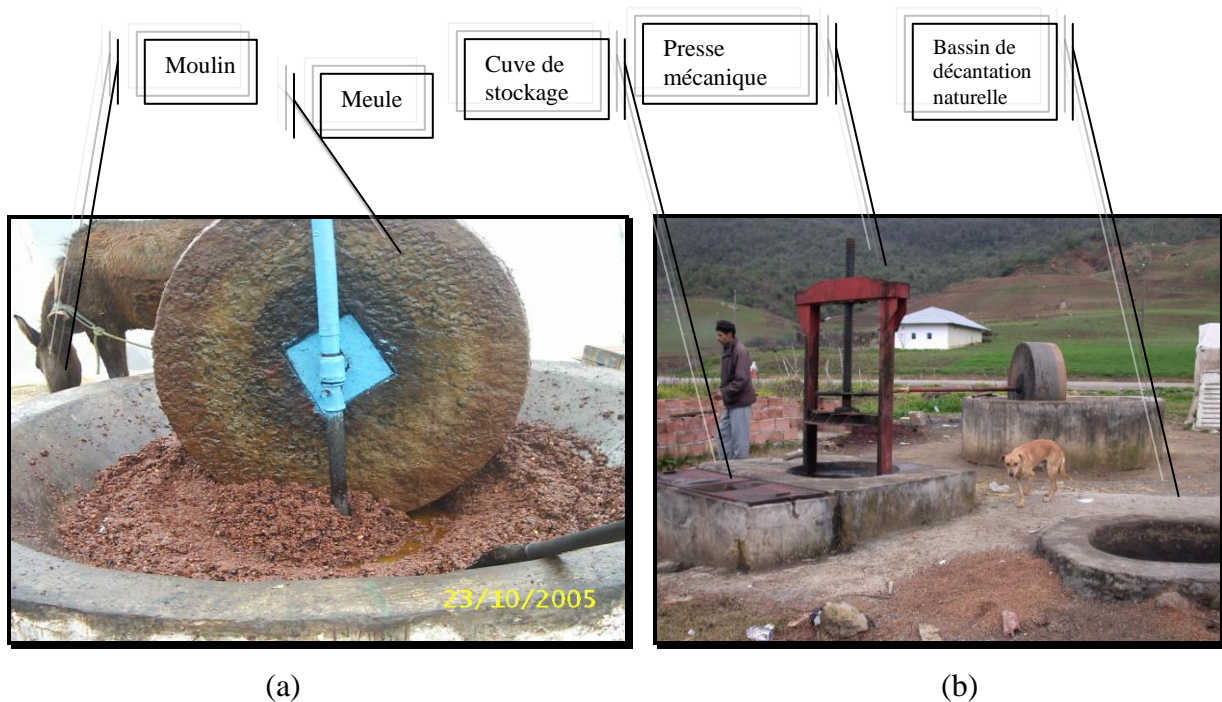


Figure 2. Photos de mâassra traditionnelle (a) broyage ; (b) séparation

composée de grignon et un moût contenant l'huile et les margines. La séparation des phases solide-liquide se fait par simple pression, la pâte d'olive est placée entre les scourtins (une sorte de filtres sous forme de disques) qui subissent une pression mécanique qui peut durer 1 à 2 heures, alors que l'huile est séparée des margines par décantation naturelle et on peut effectuer plusieurs lavages à l'eau de cette huile. La capacité du moulin de ces unités traditionnelles ne dépasse pas 300 Kg d'olive.

- **Semi-moderne**

Comme son nom l'indique le système semi-moderne (**Figure 3**) est le système discontinu traditionnel à parties modernisées. Les parties qui sont modernisées sont le moulin et la presse. Dans ce cas la mobilité des broyeurs du moulin est assurée par un moteur électrique, et la pression est appliquée par une presse hydraulique. Le procédé est toujours en discontinu, c'est-à-dire que la mise de pâte sur les scourtins est assurée manuellement, la décantation est naturelle.

La capacité de trituration du moulin dans ce cas est un peu plus élevée, elle peut aller jusqu'à 800 Kg d'olive.

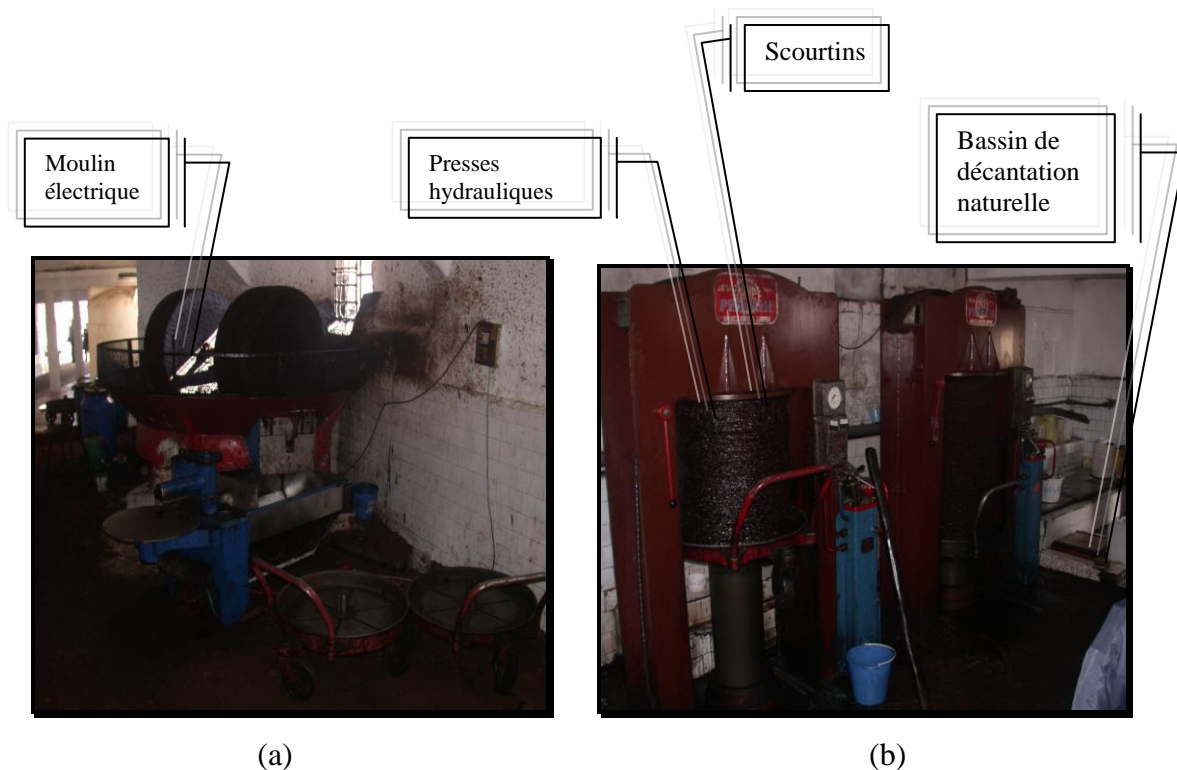


Figure 3. Photos d'une unité semi-moderne (a) broyage ; (b) séparation

II.2.1.b- Système continu

- **Système à trois phases**

Le système continu est apparu dans les années 70, avec une conception moderne (**Figure 4**) pour l'extraction de l'huile d'olive remplaçant ainsi le pressage traditionnel. Il fait appel à des centrifugeuses horizontales appelées "décanteurs", selon (CAR/PP, 2000) il possède les avantages suivants :

- Meilleur rendement d'extraction en huile,
- Simplification mécanique,
- Elimination des scourtins,
- Elaboration en continu,
- Besoin en main d'œuvre moins important,
- Superficie occupée par l'installation plus faible.

Comme le système discontinu, le système continu nécessite une phase de broyage réalisée dans un broyeur à marteaux, la pâte obtenue est envoyée dans une centrifugeuse horizontale grâce à une pompe doseuse à vitesse variable. Ayant des densités différentes, le grignon, l'huile d'olive et l'eau de végétation sont séparées, chaque composante à part. L'huile sortant de la centrifugeuse rejoint une autre centrifugeuse verticale qui permet une meilleure séparation liquide-liquide pour éliminer les traces de margines de l'huile.

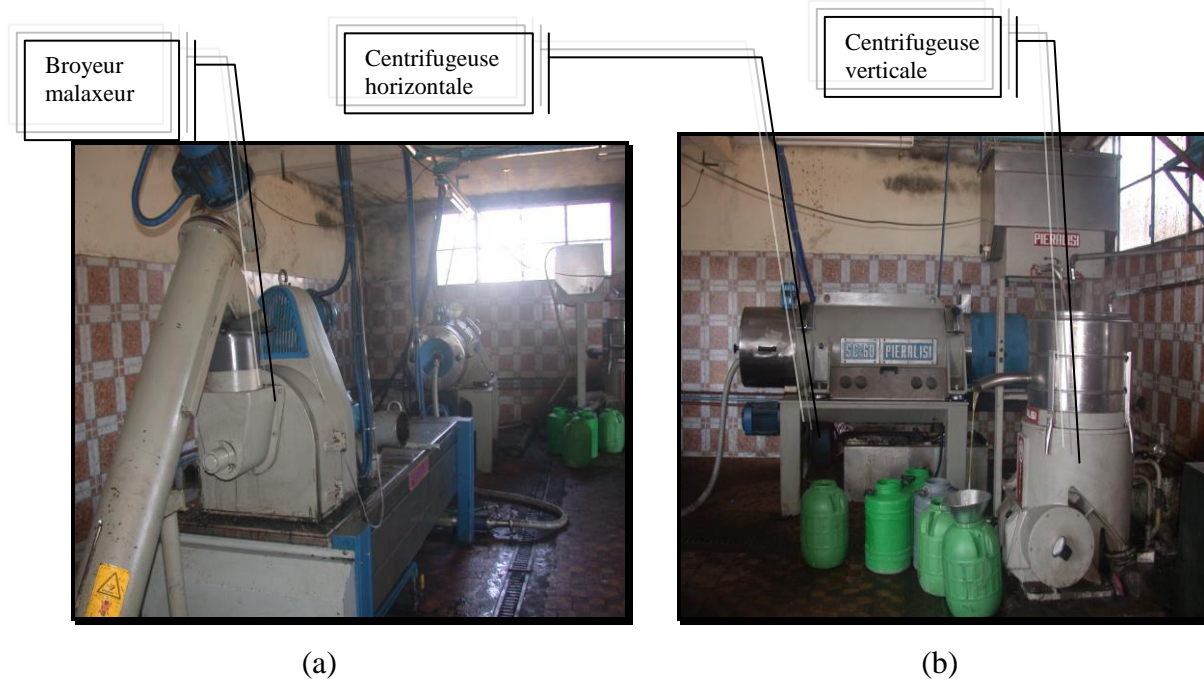


Figure 4. Photos du système continu à trois phases (a) broyage ; (b) séparation

Au cours de l'extraction en continu le processus connaît des additions progressives en eau qui deviennent plus importantes de l'amont vers l'aval. Elles atteignent 100L d'eau /100 Kg d'olive pendant la décantation. Cette forte consommation en eau du procédé se traduit par des rejets importants en margine dont l'impact est non négligeable pour l'environnement.

- **Système à deux phases**

La forte quantité de résidus liquides générée par le procédé à trois phases ainsi que l'obligation législative à traiter les rejets des huileries ont renforcé le développement de nouvelles technologies dont la centrifugation à deux phases.

C'est un système qui a permis d'atténuer l'impact des résidus sur l'environnement grâce à l'économie d'eau et d'énergie d'une part, et la diminution des rejets de margines d'autre part. La nouveauté qui a été apportée au système est l'élimination de l'étape d'addition d'eau pendant la phase de décantation. On obtient alors deux phases : l'huile d'olive et le grignon humide ; ce dernier renferme la phase solide (pulpe et noyau) et la phase liquide (eau de végétation) il est appelé aussi grignon à deux phases (MARC).

II.2.2. Les activités secondaires

A côté de l'activité principale pratiquée par les personnes enquêtées qui est la trituration de l'huile d'olive, on trouve une autre activité aussi bien importante : C'est l'agriculture. Plusieurs types de culture: céréales, fruits et légumes sont pratiqués dans cette région. D'autres activités sont aussi présentes sur le bassin, c'est l'élevage qui est pratiqué par 3,6% des personnes enquêtées, l'apiculture, le commerce et la mouture de blé sont également pratiqués par quelques-uns. Généralement on note une absence d'activités polluantes sur ces sites enquêtés.

II.2.3. Recensement des produits et déchets susceptibles d'être rencontrés sur le site

La figure 5 est une illustration de l'ensemble des produits et rejets de l'industrie oléicole. Le procédé est décrit de manière générale. La matière première qui est l'olive après extraction donne lieu à un produit fort apprécié qui est l'huile d'olive, mais donne aussi lieu à des résidus qui ne sont jusqu'à présent pas ou peu valorisés par l'industrie oléicole.

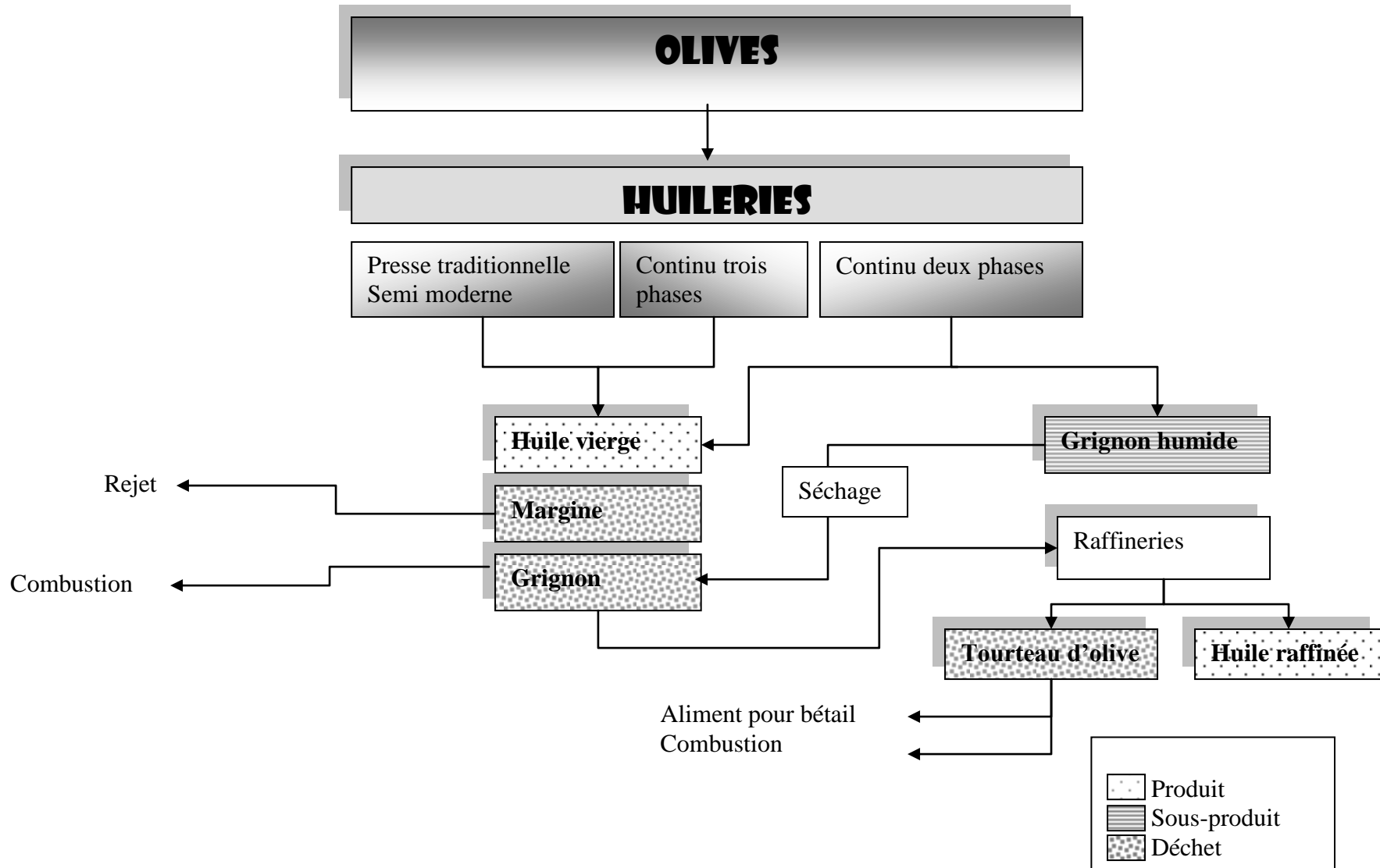


Figure 5. Les produits, les sous-produits et les résidus de l'industrie oléicole

II.2.3.a- Les produits de l'industrie oléicole

L'huile d'olive est classée en cinq catégories :

1. **L'huile d'olive vierge** obtenue par les procédés physiques d'extraction (broyage, décantation, centrifugation) et peut être de trois qualités différentes (**figure 6**) : **l'huile d'olive extra vierge** dont l'acidité libre ne dépasse pas 1% en poids, **l'huile d'olive vierge** ou **fine** avec une acidité inférieure à 2%, et **l'huile d'olive vierge courante** qui possède une acidité de 3,3% maximum.
2. **L'huile d'olive lampante** : inapte à la consommation avec une acidité supérieure à 3,3%, elle est destinée à une utilisation autre que l'alimentation.
3. **L'huile d'olive raffinée** : c'est l'huile lampante raffinée sans altération de sa structure glycérique.
4. **L'huile d'olive** : c'est un mélange de l'huile d'olive vierge et de l'huile d'olive raffinée.
5. **L'huile de grignon d'olive** : extraite à partir du grignon via des solvants.

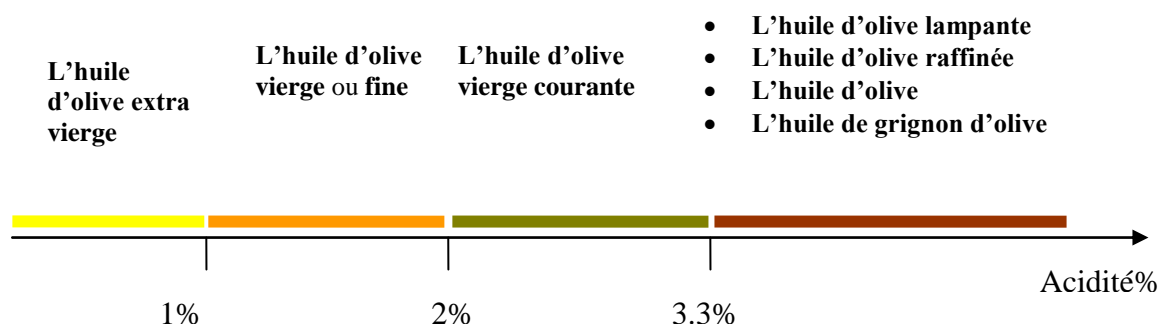


Figure 6. Classification de l'huile d'olive selon sa qualité

II.2.3.b- Les sous-produits de l'industrie oléicole

Les principaux déchets générés par l'industrie d'extraction de l'huile d'olive sont :

Les margines, constituées des eaux de végétation des olives mélangées aux eaux d'addition dans le procédé. Elles se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre à noire avec une forte odeur d'olive et un aspect trouble. Leur pH est acide (4 - 5,5) avec un fort pouvoir tampon et une odeur fétide qui se développe au fur et à mesure que les margines vieillissent. Elles ont généralement une forte salinité due à l'ajout important de sel pour la conservation des olives.

Le grignon, c'est le résidu solide, constitué de la pulpe, du noyau et du tégument de l'olive qui ont des compositions chimiques différentes. Leurs proportions dans le grignon varient selon le procédé technologique (Nefzaoui, 1991) son taux d'humidité varie de 5 à 40% et la proportion en matières grasses peut atteindre 7% (CAR/PP, 2000). Le grignon possède un pouvoir calorifique de 2950Kcal/Kg (Nefzaoui, 1991) ce qui permet son utilisation dans la majorité des cas comme

combustible. Il peut également être utilisé comme alimentation pour le bétail, sa valeur nutritionnelle a été démontrée par Nefzaoui (1991). Comme il peut subir une deuxième extraction de l'huile résiduelle dans les raffineries pour la production de l'huile de grignon.

II.2.4. Les pratiques environnementales dans la zone d'étude

Dans l'absence d'une solution de traitement des margines qui soit à la fois efficace et économique surtout pour les huileries traditionnelles, ces unités de trituration rejettent les eaux résiduelles de leur activités dans la nature.

Sur la zone d'action de l'agence du bassin hydraulique du Loukkos une méthode de gestion des rejets liquides des huileries a été mise en place afin de minimiser l'impact des margines sur les ressources en eau de la région. La solution consiste alors en la construction par les propriétaires des huileries de grande capacité de production de bassins non étanches (**Figure 7**) pour le stockage des margines en vue d'une éventuelle évaporation naturelle, et par conséquent éviter leur déversement de manière aléatoire dans la nature ou dans le réseau public.

Cependant, ces bassins créés au sein des sites de production ne possèdent pas une capacité de stockage suffisante pour accueillir le volume annuel de margines produit par l'unité. De même la non étanchéité de ces bassins permet l'infiltration par le sol des margines. A ces inconvénients s'ajoute l'accumulation des margines d'une année à l'autre car la profondeur des bassins ne permet pas aux margines de s'évaporer avant le début de la campagne oléicole suivante.

Par contre les unités de moyenne et petite capacité de production aucune politique de gestion de rejets liquides ne leur a été proposées jusqu' à présent, et de ce fait ces unités continuent à rejeter leur margines dans l'environnement (**Figure 8**).

II.3. L'impact des margines sur l'environnement

Dans cette activité d'origine naturelle, dans laquelle aucun produit chimique n'est ajouté au cours du procédé industriel, l'eau de végétation des olives rejetée possède un caractère polluant très considérable.



Figure 7. Photos des bassins de stockage des margines



Figure 8. Photo de rejet de margines dans la nature

II.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines

Les margines ont un aspect trouble, une coloration brune-rougeâtre à noire et leur odeur rappelle celle de l'huile d'olive, pouvant devenir gênante lors des phénomènes de rancissement ou de fermentation anaérobie (Ranalli, 1991a). Elles présentent un problème environnemental considérable à cause de leur forte charge polluante due au pourcentage très élevé en substances organiques : les sucres, les tannins, les polyphénols, les polyalcools, les pectines, et les lipides (D'Annibale et al, 1998 ; Fki et al., 2004) et à cause de leur résistance à la biodégradation due à leur forte concentration en polyphénols (Sabbah et al., 2004). Les concentrations en DCO et en DBO que l'on peut rencontrer dans un rejet de margines sont respectivement de (50-150 g/l) (Bertin et al. , 2004) et (3.05-3.39 g/l) (El Hadrami et al., 2004), ce qui lui confère un caractère polluant 200 fois supérieur à celui d'une eau usée urbaine (Kachouri et al., 2005). L'acidité des margines est entre (4.5-5.9) (C.O.I, 1990), et sa conductivité varie de 18.73 à 56.13 ms/cm (El Hadrami et al., 2004).

En général, les margines sont composés d'une variété de composés organiques et minéraux, de nature et de concentration très différentes. Cette variation est due à plusieurs facteurs on en site :

- Stade de maturation des olives,
- Conditions climatiques,
- Variété des oliviers (Miranda et al., 2001),
- Système de culture,
- Situation géographique,
- Système d'extraction de l'huile d'olive qui est l'élément le plus important (Martin et al, 1991).

Torrecilla et al. (2007) ont rapporté la composition chimique élaborée par Aragon et Palancar (2001) pour chaque partie de l'olive (**Tableau 2**). Il apparaît évident que l'eau de végétation est le constituant majeur du fruit, suivi de l'huile puis des autres fractions : organique, minérale, azotée et les polyphénols.

Tableau 2. Composition de l'olive (Aragon et Palancar, 2001)

%	Pulpe	Noyau	Amandon
Eau	50-60	9,3	30
Huile	15-30	0,7	27,3
Matière azotée	2-5	3,4	10,2
Sucres	3-7,5	41	26,6
Cellulose	3-6	38	1,9
Matière minérale	1-2	4,1	1,5
Polyphenols	2-2,25	0,1	0,5-1
Autres	-	3,4	2,4

II.3.1.a- Composition minérale

La fraction minérale des margines est constituée de Sodium, Chlorures, Potassium, Calcium, Phosphore, Fer et Magnésium (El Hadrami, 2004). Ceci a permis à plusieurs chercheurs de proposer leur éventuelle utilisation comme fertilisants des terres agricoles (Cereti et al., 2004 ; D'Annibale et al., 2004 ; Walker et al., 2008 ; Komilis et al., 2005 ; Paredes et al., 1999 ; Rinaldi et al., 2003 ; Yaakoubi et al., 2009 ; Zenjari et al., 2001).

II.3.1.b- Composition organique

Les margines contiennent des composés organiques de nature et de composition très différentes. En plus des composés lignocellulosiques et des pectines qui proviennent de la pulpe d'olive (Fernandez Diaz et al., 1983 in Hamdi, 1991) on trouve les sucres simples : raffinose, mannose, saccharose, glucose, arabinose et xylose. Plusieurs acides aminés ont été identifiés : acide aspartique et glutamique, la proline et la glycine. Les vitamines sont également présentes : vitamine B et vitamine PP (Salvemini, 1985 in Hamdi, 1991).

Fiestas Ros de Ursinos (1981) a signalé la présence des acides fumarique, glycérique, lactique, malique et malonique. La fraction huileuse dans les margines est très variable selon le processus d'extraction ; l'acide oléique est l'acide gras le plus abondant (65%).

II.3.1.c- Les composés phénoliques

Les centaines de composés phénoliques identifiés jusqu'à présent possèdent une diversité de point de vue moléculaire et peuvent être classés selon le nombre d'atomes de carbone et la structure

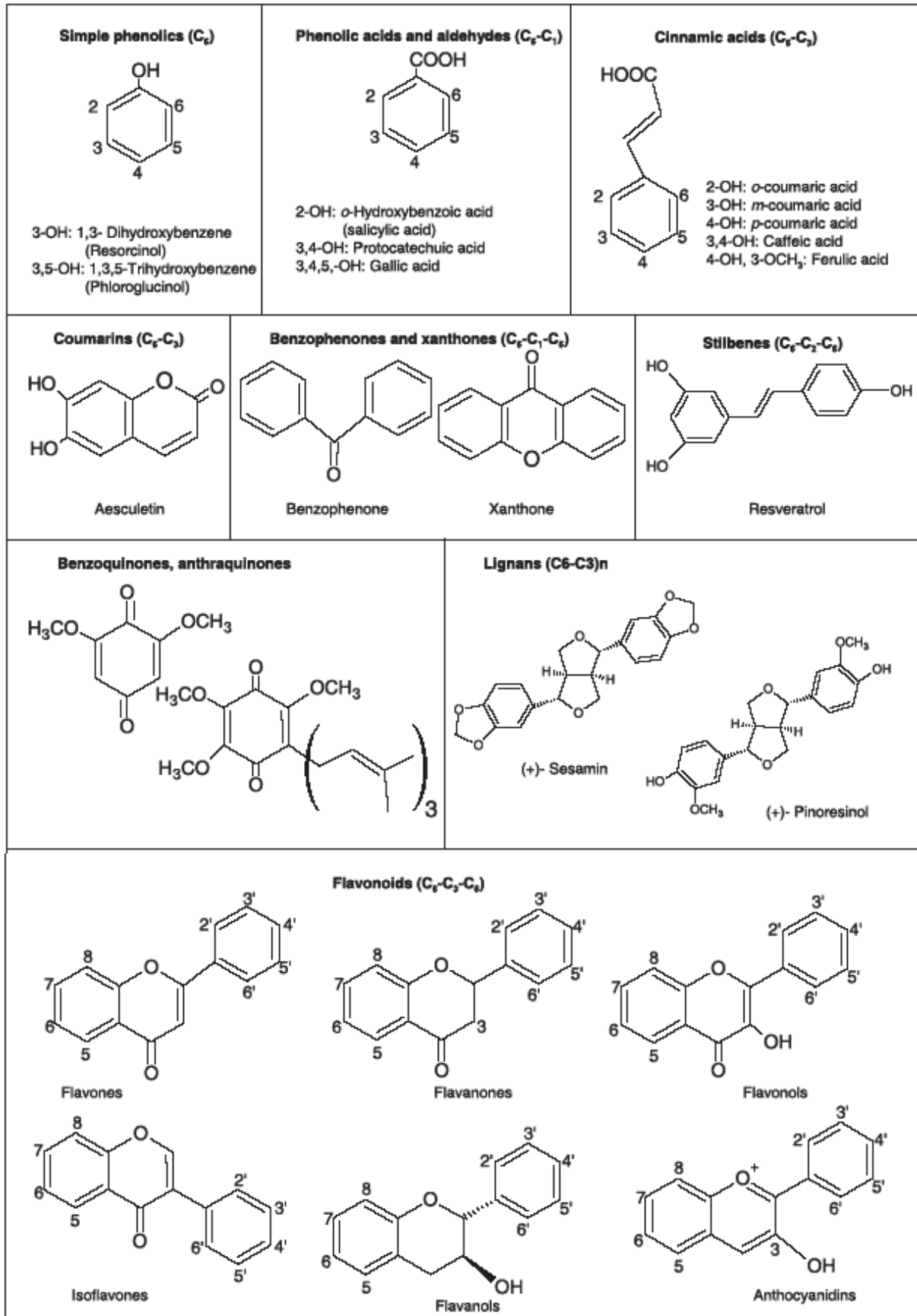


Figure 9 : Les principales familles de composés phénoliques (Soto et al., 2011)

(Harbourne, 1989 ; Vermerris et Nicholson, 2006 ; Crozier et al., 2006) mais également selon leur origine qu'il soit à partir d'une synthèse chimique ou biosynthèse par voie naturelle. **La figure 9** résume les grandes familles de polyphénols existantes. Les polyphénol en général sont responsables des fonctions structurales et protectrices de la plante, ils contribuent dans la coloration, la saveur et l'amertume des fruits et légumes. Ils étaient reconnus être bénéfiques pour la santé humaine grâce à leur activité antioxydante qui leur offre une partie du pouvoir anti-cancéreux (Bonfili et al., 2008).

Les composés phénoliques présents dans les margines sont de deux types et déterminent leur couleur. Les premiers sont de poids moléculaire inférieur à 20000 donnent la coloration rouge et correspondent aux tannins, anthocyanes, oligomères et monomères phénoliques, très toxiques mais biodégradables. Les seconds responsables de la coloration noire et possèdent un poids moléculaire supérieur à 20000, peu toxiques et difficilement biodégradables (Bertin et al., 2001).

La formation des phénols libres est due pour la plupart à l'hydrolyse enzymatique des glucosides et des esters de la pulpe des olives. Leur solubilisation dans l'huile est cependant inférieure à celle qui se produit dans l'eau de végétation où se trouvent des quantités significatives d'acide cafeique, de tyrosol et d'hydroxytyrosol (Fki et al., 2005 ; De Marco et al., 2007 ; El Abbassi et al., 2012) (celui-ci provient de l'oleuropéine du fruit et le tyrosol de l'amandon) ; de plus on trouve les acides para-coumarique (Tuck et al., 2002 ; Fki et al., 2005 ; El Abbassi et al., 2012), vanillique (De Marco et al., 2007), protocathechique, dihydrocafeique, dihydrocinnamique, cinnamique (Tuck et al., 2002), 2-6 dihydroxybenzoïque, 3-4-5 triméthoxybenzoïque, 3,4-Dihydroxyphénylacétique, vétratrique, syringique, et gallique, ainsi que de l'oleuropeine (Tuck et al., 2002) , 1-cafeyl-glucose, 4-monoglucoside et diglucoside du 3-4 dihydroxyphényléthanol, apigénine, cyanidine, lutéoline-7 glucoside, quercitine et flavonol, de telle substances notamment les tannins inhibent, réduisent ou ralentissent, à des degrés divers l'activité de la microflore (Ryan, 2002)

II.3.2. Caractéristiques microbiologiques

Dans le milieu représenté par l'effluent, on retrouve des micro-organismes qui se développent mais dont l'activité est fortement inhibée ; ils sont représentés par des espèces de levure, schizomycètes, actinomycètes et des moisissures. De point de vue hygiénique, l'effluent ne constitue pas un problème du fait qu'il ne contient pas de micro-organismes pathogènes. Le pouvoir antimicrobien de l'eau de végétation est due essentiellement à l'action des phénols libres et des flavonoïdes, ces derniers sont des polymères de nature phénolique qui se forment pendant le broyage de l'olive à partir des orthodiphénols sous l'action des phenoloxydases. Il est probable que les phénols agissent sur les micro-organismes en dénaturant les protéines cellulaires et en abîmant les membranes. Quelques une réduisent sensiblement la tension superficielle et c'est précisément cette propriété qui en accentue l'action antimicrobienne.

II.3.3. Impact sur le milieu naturel

Le caractère significatif de l'impact des margines sur le milieu naturel est issue du caractère de la margine elle-même. Berndt et al. (1996) expliquent qu'en effet, la forte acidité des effluents détruit la microflore du sol, et son caractère visqueux entraîne la formation d'un dépôt huileux sur le sol et provoque par ailleurs son imperméabilisation et son asphyxie. De même la présence de sels potassiques en fortes teneurs entraîne un effet toxique sur les plantations.

Ils ajoutent aussi que la concentration qui est de 200 fois plus que les eaux usées urbaines fait que les margines sursaturent le milieu récepteur (cours d'eau, barrages,...) et provoquent des conditions d'anaérobiose et des dégagements d'odeurs nauséabondes. Ils mettent aussi le point sur le risque important que présente la concentration des margines en phénols quant à la pollution des nappes souterraines suite aux déversements directs ; sans traitement préalable ; dans les oueds, milieux favorables à une alimentation directe de la nappe. Les polyphénols associés au Chlore forment les Chlorophénols néfastes pour la santé.

II.3.4. Identification des milieux et cibles susceptibles d'être atteints

D'après l'étude des caractéristiques physico-chimiques des margines et de l'impact qu'elles peuvent générer, on peut identifier toutes les cibles possibles qui sont sensibles à ce types de rejets.

Pour mieux cerner toutes les cibles, un schéma expliquant les modes de transfert possibles, les milieux de transfert et les milieux d'exposition à la pollution en margines a été réalisé (**Figure 10**). Les margines une fois rejetées dans la nature peuvent s'infiltrer dans le sous-sol ou s'écouler sur la surface du sol. En s'infiltrant, les margines peuvent atteindre une nappe souterraine si elle existe. Celle-ci lorsqu'elle est utilisée comme une source d'alimentation en eau potable, peut présenter des nuisances pour l'homme et pour les plantes en cas d'utilisation pour l'irrigation.

La nappe peut avoir des échanges avec une rivière et de ce fait la contaminer par les margines, ce qui engendrera une intoxication des plantes se trouvant à proximité de la rivière et de la faune y vivant (poisson, plancton,...) sans négliger les effets sur la population vivant sur ses bord. Il faut ajouter aussi les dégagements d'odeurs, et l'incapacité de l'usage domestique de ces eaux, etc.

L'écoulement des margines sur la surface du sol peut engendrer un transfert du polluant vers la rivière proche du point de rejet. De ce fait, il est susceptible de rencontrer le même polluant dans la nappe présentant des échanges avec cette rivière, et on constatera par la suite les mêmes impacts sur les mêmes cibles cités ci-dessus.

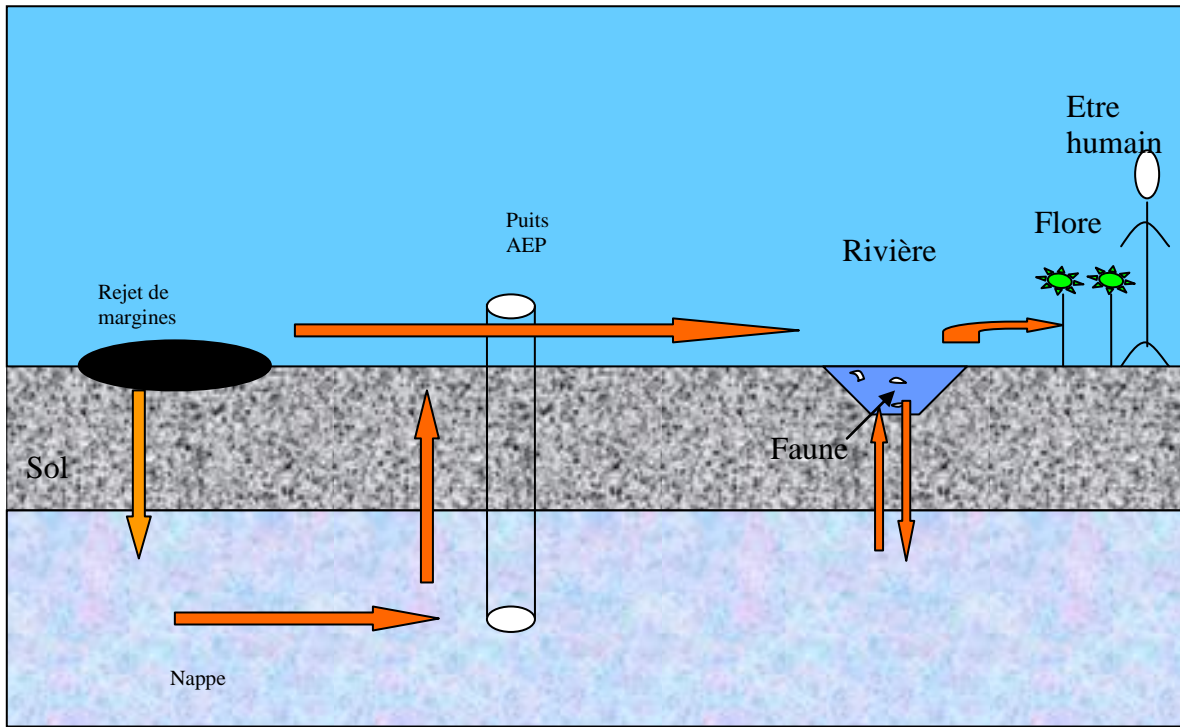


Figure 10. Identification des modes de transfert des margines dans le milieu naturel



Figure 11. Photos de l'impact visuel des rejets de margines par les huileries sur l'oued Zendoula

II.3.5. Le constat visuel d'un impact

Au cours d'une visite préliminaire des sites d'huileries industrielles on a pu constater visuellement la pollution de leurs environs à savoir le sol, et les eaux de surface en aval des rejets.

Sur les photos (**figure 11**) on distingue la saturation des eaux de l'oued Zendoula par les margines à cause des pratiques non écologiques des propriétaires des huileries et dans l'absence d'une solution de traitement qui soit à la fois efficace et non coûteuse.

N.B : la visite préliminaire a été effectuée en pleine campagne oléicole, durant cette période le stockage des margines des unités modernes à trois phases se fait dans des bassins non étanches à faible capacité de stockage, par conséquent on a assisté aux rejet direct des margines dans l'oued Zendoula.

II.4. Les méthodes de traitement des margines

Dans les publications techniques et scientifiques sur le traitement des margines, on arrive à citer jusqu'à plus de 20 procédés ou technologies applicables au traitement des margines à des fins de minimisation, d'élimination ou de valorisation. Il s'agit, dans la plupart des cas, d'opérations élémentaires ou combinées essayées en laboratoire ou dans une installation pilote, sans projection industrielle ultérieure. A titre récapitulatif on cite les technologies qui sont potentiellement applicables :

- Evaporation naturelle dans les bassins ou les lagunes,
- Utilisation en fertirrigation,
- Déshydratation – évaporation – forcée - concentration thermique,
- Incinération,
- Distillation,
- Procédés membrabaires : ultrafiltration, osmose inverse,
- Dégradation microbologique, obtention de protéines,
- Epuration physico-chimique,
- Epuration biologique anaérobie et aérobie.

Les systèmes de traitement des margines sont nombreux et peuvent être classés en trois catégories, ils sont utilisés seuls ou combinés :

- Les procédés physiques,
- Les procédés chimiques,
- Les procédés biologiques.

Le choix du système de traitement dépend de plusieurs facteurs, à savoir le système d'extraction utilisé, la possibilité de stockage et le rapport entre la charge produite par les huileries et la population locale (Francesco, 1993 in Aissam, 2003).

II.4.1. Les procédés physiques

Les procédés physiques sont basés sur le principe de séparation des matières minérales et organiques solubles et insolubles de la phase aqueuse. Ils utilisent des processus thermiques ou des techniques membranaires.

II.4.1.1. Evaporation

II.4.1.1.a. Les bassins d'évaporation naturelle

Elle est également dénommée évaporation naturelle en bassins. Elle consiste en une évaporation naturelle favorisée par l'action du soleil et du vent. La méthode d'évaporation naturelle en bassins fut le premier traitement appliqué pour résoudre le problème des margines. La capacité de ces réservoirs est très variable et fonction, naturellement, de la capacité des huileries d'olive qui

s'en servent. Ainsi, leur capacité peut être d'environ 300 m³ dans les huileries d'olives petites à plus de 70000 m³.

Les travaux de Cabello et al. (1981) ont révélé la production d'une autoépuration des margines par les levures pendant son séjours dans les bassins d'évaporation. Les variations observées sont :

- Une faible variation des microorganismes dépendant de la température ambiante et de la profondeur des bassins.
- Une diminution de la matière organique n'intervenant que pendant le premier mois du séjour.
- Une légère modification du pH.

Cependant, la méthode présente quelques inconvénients :

- Problème d'esthétique et odeurs nauséabondes,
- Faible biodégradation,
- Formation d'une pellicule lipidique étanche à la surface qui entrave la pénétration de la lumière et limite l'évaporation de l'eau,
- Enorme modification du bilan hydrique par une variation de la pluviométrie (Lutwin et al., 1996 ; Annaki et al., 1999a in Aissam).
- Occupation de grandes surfaces de terrain qui sont difficiles à aménager dans les zones peuplées.

Kavvadias et al. (2010) et Sierra et al. (2001) ont étudié l'effet sur un sol calcaire du stockage des margines dans des bassins d'évaporation perméables, ils ont aboutit aux mêmes résultats : La nature du sol permet la neutralisation du pH du rejet, alors que le pH du sol est temporairement affecté. La fraction argileuse du sol permet de retenir la majorité des composés organiques et des nutriments, leur concentration diminue en profondeur. La concentration résiduelle des polyphénols totaux, et des éléments suivants : P, K, SO₄²⁻, Cl⁻, B, Cu, Mn, Fe et Zn demeure existante dans la surface du sol même après 6 ans de dépôt, ce qui peut engendrer la contamination de la nappe souterraine. Jail et al. (2010) ont essayé le co-traitement des margines avec les eaux usées urbaines par stabilisation dans les bassins d'évaporation naturelle. Les résultats ont révélé une diminution considérable de la DCO, de la fraction phénolique et de la phytotoxicité des margines. Cependant, la fraction huileuse semble affecter l'efficacité du processus d'épuration ce qui nécessite une étape de déshuilage avant la mise en bassins des effluents.

II.4.1.1.b. Evaporation forcée

Il s'agit d'un procédé destiné à favoriser la formation de particules aqueuses fines par l'injection à pression dans des buses d'aspersion ou de nébulisation (Fiestas Ros de Ursinos et al., 1992 in Aissam). Ainsi, on favorise l'action des rayons solaires et du vent et l'on améliore

notablement l'évaporation. Un bâti de pompage est installé au bord des bassins, il aspire la margine et l'injecte dans un réseau de buses de nébulisation. L'excédent non évaporé tombe de nouveau dans l'étang. Ces systèmes sont coûteux en investissement et en énergie et ne résolvent pas bien non plus le problème des sédiments de fond.

II.4.1.1.c. Evaporation thermique

Les margines sont concentrées sous l'effet thermique afin d'éliminer une partie de l'eau. Le déchet solide est utilisable comme combustible ou fertilisant, ou bien ajoutée à des aliments secs pour animaux. Cette technique a montré sa crédibilité (Amirante et Montervino, 1996), l'eau séparée a une DCO moyenne de 1500-2000 ppm et le concentré obtenu a une teneur élevée en carbone. Néanmoins, ce type de traitement présente les problèmes suivants :

- Investissement élevé, justifié seulement dans des conditions de production très élevée.
- Emissions atmosphériques, devant être atténuées moyennant l'installation d'équipements de filtration et de lavage des gaz.
- Consommation énergétique et coûts de maintenance élevés.

II.4.1.2. Techniques membranaires

Les procédés à membranes, comme l'ultrafiltration et l'osmose inverse, sont des techniques qui permettent la concentration et la séparation sans avoir recours au processus thermiques. Elles ont été utilisées depuis 20 ans dans l'industrie alimentaire et actuellement elles connaissent une large utilisation en techniques de dépollution grâce à leur capacité de concentrer les sous-produits à intérêt tels que les protéines, les peintures recyclées, les métaux précieux ou les composés aromatiques. Dans le cas particulier des margines, deux courants sont obtenus : un courant d'eau qui peut être directement déversé dans le lit des fleuves et un courant avec une grande concentration en composants polluants des margines d'origine. Le procédé permet d'éliminer 100% de la DCO d'origine du courant. Ceci dit, les membranes expérimentent une rapide dégradation, ce qui se répercute directement sur le coût opérationnel, ce qui nécessite un traitement préalable, un traitement aérobie par exemple.

L'ultrafiltration est un procédé qui repose sur la filtration à travers une membrane permettant la rétention de macromolécules de masse moléculaire supérieure à 500. La séparation se fait sous l'effet d'un gradient de pression de 3 à 10 bar. C'est une technique qui est actuellement appliquée à l'échelle industrielle pour le traitement des margines, elle permet la réduction à 90% de la DCO. L'osmose inverse permet de séparer une solution en deux phases : l'une concentrée et l'autre diluée sous une pression allant jusqu'à 80 bar. Les margines ont été séparées en cinq fractions par ces deux techniques, la toxicité de ces fractions a été testée sur des organismes aquatiques. Les résultats ont révélé que la fraction la plus toxique est celle qui provient de l'osmose

inverse qui contient des composés à faible poids moléculaire tel que le catéchol et l'hydroxytyrosol (Fiorentino et al., 2003).

Turano et al. (2002) ont entrepris une expérience sur le traitement des margines par ultrafiltration précédée par la centrifugation qui a pour but d'éliminer les solides en suspension évitant ainsi le colmatage de la membrane. Les résultats ont aboutit un abattement de la DCO allant jusqu'à 90% et une réduction de 80% des solides en suspension.

II.4.2. Les procédés chimiques

II.4.2.1. Coagulation et floculation

La coagulation et floculation sont utilisées pour éliminer la turbidité et la couleur des margines causées par des particules très petites dites particules colloïdales (Fiestas Ros de Ursinos et al., 1992). La coagulation a pour but de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques. La floculation a pour but de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un flocc qu'on pourra facilement éliminer par décantation. Sarika et al.(2005) ont testé la performance de la coagulation et floculation par des poly-électrolytes par rapport à la coagulation et floculation par la chaux et le chlorure ferrique. Ils ont trouvé que les électrolytes à une dose de 2,3 g/l éliminent totalement les matières en suspension (MES), diminuent de 55% la DCO et de 23% la DBO₅. Tandis que la coagulation avec la chaux et le chlorure ferrique élimine le même pourcentage des MES mais des pourcentages moins inférieurs de DCO et DBO₅. Les électrolytes présentent un autre avantage, c'est la génération de petites quantités de boues par rapport à la chaux. Néanmoins, la coagulation par ces électrolytes demeure très coûteuse par rapport au chlorure ferrique et la chaux. Rizzo et al. (2008) ont employé la chitosane comme agent de coagulation floculation pour le prétraitement des margines, suivi d'un traitement par les procédés d'oxydation avancée. A une dose de 0,4 g/l les MES ont été éliminées à 81%, l'abattement de la DCO a atteint 85% après traitement par le procédé electro-fenton et 95% par le procédé photo-fenton.

II.4.2.2. Adsorption

L'adsorption consiste en la concentration du polluant organique dans un support solide ayant une grande surface spécifique. Comparée aux technologies alternatives, l'adsorption est la plus attractive grâce à sa simplicité de conception, d'opération à grande échelle et son rendement élevé (Soto et al., 2011). Parmi les adsorbants les plus utilisés on trouve le charbon actif, les minéraux, les polymères et les biosorbants :

II.4.2.2.a. Le charbon actif

Le charbon actif est constitué de petites couches de graphite avec une surface désordonnée, irrégulière et hétérogène. Ses propriétés adsorbantes dépendent de leur composition, des propriétés physico-chimiques et de la résistance mécanique. Pour contrôler la distribution de la taille des pores et afin d'améliorer la porosité du charbon actif les recherches se sont orientées vers l'activation physique ou chimique ou la combinaison des deux (Jones et al., 2002 ; Marsh et Rodriguez-Reinoso, 2006 ; Ioannidou et Zabaniotou, 2007 ; Yin et al., 2007 ; Paraskeva et al., 2008 ; Yuen et Hameed, 2009 ; Menendez et al., 2010). Récemment les charbons actifs ont commencé à être préparés à partir de matériaux à coût bas, un domaine dans lequel la disponibilité en constance de la ressource, la facilité de l'activation, la capacité, la sélectivité, la régénération et le coût sont décisif pour l'applicabilité de la méthode (Dabrowski et al., 2005 ; Marsh et Rodriguez-Reinoso, 2006). Cependant, la plupart des études sont limitées à l'échelle du laboratoire. Parmi les matières premières qui ont été proposées on cite : le bois (Mudoga et al., 2008), l'épi de maïs (Tseng et al., 2006), la graine de colza (Nabais et al., 2009), la noix de coco, de prunes et d'abricot (Shopova et al., 1997 ; Mohanty et al., 2005).

II.4.2.2. b. Les minéraux

Les adsorbants minéraux regroupent les matériaux siliceux, l'argile, et les zéolites naturelles qui possèdent une capacité d'échange ionique (Wang et Peng, 2009). La modification chimique peut augmenter l'affinité de ces matériaux vis-à-vis des composés phénoliques (Huang et al., 2008). L'efficacité d'adsorption des polyphénols et de la lignine provenant des margines sur la sépiolite a été rapportée par Ugurlu et Hazirbulan (2007). Akçay (2004) a proposé l'adsorption de p-chlorophenol sur la bentonite modifiée par le tétraéthylammonium, il a constaté que la capacité d'adsorption dépend de l'énergie relative entre l'adsorbant et l'adsorbat, entre l'adsorbat et le solvant, les interactions adsorbat-adsorbat.

II.4.2.2.c. Les polymères

Les polymères synthétiques incluent les matériaux de nature hydrophile ou hydrophobe, tels que le polystyrène les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Malgré leur surface spécifique qui est inférieure à celle du charbon actif, les polymères sont chimiquement durables, inertes et stables et possèdent une grande capacité d'adsorption, une facilité de régénération à faible coût et le moindre effet toxique (Geng et al., 2009). Il existe des travaux qui ont été mené sur l'adsorption des composés phénolique sur les résines macroporeuses sans groupement fonctionnel (Davis et al., 2004 ; Zabkova et al., 2006), chimiquement modifiées (Li et al., 2001) ou bien contenant des dérivés (Zhang et al., 2009).

II.4.2.2.d. Les biosorbants

La biosorption est un procédé de traitement d'effluents liquides par adsorption de leurs contaminants sur de la biomasse inerte de provenance végétale ou microbienne. Cette technique est

particulièrement efficace lorsque les concentrations en polluants sont faibles. Elle est donc appropriée aux micropolluants. Les matériaux bioadsorbants peuvent être constitués de déchets de fermentation, de boues activées, poudre d'algue séchée, de chitine et de chitosane. Ils contiennent une variété de groupes fonctionnels qui peuvent complexer les polyphénols.

La chitine est largement distribuée dans le monde vivant. C'est un composant de la paroi cellulaire de nombreux champignons et de l'exosquelette des arthropodes. C'est le biopolymère le plus abondant après la cellulose. Le chitosane est un dérivé de la chitine, il est obtenu par déacétylation de la chitine. Cette transformation génère des groupes amines (-NH₂) chargés positivement et confère aux chitosanes une nature cationique particulièrement en milieu acide (Geogev et al., 2003). Dursun et Kalayci (2005) ont étudié l'adsorption du phenol sur la chitine, la capacité d'adsorption a été évaluée à 21,5 mg/g.

L'élimination des polyphénols en utilisant de la biomasse de culture bactérienne ou de champignons a fait récemment l'objet de diverses études, grâce à son affinité envers certains composés phénoliques, sa disponibilité en larges quantités et à faible coût. La biomasse microbienne est produite à partir de fermentation destinée à la synthèse des antibiotiques et des enzymes (Ahmaruzzaman, 2008).

Wang et al. (2000) ont étudié le comportement d'adsorption du pentachlorophenol (PCP) en solution sur la boue activée. Ils ont appliqué l'isotherme de Freundlich pour décrire le mécanisme de biosorption et les constantes ont été évaluées. Les résultats ont montré que le pH initial et la concentration de la biomasse sont des paramètres importants pour contrôler la capacité d'adsorption qui augmente en diminuant la quantité de biomasse.

L'utilisation du grignon d'olive comme adsorbant a été testée par Petalas et al. (2007), les résultats ont montré une grande capacité du grignon d'olive à adsorber les polyphénols totaux, cette capacité augmente avec l'augmentation du pH de la solution et la diminution de la taille des particules de l'adsorbant.

II.4.2.3. Oxydation avancée

On dénomme oxydation avancée ou humide le procédé selon lequel on procède à l'oxydation des substances organiques en phase liquide en se servant de l'oxygène ou d'un autre oxydant chimique tel que l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Le procédé se fait à hautes pressions (10-220 bar) et à des températures élevées (120-330°C). Le procédé génère du CO₂ et de l'eau, bien que normalement d'autres oxydes soient générés. Lorsque l'oxydation n'est pas complète, les composés difficilement biodégradables ou non biodégradables sont transformés en fragments biodégradables, de sorte que, généralement, on place une installation de traitement biologique des eaux sous l'installation d'oxydation.

Canizares et al., (2007) ont étudié trois procédés d'oxydation avancée : l'électro-oxydation à diamant conducteur (CDEO), l'ozonation et l'oxydation par procédé électro-Fenton. Les margines ayant une DCO initiale de 3g/l sont complètement minéralisées par le procédé (CDEO). L'ozonation et le procédé Fenton peuvent traiter ces effluents mais avec des résultats moins performants en terme d'efficacité et de minéralisation, en plus la formation de sous-produits réfractaires est un point négatif pour l'utilisation de ces deux techniques comme seuls procédés de traitement, elles doivent être combinées avec d'autres technologies (Kallel et al., 2009a. Kallel et al., 2009b. Drouiche et al., 2004 ; Monteagudo et al., 2005 ; Monteagudo et al., 2011 ; Bellakhal et al., 2006). Les conditions optimales d'expérimentation déterminées par Kallel et al., (2009a) pour l'oxydation par réactif de Fenton sont : présence des ions Fe^{2+} et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 concentré à (9,5 M), pH acide (2-4). L'efficacité du procédé atteint 50% d'abattement des polyphénols après un temps de réaction de 3h et la coloration disparaît complètement.

II.4.2.3. Electrolyse

C'est la décomposition d'un composé chimique sous l'effet d'un courant électrique qui permet de réaliser des oxydations et des réductions.

La séparation par électrolyse consiste à éliminer une ou plusieurs espèces dissoutes sous forme d'un solide déposé sur ou dans l'électrode. Les conditions opératoires ainsi que le milieu ont une influence sur la qualité du dépôt et de son adhérence. L'électrolyse peut-être appliquée aux déchets minéraux (liquides, bains, boues) contenant des métaux en solution, aux déchets de synthèse et autres opérations de chimie organique et déchets minéraux liquides et boueux de traitement chimiques.

L'électrolyse est réalisée avec le matériel suivant :

- Electrolyseur à électrodes horizontales. La disposition horizontale des électrodes diminue le risque de court-circuit par croissance de dépôt sur leur surface et permet de réduire le volume de l'électrolyseur.
- Electrolyseur à électrodes verticales, le plus utilisé. Choisi lorsqu'il est nécessaire de retirer périodiquement les électrodes.

Ces dernières années, un intérêt croissant a été accordé à l'utilisation des méthodes électrochimiques pour le traitement des rejets liquides, elles ont connu un succès dans la purification des rejets liquides industriels (Comninellis et al., 1995) et domestiques (Della Monica et al., 1980).

L'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement des margines a été approuvée par plusieurs travaux de recherche à l'échelle du laboratoire (Inan et al., 2004 ; Adhoum et al., 2004 ; Khoufi et al., 2008). Adhoum et al. (2004) ont atteint abattement de 76% de la DCO, 91% des

polyphénols et 95% de la coloration en appliquant une densité de courant de 75mA/cm² pendant 25 min. La consommation de l'électrode d'aluminium est de 2,11Kg/m³ de margines traitées.

II.4.3. Les procédés biologiques

II.4.3.1. Traitement aérobie

Au cours de ce traitement les microorganismes aérobies dégradent les polluants organiques par oxydation en utilisant une source externe d'oxygène (oxygène de l'air /pur). Ces microorganismes produisent alors de la biomasse qui est par la suite séparée de l'eau. Ce traitement ne peut fonctionner qu'à faible charge en matière organique (DCO=1g/l). Borja et Martin (1995) ont comparé l'efficacité des trois microorganismes, *Geotrichum candidum*, *Azotobacter choococum* et *Aspergillus terreus* pour le traitement des margines, les paramètres contrôlés pour ces essais étaient le pH, la température et la quantité d'oxygène dissout dans le milieu. Les résultats ont montré que *A. terreus* donne les meilleurs rendements de réduction de DCO et de polyphénols 74% et 94% respectivement.

Le traitement aérobie des margines a également été étudié par Hamdi et al. (1991), après neutralisation de leur pH par le Ca(OH)₂ et leur enrichissement en azote sous forme de NH₄NO₃ et en sulfate d'ammonium. La souche d'*Aspergillus niger* a été cultivée en contrôlant l'azote dissout. La DCO a enregistré une baisse de 50 à 60% selon la fraîcheur des margines et leur contenu en MES.

Aissam et al. (2003) ont étudié la dégradation des composés phénoliques des margines par deux souches de levures : *Candida boidinii* et *geotrichum terrestre*, ainsi que deux souches de champignons : *Penicilium sp.* et *Aspergillus Niger*. Les résultats ont mis évidence la capacité élevée d'*Aspergillus Niger* à dégrader essentiellement les monomères phénoliques, elle atteint 63% avec un abattement de DCO qui arrive jusqu'à 78,3% sur des margines diluées à 25%. Cette capacité est affectée négativement lorsque la concentration des margines augmente à cause de la possibilité de fixation des polyphénols sur l'enzyme responsable du métabolisme et par ailleurs altération de son activité. **Le tableau 3** résume la plupart des travaux de recherche réalisés sur différentes cultures de microorganismes et leurs performances en terme d'abattement de DCO, Polyphénols et coloration :

Tableau 3. L'abattement de la DCO, les polyphénols et la coloration selon la culture de microorganismes étudiée.

Micro-organisme	Abattement %			Référence
	DCO	Polyphénols	Coloration	
<i>Geotrichum Candidum</i>	50	46,6	65	(Assas et al., 2002) (Assas et al., 2009)

<i>Geotrichum sp.</i>	55	46,6	-	(Fadil et al., 2003)
<i>Aspergillus sp.</i>	52,5	44,3	-	
<i>Candida tropicalis</i>	62,8	51,7	-	
	69,7	55,3	73	(Ettayebi et al., 2003)
<i>Aspergillus terreus</i>	65,77	-	-	(Garrido Hoyos et al., 2002)
<i>Pleurotus sp.</i>	-	76	-	(Tsioulpas et al., 2002)
<i>Yarrowia lipolitica</i>	41	12,3	-	(Lanciotti et al., 2005)
<i>Lentinula edodes</i>	-	45	-	(D'Annibale et al., 2000)
				(D'Annibale et al., 1999)
<i>Lactobacillus paracasei</i>	-	-	93	(Aouidi et al., 2009)
<i>Lactobacillus plantarum</i>	55	46	58	(Ayed et al., 2003)
<i>Panus tigrinus</i>	79	75	-	(D'Annibale et al. 2004)
				(Fenice et al., 2003)
<i>Basidiomycete Euc-1</i>	45	90	73	(Dias et al., 2004)
<i>Penicillium</i>	39,25	45,5	19,8	(Robles et al., 2000)
<i>Pleurotus sajor caju</i>	-	49,9	-	(Jaouani et al., 2003)
<i>Lentinus tigrinus</i>	-	39,2	-	
<i>Pycnoporus coccineus</i>	-	47,1	-	
<i>Coriolopsis polyzona</i>	-	41,4	-	

II.4.3.1. Traitement anaérobie

Comme il a été mentionné auparavant, la digestion aérobie par boues activées nécessite la dilution des margines qui peut aller jusqu'à 70 fois (Balice et al., 1988). Elle nécessite également des prétraitements physiques tels que la filtration (Sabbah et al., 2004), l'électrocoagulation (Khoufi et al., 2007) et la coagulation-flocculation (Azbar et al. 2008) afin de minimiser la consommation en oxygène pendant le traitement des margines par des cultures de bactéries et de champignons.

La digestion anaérobie est un procédé qui vient palier à ces problèmes, il a été utilisé dans le passé pour le traitement des effluents de l'industrie, de l'agriculture et domestiques (Littinga et al., 1995). C'est un processus complexe qui met en jeu une série de transformations microbiennes de la matière organique en méthane (méthanogénèse) et en acides gras volatiles, tels que l'acétate, propionate, butyrate, isobutyrate, et valérate (Mechichi et al., 2005). Elle se montre bénéfique pour ce genre d'effluents car elle a l'avantage d'économiser le coût de l'énergie et des produits chimiques et de produire une faible quantité de boues. La production saisonnière des margines ne peut être considérée comme un inconvénient car le taux de décroissance des organismes méthanogènes est très faible et le digesteur peut être par la suite facilement redémarré, même après plusieurs mois d'arrêt (Hamdi, 1995). Plusieurs procédés de traitement anaérobie tels que : le

digesteur contact, le lit de boue à flux ascendant (UASB) et le lit de bous à filtre anaérobie ont été développés. Ces procédés se différencient uniquement par la méthode selon laquelle les microorganismes sont retenus dans le réacteur : le procédé de digesteur contact consiste à sédimenter puis réintroduire les boues, le UASB consiste à introduire la boue sous forme granulaire, tandis que le réacteur à lit fixe fait appel la technique de croissance des microorganismes sur une surface fixe. La performance du procédé de contact peut atteindre un taux d'élimination de la DCO qui arrive jusqu'à 80% (Antonacci et al., 1981) et celle du procédé UASB arrive jusqu'à 70% (Boari et al., 1984). Cependant la capacité du traitement anaérobie des margines à éliminer les polyphénols à grande échelle peut être limitée. C'est pour cela que Bertin et al. (2004) ont essayé d'améliorer son efficacité par réalisation du traitement dans un réacteur anaérobie rempli de charbon actif granulé. Ils ont obtenu des rendements d'élimination de la DCO et des polyphenols de l'ordre de 57% et 75% respectivement.

Récemment on a essayé de faire la co-digestion des margines avec le grignon d'olive qui a servit de source naturelle d'azote, sans avoir recours à l'ajout de substances chimiques. La méthode a permis d'améliorer l'abattement de DCO de 44,5 à 83,4%, la production du biogaz a nettement augmenté de 11,17 à 30,5 l/l margines, le temps de début de production de biogaz a diminué de 65 à 28jours (Fezzani et Ben Cheikh, 2008).

Parmi les Bactéries capables de faire le métabolisme des composés phénoliques en anaérobiose on trouve *Clostridium biofermentans* testée par Chamkha et al. (2001), qui est spécifique pour l'acide cinnamique seul et non pas ses dérivés, elle réduit la double liaison C₃ de la chaîne aliphatique en acide 3-phenylpropionique. *Ralstonia sp* et *Pseudomonas putida* testée par Di Gioia et al. (2001), qui a permis la dégradation de 7 parmi 9 composés aromatiques présents dans les margines.

II.5. Valorisation des margines

II.5.1. Production de bio-fertilisants

Ce procédé est très utilisé en Italie, au Portugal et en Espagne ; la margine est directement utilisée comme eau d'irrigation. La limite permise varie d'un pays à l'autre entre 30 et 80 m³ par hectare et par an. Cette voie de valorisation offre l'avantage de procurer au sol une matière organique riche en phosphate, potassium et azote et qui ne contient pas de métaux lourds. Toutefois, l'acidité, la salinité et la présence de composés phénoliques inhibiteurs de toute activité bactérienne constituent les limites de cette application (Perez et al., 1986 ; Peredes et al., 1987). De plus, la période de production de la margine en Décembre coïncide avec la période de forte pluviométrie ce qui empêche la fixation des produits azotés dans le sol et favorise leur migration vers la nappe. Les margines ne doivent pas être appliqués directement sur le sol ou sur les cultures, ils doivent d'abord

subir une conversion en fertilisant. Cegarra et collègues (1996) ont utilisé des margines préalablement traitées comme fertilisant et ont obtenu des rendements similaires et parfois supérieurs à ceux obtenus par des fertilisants commerciaux. Chatjipavlidis et al. (1996) ont étudié l'exploitation des margines comme substrat pour la culture de micro-organismes fixateurs d'azote (*Azotobacter vinelandii*) capables de transformer le liquide en fertilisant à haut pouvoir fertilisant.

La transformation des margines en bio-fertilisant a été réalisée dans une installation pilote à Messinia en Grèce. Le processus comprend deux étapes (**figure 12**). Pendant la première étape, le peroxide d'hydrogène est ajouté en conditions alcalines. Pendant la deuxième étape l'effluent subit une bioconversion par les bactéries fixatrices d'azote en milieu aérobie. Le produit obtenu est un liquide consistant, de couleur jaune et non phytotoxique avec un indice de germination de 104 à une dilution de 25% et un pH de 7,9.

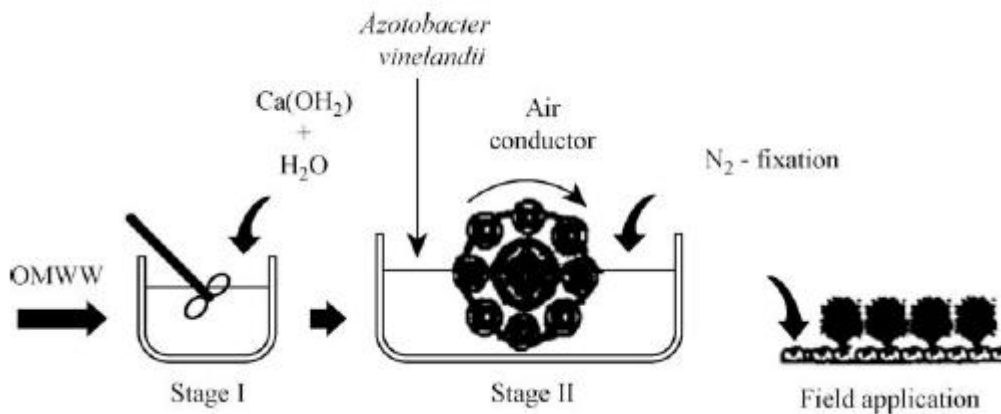


Figure 12. Schéma du procédé de production du bio-fertilisant à deux phases (Chatjipavlidis et al., 1996)

L'avantage majeur du bio-fertilisant est la transformation en agrégat stable ce qui contribue à l'amélioration de la structure du sol (Flouri et al., 1990 ; Alteri et al., 2010 ; Piotrowska et al., 2011 ; Moraetis et al., 2011). Il contient également la majorité des nutriments provenant du fruit de l'olive et il est enrichi en azote.

II.5.2. Production du compost

Le compostage est l'une des meilleures méthodes permettant la conversion des margines en substances nutritives pour le sol. Le processus de compostage implique une dégradation biologique et aérobie des substrats organiques. Les microorganismes du sol utilisent la matière organique comme source d'énergie pour se multiplier. Ce processus produit alors des substances humiques et minérales stables de très haute valeur fertilisante. Manios et al. (2004) ont étudié la production du compost à partir des sous-produits de l'extraction de l'huile d'olive en utilisant les branches et les feuilles de l'olivier comme supports.

II.5.3. Production des additifs alimentaires

Les margines peuvent être transformés en additifs alimentaires. Les anthocyanes sont extraits à partir des margines puis purifiés, tandis que le reste est utilisé comme nourriture pour les animaux (Codounis et al., 1983). Dans ce processus le liquide passe par une étape d'ultrafiltration où les protéines et les hydrates de carbone à haut poids moléculaire sont séparés des sucres simples, des anthocyanes, des vitamines et des acides aminés. L'extraction des anthocyanes peut alors être accomplie par chromatographie sur une résine échangeuse d'ions. Les anthocyanes récupérés sont utilisés comme colorants alimentaires naturels.

II.5.4. Production des antioxydants pour conservation alimentaire

Les margines issues du procédé d'extraction de l'huile d'olive à trois phases sont considérés comme une source moins cher d'antioxydants naturels, grâce aux composés phénoliques qui s'y trouvent à une fraction supérieure à celle de l'huile d'olive (Atanassova et al., 2005). Les familles les plus importantes de polyphénols provenant des margines sont les flavonoides, les anthocyanes, les tannins et l'acide oléanolique (Evagelia et al., 2006).

El Abbassi et al. (2012) ont confirmé la présence, dans les margines du système à trois phases, des flavonoides, flavonols et les proanthocyanidines à des pourcentages de 66,8%, 28,5% et 0,17% respectivement. Fki et al. (2005) ont étudié l'effet de l'addition des polyphénols extrait des margines sur la conservation de l'huile d'olive raffinée. Le composé majoritaire qui a été identifié est l'Hydroxytyrosol (1,43 g/l), son addition avec de l'acide 3,4-dihydrophénylacétique à l'huile d'olive raffinée à raison de 200ppm retarde nettement son oxydation. L'hydroxytyrosol inhibe l'oxydation du cholestérol LDL humain (Fki et al., 2005) et empêche l'agrégation des plaquettes. Il possède des propriétés anti-inflammatoires et anti-cancérigènes. L'hydroxytyrosol-4- β -glucoside et l'acide caféique sont les produits de l'hydrolyse de verbascoside, ils sont caractérisés par une forte activité antioxydante (Cofrades et al., 2011 ; Obeid et al., 2007). Obeid et al. (2008) ont démontré que l'acide caféique est un antioxydant plus fort que l'hydroxytyrosol et l'oleuropéine. Un autre composé phénolique qui se trouve dans les margines, c'est l'acide gallique, grâce à ses propriétés antioxydante et antihyperglycémique (El Abbassi et al., 2012), ils est employé dans l'industrie agroalimentaire et cosmétique comme agent conservateur contre le rancissement provoqué par la détérioration des lipides. Le tyrosol est connu par son efficacité pour la préservation de la défense cellulaire contre l'oxydation (Samuel et al., 2008).

II.6. L'aspect réglementaire

II.6.1. La réglementation en vigueur de protection de l'environnement au Maroc

Le Maroc adopte une politique qui vise à assurer la cohérence du code environnemental tant au niveau national qu'international. Sa stratégie consiste à :

- Mettre en place un cadre législatif et réglementaire de protection de l'environnement conciliant la composante environnementale et économique.
- Réaliser la cohérence juridique de l'ensemble des textes environnementaux existants et leur adaptation permanente
- Veiller à harmoniser la législation environnementale nationale avec les engagements souscrits par le Maroc au niveau régional et international.

Quatre lois sont en vigueur, trois ont été promulguées en 2003 et une en 2006 :

- La loi n° 28-00 relative à la gestion des déchets et leur élimination (B.O. n° 5480 du 7 décembre 2006).
- La loi n° 13-03 relative à la lutte contre la pollution de l'air (12 mai 2003).
- La loi n° 12-03 relative aux études d'impact sur l'environnement (12 mai 2003).
- La loi n° 11-03 relative à la protection et à la mise en valeur de l'environnement (12 mai 2003).

La loi n° 11-03 est la loi cadre à partir de laquelle se déclineront toutes les lois sectorielles. Elle insiste sur l'importance de l'intégration de la composante environnementale dans tout projets de développement économique social ou culturel en vue d'assurer un développement durable.

Cette loi cite les différentes ressources naturelles (l'eau, l'air etc.), les espaces à préserver et insiste sur la gestion rationnelle de ces ressources. Elle met aussi le point sur les différents types de pollution (déchets, rejets liquides, rejets gazeux etc.) qu'il faut prendre en compte. Elle instaure en outre, des instruments de gestion et de protection de l'environnement ainsi les dispositions fixant les normes et standards nécessaires au maintien de la qualité de l'environnement (**Cf. annexe I**).

La loi n° 28-00 vise à prévenir et protéger la santé de l'homme, la faune la flore etc. et l'environnement en général contre les effets néfastes des déchets. Elle définit les catégories de déchets existantes et les techniques relatives à leur gestion réduction ou élimination.

Elle impose aux générateurs de déchets reconnus comme nocifs sur l'environnement de réduire ou éliminer ces déchets de manière convenable.

Dans le cas d'infractions commises à propos des dispositions légales, cette loi expose les sanctions applicables.

Ces lois constituent le fondement du futur cadre législatif et réglementaire pouvant aboutir à terme à un code de l'environnement. Les décrets d'application de ces lois sont en projet.

II.4.2. Les normes de qualité de l'eau

Le comité de normes et standards (CNS) est chargé d'élaborer des normes environnementales à savoir, les objectifs de qualité des milieux récepteurs (normes de qualité voir **annexe I**) et les valeurs limites générales et sectorielles de rejets (normes de rejets). Le but escompté est la préparation de normes nationales évolutives. Les industriels et les collectivités sont impliquées dans la démarche afin d'assurer l'applicabilité des normes.

Pour l'élaboration des normes de qualité de l'eau on se base sur des études réelles et des données de la documentation nationale ou étrangère disponible en tenant compte de l'évaluation des impacts de la pollution sur les écosystèmes aquatiques en général ou la toxicité vis-à-vis de l'homme.

Le CNS a adopté plusieurs projets de normes de qualité et de projets de normes de rejets liquides :

- Les normes de qualité des eaux de surface ;
- Les normes de qualité des eaux piscicoles ;
- Les normes de qualité des eaux superficielles utilisées pour la production de l'eau potable ;
- Les normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation.

Les quatre projets d'arrêtés portant fixation des ces normes de qualité viennent d'être signés par les ministres concernés et sont en cours de publication dans le bulletin officiel :

- Les valeurs limites générales de rejets liquides ;
- Les valeurs limites de rejets liquides des sucreries ;
- Les valeurs limites de rejets liquides des levureries ;
- Les valeurs limites de rejets liquides des raffineries de pétrole;
- Les valeurs limites de rejets liquides des tanneries ;
- Les valeurs limites de rejets liquides des papeteries ;
- Les valeurs limites de rejets liquides des industries d'extraction de l'huile d'olive.

Tableau 4. Les valeurs limites spécifiques de rejets liquides de l'industrie d'extraction de l'huile d'olive.

Paramètres	Valeurs limites spécifiques de rejets
Température (°C)	<30
pH	6-9
DBO ₅ (mgO ₂ /l)	100
DCO (mgO ₂ /l)	500
MES (mg/l)	50
Huiles et graisse (mg/l)	50

N (mg/l)	30
Débit (m ³ /t huile traitée)	4

III. Les argiles

III.1. Généralités sur les argiles

D'un point de vue géologique, l'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules dont la taille est inférieure à 2µm (Caillère et al, 1982). C'est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'étude des argiles acquière de plus en plus d'importance dans le monde de la recherche grâce à son abondance dans la nature, l'importance de la surface spécifique qu'elles développent, la charge négative présente sur sa surface et aussi les cations compensateurs responsables de l'hydratation, le gonflement et le caractère hydrophile des argiles (Bouras, 2003).

III.2. La bentonite

Du point de vue génétique, la bentonite (nom commercial du minéral et du produit commercial) résulte de l'argilisation des cendres volcaniques acides accumulées dans les plans d'eau (lacs, marécages, bassins sédimentaires marins). Le produit de cette argilisation est en général une montmorillonite Al, de type Wyoming (gisement situé au Etats-Unis près de Fort Benton). Les minéraux accessoires sont le quartz, le feldspath, la cristobalite, ainsi que quelques paillettes de biotite, de la calcite voire du gypse. La bentonite présente des propriétés remarquables : des charges électriques négatives superficielles élevées, une morphologie foliaire, une grande surface spécifique chimiquement très active et une capacité d'échange cationique la plus élevée parmi les minéraux argileux. Dans ses gisements originels, la bentonite est sodique, mais en raison du contact avec les eaux de surface percolant à travers le gisement et chargées de carbonates, l'échange de Na en Ca est pratiquement immédiat en donnant une bentonite calcique (Thorez, 2003). La bentonite connaît une large application dans le domaine de l'industrie, elle est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage et même dans le secteur automobile (nanocomposites). Pour ce faire, les argiles brutes sont soumises à une préparation adaptée à leur exigence : activation, modification,....etc.

III.3. Classification des minéraux argileux

III.3.1. La structure cristalline

La structure caractéristique en feuillets des phyllosilicates et des minéraux argileux résulte de l'association, de deux types de « briques » élémentaires : les tétraèdres et les octaèdres avec,

respectivement, le silicium et l'aluminium occupant leurs centres (Murray, 2006). Les tétraèdres et octaèdres s'associent pour former les couches tétraédriques (oxygène-silicium) (**Figure 13**) et octaédriques (hydroxyles-aluminium) (**Figure 14**) selon deux modes : a) par association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (cas des minéraux 1 :1, comme la kaolinite) ; b) par association d'une couche octaédrique « sandwichée » entre deux couches tétraédriques (cas des minéraux 2 :1, dans les Phyllosilicates (talc, micas, chlorites et vermiculite), et dans la plupart des des minéraux argileux dits simples (illite et smectite). Dans le cas de la palygorskite et de la sépiolite, l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques forme des fibres comprenant des vides, une sorte de tunnels, développés parallèlement à l'allongement. Bien que ces deux derniers minéraux ne soient pas strictement des minéraux argileux, on les range néanmoins en raison de leur

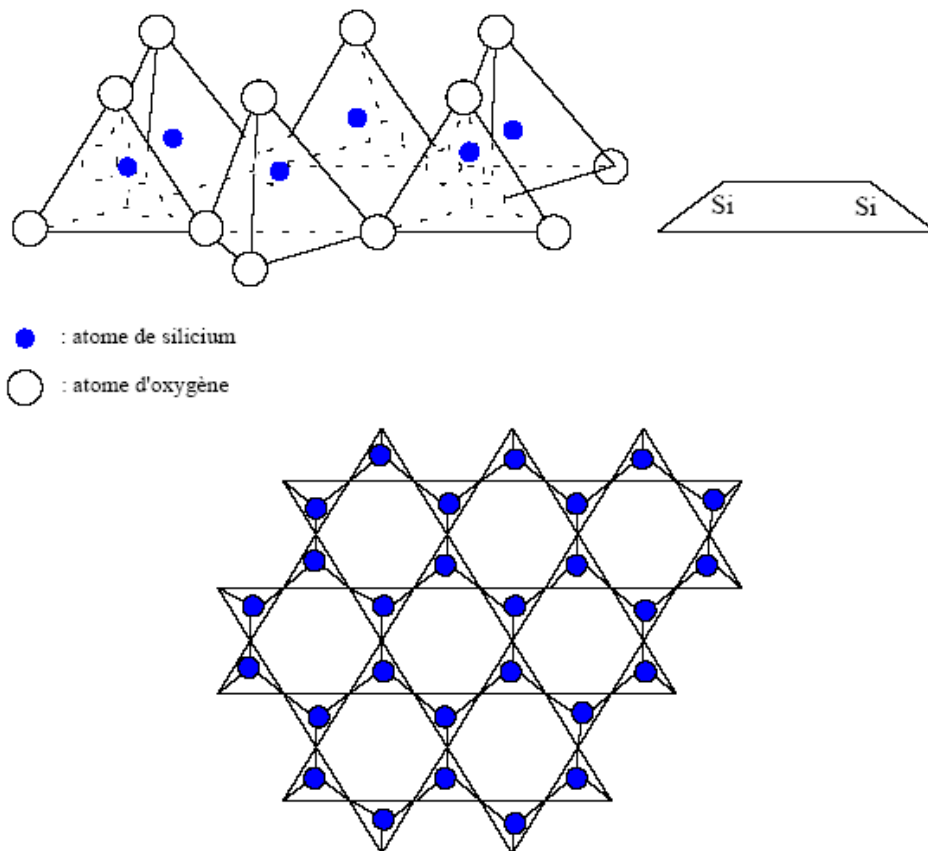


Figure 13. La couche tétraédrique

composition chimique proche, de leur arrangement en couches tétraédriques et octaédriques et de leurs conditions génétiques (Thorez, 2003).

Deux feuillets directement superposés le long de l'axe « c » sont séparés par un espace dit interfoliaire. Cet espace peut être vide (cas du talc, de la pyrophyllite, des minéraux du sous-groupe des kaolinites) ou garni par : a) des cations secs (K dans les illites-muscovite) ; b) des cations plus ou moins hydratés (Mg dans les vermiculites) ; c) des cations complètement hydratés (Na ou Ca

dans les smectites) ; b) une couche complémentaire d'hydroxydes de Mg ou Al (cas des chlorites). Enfin, un feuillet et son espace interfoliaire directement adjacent constituent l'unité structurale dont l'épaisseur fondamentale est déterminée en Angströms (avec le $d(001)$ compris entre 7 et 17Å) le long de l'axe « c » (cette épaisseur est ainsi variable selon les espèces minérales simples et constitue un critère d'identification. Cette épaisseur fondamentale peut atteindre des valeurs proches de 31Å dans le cas des minéraux interstratifiés réguliers). Les liaisons entre les couches composant les feuillets sont très rigides. Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires. Les cristallites ou agrégats sont composés de plusieurs particules.

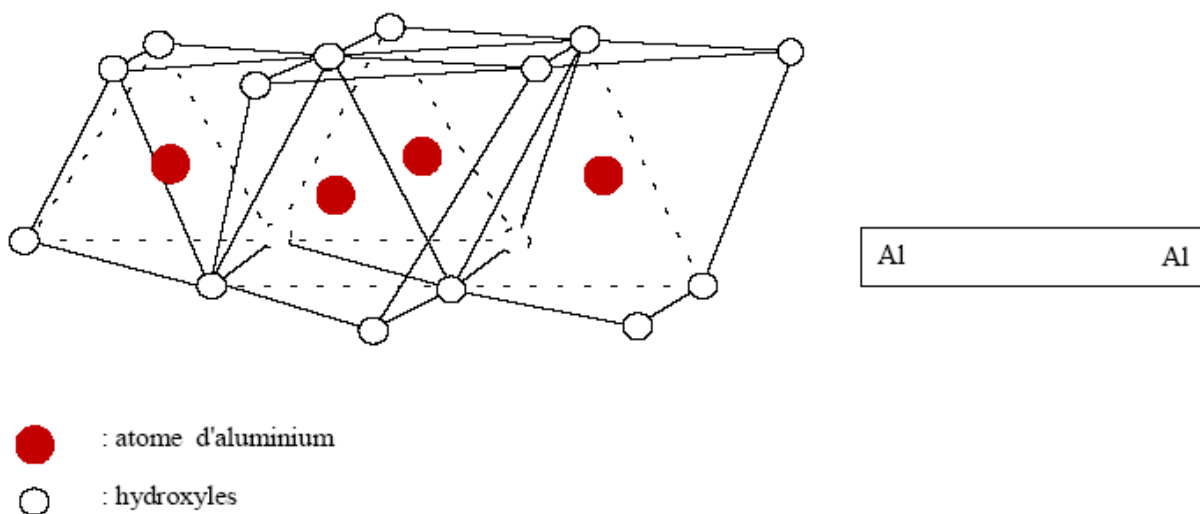


Figure 14. La couche octaédrique

III.3.2. Critères de classification des argiles

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

- La combinaison de feuillets (T/O ou 1/1 ; T/O/T ou 2/1 ; T/O/T/O ou 2/1/1) ;
- Le type de cations dans l'octaèdre ;
- La charge de la couche ;
- Le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,).

Quelques critères secondaires sont le mode d'empilement, la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.

Généralement, les argiles qui appartiennent à la famille des phyllosilicates, peuvent être classés en trois groupes : type 1 :1, type 2 :1 et type 2 :1 :1.

Type 1 : 1 ; décrit un empilement où un feuillet tétraédrique est juxtaposé sur un autre feuillet octaédrique par la base.

Type 2 : 1 ; décrit un empilement où un feuillet octaédrique (couche d'ions aluminium) est prise en sandwich entre deux feuillets tétraédriques.

Type 2 : 1 : 1 ; ce type d'empilement décrit un cas particulier de la structure 2 : 1, lorsqu'elle implique une couche additionnelle (soit de brucite soit de gibbsite).

Les smectites découlent des phyllosilicates de type 2:1 qui sont nommés TOT. Leur structure cristalline est caractérisée par des substitutions isomorphes qui permettent d'obtenir différents types d'argiles smectiques, parmi lesquelles la montmorillonite.

III.3.3. La montmorillonite

La montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT dont une couche octaédrique est prise entre deux couches tétraédriques. Les couches tétraédriques sont engendrées par deux plans superposés : un plan, dit basal, est constitué uniquement d'ions O^{2-} où le deuxième plan, dit compact, est composé d'ions O^{2-} et OH^- disposés de manière jointive.

Les sommets des tétraèdres sont formés par trois ions oxygène appartenant au plan basal et par un ion oxygène du plan compact. Le centre du tétraèdre est formé par un petit cation, le plus souvent du silicium Si^{4+} . Les couches octaédriques sont formées par deux plans compacts d'ions oxygène et/ou hydroxyle. Dans les sites vacants, situés entre six O^{2-} et/ou OH^- , se place un cation (le plus souvent Al^{3+}). Ces éléments s'organisent de façon à former un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. La distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type de cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où il se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de van Der Waals. Ces forces sont générées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets. La formule générale de la montmorillonite est $(Si_8)^{IV}(Al_{4-y}Mg_y)^{VI}O_{20}(OH)_4.M_y^+$. M représente le cation compensateur situé dans l'espace interfoliaire et y le degré de substitution.

III.3.4. Microstructure des minéraux argileux

III.3.4.1. Le feuillet élémentaire

Il est caractérisé par des dimensions anisotropes (dimension latérale entre 100 et 150 nm), qui confèrent une surface spécifique très intéressante, variant de 100 à 1000 m^2/g (Sinha Ray, 2006 in Attayebi, 2011). L'intérêt de ce feuillet réside dans les deux propriétés des lamelles montmorilloniques : l'anisotropie et la surface importante d'interaction (**figure 15a**).

III.3.4.2. Le feuillet primaire

La particule primaire ou le feuillet primaire est le résultat d'association de cinq à dix feuillets par les forces électrostatiques attractives inter-lamellaires. Elle est de taille supérieure à celle du feuillet (entre 8 et 10 nm) et elle reste constante quelle que soit la distance inter-foliaire. Pendant le gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux, cette distance augmente, mais la particule en question comporte moins de lamelles (**Figure 15b**).

III.3.4.3. Le tactoïde ou l'agrégat

Un nombre de particules primaires se rassemble d'une façon non orientée pour donner naissance à une particule de taille importante par rapport à celle du feuillet (Mering, 1946 in Attayebi, 2011). Il s'agit souvent de la forme sous laquelle se présente la poudre de la montmorillonite asséchée (**figure 15c**).

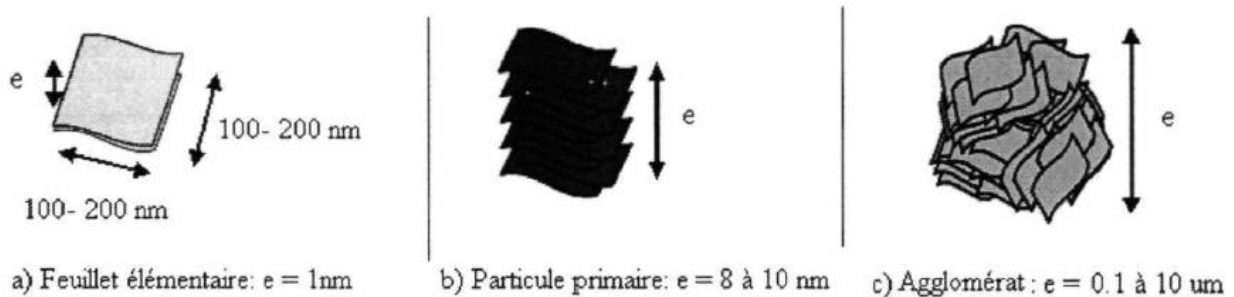


Figure 15. Structure multi échelle de la montmorillonite : (a) feuillet élémentaire, (b) feuillet primaire, (c) agrégat.

III.4. Propriétés des minéraux argileux

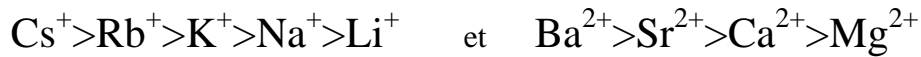
III.4.1. La physico-chimie des argiles

La charge de surface des argiles peut avoir deux origines principales : défauts cristallins et/ou des substitutions isomorphes d'un cation du réseau par un cation de valence différent (Tertre, 2005). Les bords et les faces des particules primaires peuvent être chargés positivement ou négativement. Par exemple si on remplace dans les tétraèdres un Si^{4+} par un Al^{3+} (substitution isomorphique) des charges négatives vont apparaître sur les faces des particules. Dans une solution aqueuse, les particules s'entourent d'un certain nombre de cations échangeables pour que le système eau-argile acquière l'électroneutralité par compensation des charges. L'existence des charges électriques sur la surface des argiles entraîne une orientation d'eau polaire au voisinage de la particule. Les ions H^+ et OH^- répartis autour de la particule constituent une double couche électrique caractéristique de colloïdes.

III.4.2. La capacité d'échange cationique

Les argiles peuvent adsorber des cations H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ et des dipôles d'eau, sur les faces basales et éventuellement dans les espaces interfoliaires. La capacité d'échange cationique

(CEC) représente le déficit de charge de particules exprimé par le nombre de cations attirés à la surface de l'argile et nécessaire pour atteindre l'électroneutralité. Ce phénomène de substitution superficielle d'ions est mesuré pour une argile par sa capacité d'échange de cations (CEC), que l'on définit comme le nombre de milliéquivalent de cations susceptibles d'être adsorbés d'une façon réversible par 100g d'argile. Les argiles montrent une certaine préférence pour les cations inorganiques plus larges. Cette préférence augmente lorsque la charge des feuillets augmente. Pour les smectites, cette préférence suit l'ordre suivant :



La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange cationique peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilement des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange (Drouin, 2007). La méthode la plus utilisée pour le calcul de la CEC est la méthode BET. D'autres méthodes se sont montrées plus avantageuses, c'est l'analyse chimique par échange au Bleu de Méthylène (Hang and Brindley, 1970) et l'éthylène glycol.

III.4.3. La surface spécifique totale

La surface spécifique (SA) des minéraux argileux est l'une des plus importantes propriétés contrôlant les phénomènes de surface. La SS des phyllosilicates non microporeux atteint 100m²/g, et présente des valeurs bien élevées (**Tableau 5**) pour la sépiolite et la palygorskite (Bergaya et al., 2006).

Tableau 5. Surface spécifique des particules argileuses (Eslinger & Peaver, 1988).

Les minéraux argileux	Surface spécifique externe (m ² g ⁻¹)	Surface spécifique interne (m ² g ⁻¹)	Surface spécifique totale (m ² g ⁻¹)
smectites	50	750	800
vermiculite	<1	750	750
chlorite	15	0	15
kaolinite	15	0	15
illite	25	5	30

La surface spécifique totale est la somme de deux types de surfaces : surface interne et la surface externe. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La deuxième est la surface non microporeuse ou la surface externe qui comprend les parois des macropores et mésopores ainsi que la surface des feuillets (Talidi, 2006). A l'état sec, les minéraux d'argile s'organisent sous forme de feuillets de silicates dans une orientation face-face. On peut distinguer entre surface interne, externe

et totale (**figure 16**). Si l'adsorbat ne peut pas entrer dans les espaces interfeuillets, la quantité adsorbée correspond à la surface externe. Certaines molécules polaires peuvent entrer dans l'espace interfeuillets et créent des espacements. Pour déterminer la surface spécifique, il est primordial de savoir s'il s'agit d'une monocouche et d'une double couche de l'adsorbat qui est présente entre les feuillets. Si l'espace est étendu par la double couche la surface totale peut alors être déterminée.

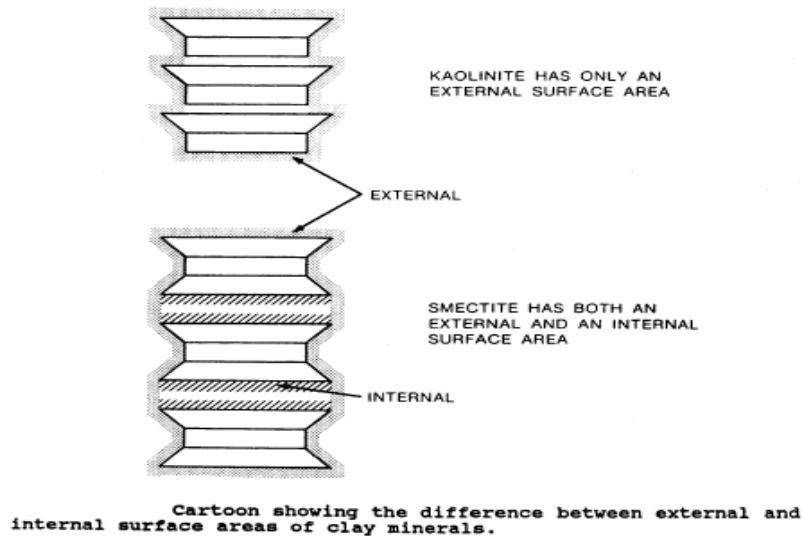


Figure 16. Les surfaces internes et externes des particules argileuses (Eslinger et Peaver, 1988)

L'adsorption chimique permet de mesurer la surface spécifique totale. Parmi les méthodes utilisées on citera comme adsorbat, l'éthylène-glycol monoéthyl ether (EGME), l'oxyde de polyéthylène (Yun, 2002), le para-nitrophenol (pNP) et surtout le Bleu de Méthylène (BM) (Theng, 1995 ; Helmy et al., 1999 ; Kozaki et al., 1999 ; Hedley et al., 2000 ; Parfitt et al., 2001).

III.5. La modification de la montmorillonite

III.5.1. L'échange cationique

L'échange cationique est la méthode la plus répandue pour la modification des argiles. Elle consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs des chaînes alkyles. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée, cependant ils ont été peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein de l'espace interfoliaire. Après la filtration de la suspension et le séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire (Lagaly, 1986). Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques.

III.5.2. Le cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite a une influence sur la réussite de la modification organophile. Ceci est dû à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations de taille robuste et les plus fortement chargés restreignent leur échange dans les galeries, car plus le cation compensateur est de taille petite, de caractère mobile et facilement hydratée, plus l'échange est facilité. Ainsi les cations de type K^+ ou NH_4^+ qui sont d'une taille importante et peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre, alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou deux couches d'eau et même parfois à une dissociation complète des feuillets. Aussi l'effet de la charge portée par le cation a été observé par MacAtee (1959) qui a remarqué que pour un même alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite contenant des ions calcium ou magnésium.

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles sont classés dans l'ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$.

III.5.3. L'ion alkylammonium

Le type de l'ion alkylammonium joue un rôle considérable dans l'échange cationique de l'argile inorganique. En effet plusieurs paramètres influencent l'efficacité et la réussite de l'échange : la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques (capables d'interagir avec les oxygènes de la surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène) portés par l'ion. Ce sont les ions alkylammonium ($NH_4^+ < RNH_3^+ < R_2NH_2^+ < R_4N^+$ classés ici dans l'ordre croissant de substitution radicalaire) qui jouent le rôle d'ions organiques les plus couramment utilisés dans l'échange cationique. Cependant, les ions alkylammonium quaternaires sont les cations les plus efficaces.

Dans les applications industrielles, les ions alkylammonium quaternaires sont largement utilisés pour la modification des bentonites. Un autre groupe également assez important est celui des colorants cationiques et les complexes cationiques.

III.5.4. Agencement des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire

La maîtrise de la structure obtenue après la modification organophile est une tâche complexe. Car les chaînes alkylammonium peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries interfoliaires. Le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique,

mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première couche par des interactions chaîne/chaîne de type Van Der Waals et suivent des lois d'adsorption classique. Lagaly (1986) décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillet. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de la charge du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouche, bicouche, pseudo-tri-moléculaire ou un arrangement de type paraffinique (**Figure 17**).

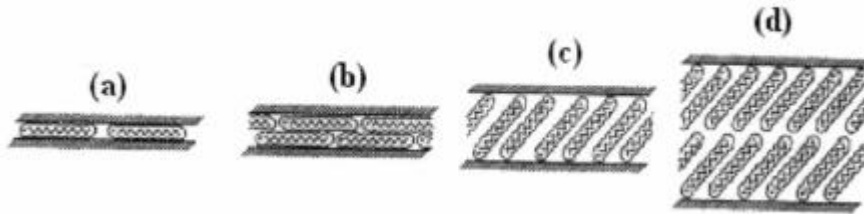


Figure 17. Différents états d'agencement des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite, (a) monocouche, (b) bicouche, (c) incliné, (d) paraffinique (Lagaly, 1986).

IV. L'adsorption et chimie des surfaces

IV.1. Définition

L'adsorption est l'enrichissement d'une substance en une autre substance présente au voisinage de l'interface. L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentrent à sa surface. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface tandis que le mot absorption signifie que le fluide a pénétré dans la masse du solide. La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption et représente la libération dans la phase fluide des molécules préalablement adsorbées.

IV.2. Mécanismes d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

IV.2.1. La physisorption

L'adsorption est dite physique lorsque les énergies d'interaction mises en jeu sont faibles (jusqu'à 40 kJ). Il n'y a pas de formation de liaison. La physisorption résulte de la présence des forces intermoléculaires d'attraction qui agissent entre deux particules. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre d'une manière relativement rapide (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs. Ce mode d'adsorption concerne les forces faibles de type Van der Waals, liaison hydrogène et liaison ionique. Lors d'une adsorption physique le phénomène peut s'étendre d'une adsorption

monocouche à multicouche. La physisorption est rencontrée généralement à basse température puisqu'elle est faiblement énergétique et le phénomène inverse (la désorption) est possible si on augmente la température, il s'agit donc d'un phénomène réversible.

IV.2.2. La chimisorption

Dans ce cas les énergies d'interaction sont élevées (de 40 à 400 kJ) et il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Pour ce mode d'adsorption les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, nous pouvons envisager différents types de liaison :

- Soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou accepteur d'électrons.
- Soit une liaison covalente.

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible puisqu'elle est caractérisée par des potentiels d'interaction élevés. Elle est aussi spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques entre les atomes adsorbés et le solide adsorbant.

IV.3. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétrique, volumétriques ou chromatographiques. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Ce qui revient à dire qu'une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée Q en fonction de la concentration C à température constante (Scacchi et al., 1996). L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbat et en particulier des propriétés physicochimiques de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant.

IV.3.1. Les types des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général deux zones, chaque zone correspond à un mode de fixation particulier sur le substrat. Au niveau de la première zone, l'adsorption des molécules se fait progressivement jusqu'à formation d'une monocouche recouvrant toute la surface externe et les pores. La deuxième zone correspond à l'adsorption des molécules sur la monocouche initiale (El Bakouri, 2006).

Giles et al. (1960) ont établi une classification de toutes les formes possibles des isothermes d'adsorption. On distingue alors quatre groupes d'isothermes (S, L, H, et C) avec des subdivisions de chaque forme (**Figure 18**). Cette classification a été basée sur la courbure initiale de la fonction

$Q_e = K C_e$, ainsi que sur les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat étudié (solubilité, hydrophobicité, ...etc) et le type d'adsorbant employé.

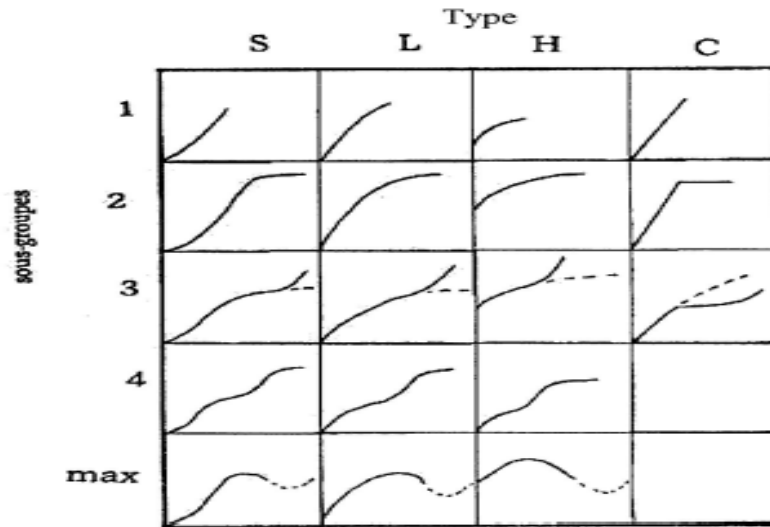


Figure 18. Classification des isothermes selon Giles et al. (1960)

- **L'isotherme de type S** de forme concave, observé lorsque l'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du soluté présentant une attraction intermoléculaire modérée.
- **L'isotherme de type L** (convexe), correspond à une diminution des sites disponibles avec l'augmentation de la concentration du soluté. Les systèmes présentant cette forme sont généralement des molécules très polaires ou des substances ioniques monofonctionnelles présentant de très fortes interactions intermoléculaires.
- **L'isotherme de type H** est un cas particulier du type L. Elle est observée lorsque l'affinité adsorbant/adsorbat est très grande.
- **L'isotherme de type C** renseigne sur la répartition du soluté dans la phase interfacielle entre la solution et l'adsorbant.

IV.3.2. La capacité d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Elle exprime la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

Avec

- Q_e : la quantité de polyphénols adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
- C_0 : la concentration initiale du soluté (mg/l)

C_e : la concentration de la solution de polyphénols à l'équilibre (mg/l)

V : le volume de la solution (ml)

m : la masse d'argile utilisée (g)

IV.3.3. Les modèles des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques permettent une description satisfaisante du phénomène d'adsorption, parmi eux on trouve deux qui sont les plus classiques et les plus utilisés : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich. D'autres peuvent être intéressants dans la mesure où les paramètres extraits de leurs équations ont soit une signification physique, soit apportent des informations supplémentaires sur la nature des mécanismes de sorption mis en jeu. La détermination de l'énergie libre de réaction par le modèle de Dubin-Radushkevich en est un exemple (Ely, 2010). Ces modèles sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

IV.3.3.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité adsorbée et les concentrations libres du couple adsorbat/adsorbant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant,
- Les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quelle que soit la quantité adsorbée,
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_L K_L C_e} + \frac{1}{Q_L} \quad (2)$$

où C_e : La concentration du soluté à l'équilibre en solution (mg/l)

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

Q_L : La capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K_L : La constante de Langmuir (l/mg)

Le facteur adimensionnel R_L exprime la nature favorable de l'isotherme (Hall et al., 1966) :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

avec b : Constante de Langmuir

C_0 : La concentration initiale de l'adsorbat en solution

La valeur de R_L indique si l'isotherme est irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), défavorable ($R_L > 1$) (Hall et al., 1966).

IV.3.3.2. Isotherme de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich traduit une variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. La forme linéaire de l'équation de Freundlich s'écrit de la manière suivante :

$$\boxed{\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e} \quad (3)$$

où K_F : La constante de Freundlich

n : constante sans dimension indiquant l'intensité d'adsorption ($1/n < 1$ le processus n'implique pas de fortes interactions entre les molécules, $1/n > 1$ le processus implique de fortes interactions entre les molécules)

IV.3.4. Les modèles cinétiques

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

IV.3.4.1. Modèle cinétique de premier ordre

Lagergren a proposé un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisés ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques ou inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes (Annadurai & Krishnan, 1997).

L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée Q_e , soit :

$$\boxed{\frac{dQ_t}{dt} = K_f (Q_e - Q_t)} \quad (4)$$

où k_f : constante cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}),

Q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg.g^{-1} d'adsorbant sec),

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1} d'adsorbant sec),

t : temps (min).

L'intégration de l'équation (4) aux conditions limites ($Q_t=0$ quand $t=0$) donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_f \frac{t}{2.303} \quad (5)$$

K_f peut être calculée à partir du traçage de la courbe $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de t.

Dans la plupart des études sur la cinétique d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit les 20 à 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées.

IV.3.4.3. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé (Ho & McKay., 1999). Ce modèle décrit mieux la cinétique car les adsorbants sont caractérisés par l'hétérogénéité des sites d'adsorption. Les vitesses de transfert sont caractérisées globalement par deux phases : une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_s (Q_e - Q_t)^2 \quad (6)$$

avec K_s : la constante de vitesse du modèle pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (6) et les conditions limites $Q_t=0$ à $t=0$ conduisent à la relation :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_s Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (7)$$

K_s peut être calculée en traçant la courbe (t/Q_t) en fonction de t.

CHAPITRE III : RESULTATS DU DIAGNOSTIC ENVIRONNEMENTAL

I. Cadre et périmètre de l'étude

L'étude est réalisée dans la zone d'action de l'Agence du Bassin Hydraulique du Loukkos. Le tronçon qui fait l'objet du diagnostic est celui qui connaît une forte activité de trituration de l'huile d'olive. Il est situé dans le bassin du Loukkos et englobe les villes de Ouazzane, Chefchaouène et leurs régions. Ce périmètre est appelé bassin versant du barrage Oued Elmakhazine.

Ce barrage qui constitue une ressource hydrique importante dans la région est considéré comme une cible potentielle de la pollution, vu le volume et la nature des rejets que génère l'industrie oléicole dans la région, et leur déversement direct dans la nature.

Pour évaluer l'impact de cette pollution sur le barrage il nous a été indispensable de délimiter géographiquement le bassin qui a pour exutoire la retenue du barrage Oued Elmakhazine et ainsi inventorier toutes les sources de pollution en margines qui se situent à l'intérieur du bassin (Carte 2).

II. Résultats du diagnostic préliminaire des huileries

II.1. Inventaire des unités de trituration des olives

L'inventaire des huileries en activité dans le bassin versant du barrage Oued Elmakhazine a révélé l'existence de 954 unités constituées principalement d'unités traditionnelles, semi-modernes, et modernes. Le tableau suivant montre la répartition de ces unités par communes:

Tableau 8. Répartition du nombre d'unités par douars et par commune

Province	Cercle	Commune	Nombre de Douars	Nombre d'unités
CHEFCHAOUEN	BAB TAZA	Derdara	6	30
		Fifi	4	32
		Laghdir	15	150
		Tanakoub	17	75
	MOQRISATE	Ain Bida	28	165
		Asjen	13	88
		Brikcha	15	62
		Mokrissate	16	68
		Zoumi	17	78
		LARACHE	KSAR EL KEBIR	Souk El Qolla
Tatoufet	4			30
SIDI KACEM	OUEZZANE	Masmouda	17	76
		Mzefroune	7	19
		Ouezzane	1	5

TOTAL	4	14	173	954
--------------	----------	-----------	------------	------------

Les communes qui contiennent le plus grand nombre d'unités sont : la commune de Ain Bida avec 165 unités suivie de la commune de Laghdir avec 150 unités. La commune d'Ouezzane est celle qui contient le nombre minimal d'unités d'extraction de l'huile d'olive avec 5 unités seulement.

Le pourcentage que détient chaque commune concernant le nombre d'unités est illustré sur la figure suivante :

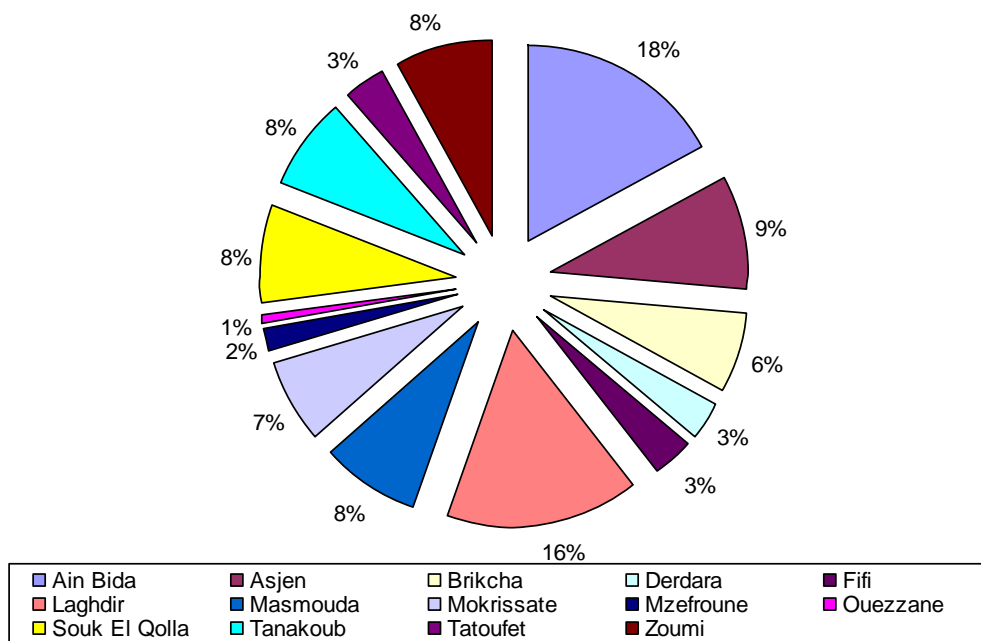
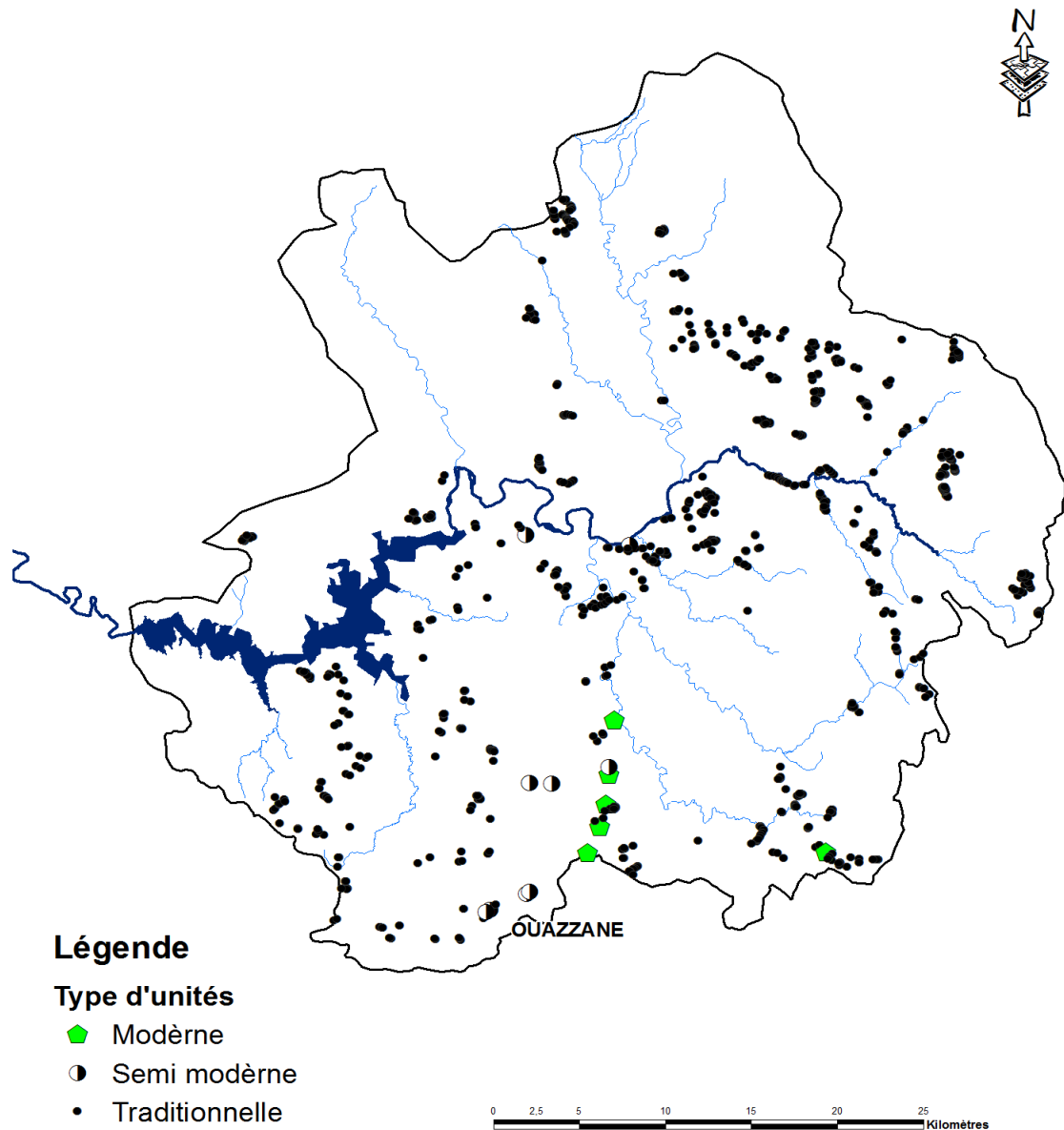


Figure 30. Pourcentage du nombre d'unités de trituration de l'huile d'olive par commune

II.2. Répartition géographique des huileries sur le bassin versant du barrage Oued Elmakhazine

Etant donné leurs rejets en margines les huileries constituent une source de pollution pour les ressources en eau du bassin. Pour localiser ces sources nous avons représenté leurs coordonnées X et Y ; prises par GPS au cours de l'inventaire ; sur une carte géo-référencée par SIG du bassin versant (**Cf. carte n° 3**). Cette carte de répartition des unités sur le bassin montre que l'activité de trituration de l'huile d'olive est pratiquée sur tout le bassin mais d'une manière un peu plus intense sur la rive Sud de l'oued Loukkos. On note une quasi-absence des huileries au Nord-Ouest du bassin c'est-à-dire au nord de la commune de Souk El Qolla. Les unités traditionnelles sont plus dominantes que les unités modernes et semi-modernes. Ces dernières sont concentrées dans un seul endroit à proximité de l'oued Zendoula. En raison de leur besoin en eau pour l'extraction de l'huile d'olive, ces unités se situent à proximité de l'Oued Loukkos et ses affluent ce qui peut contribuer à l'accentuation de la pollution de ces ressources en eau et du barrage en facilitant le transport des margines vers celui-ci.



Carte 3. Répartition géographique des huileries sur le bassin versant du barrage Oued El MAKHAZINE

II.3. Répartition des unités et du tonnage d'olive traité selon le procédé de fabrication

Le recensement des huileries nous a permis de connaître le nombre total d'unités (NU) contenues dans le bassin ainsi que le nombre de chaque type d'unités selon le procédé de fabrication utilisé par les propriétaires. Ces trois procédés ont des capacités de production différentes. Les unités traditionnelles peuvent traiter environ 200 Kg à 2T d'olive par jours pendant une campagne qui varie de 1 à 90 jours selon la productivité de l'olivier. Les unités semi-modernes traitent environ 800 Kg à 10 T d'olive par jours avec une campagne variant de 2 à 120 jours. Enfin les unités modernes, connues par leur grande capacité de trituration, traitent environ 50 T/j d'olive pendant 3 à 4 mois par an.

La quantité annuelle d'olive traitée (Q) pour chaque procédé est la somme des quantités annuelles traitées par chaque unité appartenant au même procédé:

$$Q / \text{procédé (T/an)} = (Q_1+Q_2+\dots\dots\dots Q_n) \quad (24)$$

Q_n : quantité annuelle d'olive traitée par unité

n : le nombre d'unités appartenant au même procédé

avec

$$Q_n \text{ (T/an)} = \text{Quantité d'olive traitée par unité (T/j)} * \text{Durée de la campagne (j)} \quad (25)$$

En calculant la quantité d'olive traitée annuellement par tous les types de procédés on trouve un tonnage de **41 149,8 T/an**, nous avons présenté les quantités traitées par chaque procédé dans le tableau suivant :

Tableau 9. La quantité d'olive traitée par type de procédé

Type de procédé	Q (T/an)	% d'olive traité
procédé traditionnel	25561,2	62,12
procédé moderne	13003,1	31,6
procédé semi-moderne	2585,5	6,28
Total	41149,8	100

Sur le graphique suivant, nous avons représenté le pourcentage en nombre d'unités et en tonnage d'olives traité par type de procédé : traditionnel, moderne et semi-moderne :

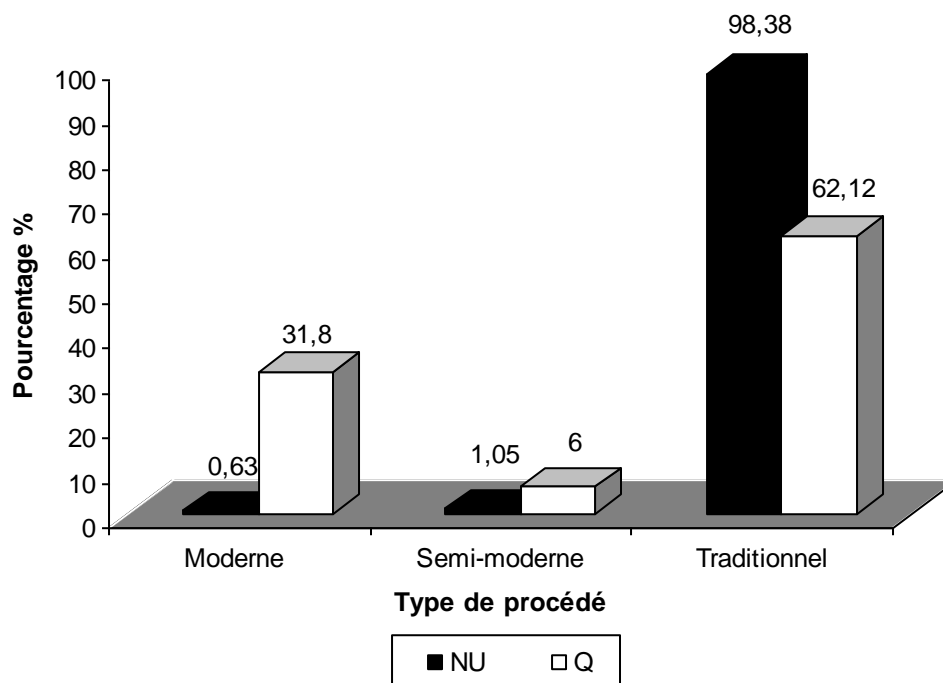


Figure 31. Le pourcentage du nombre d'unités et du tonnage traité selon le type de procédé

Ce graphique montre une dominance des unités traditionnelles avec un nombre d'unités de 938 et un pourcentage de 98,38% du nombre total des unités recensées sur le bassin. Les unités modernes et semi-modernes sont au nombre de 16 unités dont 6 modernes qui représentent un pourcentage de 0,63% par rapport à la totalité du bassin et les unités semi-modernes qui représentent 1,05%. Le procédé traditionnel est responsable de la trituration de **62,12%** d'olive récoltée par la population du bassin hydraulique du Loukkos suivi du procédé moderne avec **31,6%** puis le procédé semi moderne avec uniquement **6%**.

D'après le graphique ci-dessus on peut déduire l'importance du tonnage traité par les unités modernes malgré leur faible nombre. Cette importance est due à la capacité de trituration journalière très élevée du procédé moderne à 3 phases.

On remarque aussi que le nombre des unités semi-modernes dépasse celui des unités modernes, tandis que le tonnage traité par ces dernières est cinq fois plus grand que celui traité par les unités semi-modernes.

II.4. Répartition du nombre d'unités et de la quantité d'olive traitée par commune et par type de procédé

Les unités traditionnelles sont présentes sur les quatorze communes du bassin. Par contre les unités modernes et semi-modernes ne sont présentes que sur cinq communes : Ain bida, Asjen, Brikcha, Ouezzane et Zoumi, et détiennent respectivement les pourcentages suivants en unités

modernes : 0%, 50%, 33,33%, 0%, 16,67% et en unités semi-modernes : 10%, 30%, 20%, 40%, 0% (Cf. tableau 10).

Tableau 10. La répartition du nombre d'unités par communes et selon le type de procédé

procédé communes	Moderne		Semi-Moderne		Traditionnel		Total par commune	
	%NU	%Q	%NU	%Q	%NU	%Q	%NU	%Q
Derdara	0	0	0	0	3.19	0,37	3.14	0,02
Fifi	0	0	0	0	3.41	0,46	3.35	0,03
Laghdir	0	0	0	0	15.99	1,81	15.72	1,12
Tanakoub	0	0	0	0	7.99	0,6	7.86	0,03
Ain bida	0	0	10	0,06	17.48	9,10	17.29	5,65
Asjen	50	82,68	30	15,1	8.74	17,77	9.22	38,11
Brikcha	33.33	17,32	20	28	6.18	5,70	6.49	10,76
Mokrissate	0	0	0	0	7.24	1,43	7.12	0,9
Zoumi	16.67	0	0	0	8.20	11,52	8.17	7,16
Souk el Qolla	0	0	0	0	8.10	1,90	7.96	1,17
Tatoufet	0	0	0	0	3.19	0,14	3.14	0,01
Masmouda	0	0	0	0	8.10	39,70	7.96	24,66
Mzefroune	0	0	0	0	2.02	5,25	2	3,26
Ouezzane	0	0	40	56,88	0.1	4,22	0.52	6,19
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

A partir de ces résultats on peut déduire que les unités modernes et semi-modernes sont concentrées principalement à Asjen et Brikcha avec 83,33% en unités modernes et 50% environ en unités semi-modernes. Les communes où l'on note une vaste présence des unités traditionnelles sont Ain bida et Laghdir, suivies d'Asjen, Zoumi, souk el Qolla, Masmouda, Tanakoub et Mokrissate. Ensuite viennent les communes de fifi, Derdara, Tatoufet, Mzefroune et finalement Ouezzane avec une seule unité traditionnelle.

Pour le calcul de la quantité d'olive traitée annuellement dans chaque commune, on utilise les équations (11) et (12). Les résultats des calculs pour les quatorze communes sont présentés en pourcentages dans le **tableau 9**. On constate que la commune d'Asjen est la commune qui connaît une forte activité de production de l'huile d'olive avec 38,11% suivie de la commune Masmouda et Brikcha avec respectivement 24,66% et 10,76%. La commune de Ain Bida malgré le plus grand pourcentage en unités ne présente que 5,65% de la quantité d'olive traitée. Par contre la commune d'Asjen ayant

seulement un pourcentage de l'ordre de 9,22% en unités, traite la plus grande quantité d'olive dans la région.

Cette non proportionnalité entre le nombre d'unités et la quantité d'olive traitée est due aux facteurs suivants :

1. **Le type d'unités** : les unités modernes sont caractérisées par leur grande capacité de production. Elle est 25 fois plus grande que celle de la plus grande unité traditionnelle, ce qui implique qu'une commune même si elle contient un nombre très réduit d'unités modernes peut traiter une quantité importante d'olives. Ceci est justifié par la commune d'Asjen qui contient 9,22% en nombre d'unités dans le bassin, dont trois sont modernes et traitent 38,12% des olives triturées par toutes les unités du bassin.
2. **La productivité de l'olivier** : Comme il est connu, la productivité de l'olivier peut varier d'une année à l'autre, d'où la campagne peut varier de 0 à 120 jours et par conséquent il y aura une fluctuation de la quantité d'olive traitée par an et par commune.

De ces remarque on déduit que le nombre d'unités dans une zone est indépendant du tonnage traité par celles-ci, et par conséquent, il ne peut pas nous renseigner sur l'ampleur de la pollution en margines reçue par la même région.

II.5. La Répartition du nombre d'unités et de la quantité d'olive traitée par sous bassins versants

II.5.1. Découpage du bassin versant en sous-bassins versants

Nous avons réparti le bassin versant du barrage Oued Elmakhazine en sous bassins versants (SB) des principaux affluents de l'Oued Loukkos afin de pouvoir localiser par la suite l'oued qui reçoit un grand flux de pollution et le vérifier ultérieurement par des investigations du terrain.

Les principaux affluents de l'Oued Loukkos sont les Oueds de : Azla, El Mansoura, Tazarine, Dar El Oued, Mrhar, Zendoula, Defali et Zaz.

Le bassin versant a été réparti en huit zones, chaque zone constitue un sous bassin versants de chacun des Oueds cités ci-haut. La neuvième zone contient le sous bassin versant de l'oued Ain Barraya ainsi que tous les endroits situés sur les rives de Oued Loukkos et du barrage et qui n'appartiennent à aucun sous bassin versant (Cf. carte 4).

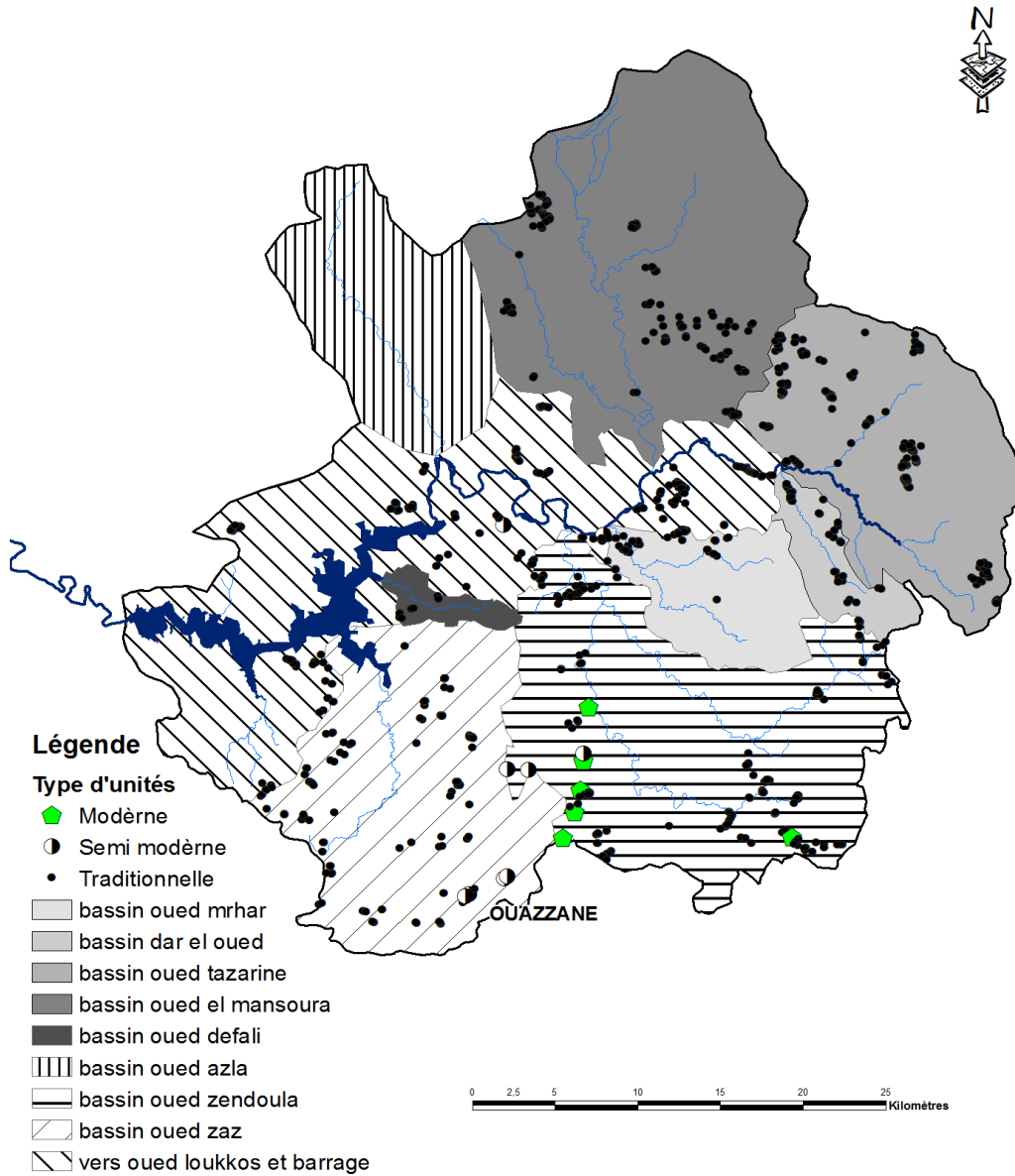
II.5.2. Détermination du nombre d'unités et de la quantité d'olive traitée par sous-bassin versant

Les zones délimitées contiennent des unités dont le nombre et le tonnage traité ont été calculés et représentés sur le tableau suivant :

Tableau 11. Nombre d'unités et quantité d'olive traitée par zone

Numérotaton	Nom du sous-bassin	NU	Q (T/an)	% Q
SB 1	Oued Azla	0	0	0
SB 2	Oued El Mansoura	122	299,8	0,73
SB 3	Oued Tazarine	212	662,95	1,61
SB 4	Dar El oued	49	368,9	0,9
SB 5	Oued Mrhar	57	899,4	2,18
SB 6	Oued Zendoula	194	18992,5	46,15
SB 7	Oued Defali	8	68,2	0,16
SB 8	Oued Zaz	128	17214,1	41,83
SB 9	vers oued Loukkos et barrage	184	2643,95	6,44
Total		954	41149,8	100

Les résultats du **tableau 11** montrent que SB1 ne contient aucune unité de trituration de l'huile d'olive, par contre les SB 2, 3, 6, 8 et 9 contiennent chacune un nombre important d'unités, ces mêmes zones représentent d'après la carte de répartition du bassin versant en sous bassins versants une superficie occupée importante. Les SB 4, 5 et 7 sont des sous bassins versants dont la superficie est petite et dont le nombre d'unités ne dépasse pas 57 unités. On peut noter également que la quantité d'olive traitée dans ces SB n'est pas proportionnelle au nombre d'unités. En effet, les SB qui traitent la plus grande quantité sont les SB 6 et 8 avec respectivement **18992,5** et **17214,1 T/an** et constituent respectivement un pourcentage de **46,15** et **41,83%** suivies du SB9 avec **2643,95 T/an** et **6,44%** les autres SB ne dépassent pas tous ensemble un pourcentage de **5,58%**. A partir de ces résultats on peut déduire que Zendoula et Zaz sont les oueds qui subissent considérablement l'impact de l'industrie de trituration de l'huile d'olive, par 87,98% de la quantité d'olive totale traitée à l'échelle de tout le bassin du Loukkos. En effet, la quantité d'olive traitée uniquement par ces deux zones représente un pourcentage de 87,98% de l'ensemble des 9 zones situées dans le bassin du Loukkos. Ces résultats doivent être vérifiés par la suite par des investigations du terrain.



Carte 4. Répartition des huileries par sous-bassin versant

II.6. Classement du nombre d'unités et du tonnage traité par milieu récepteur

D'après les enquêtes menées sur tout le bassin du Loukkos concernant les huileries, nous avons constaté que les margines ne sont pas rejetées dans le même milieu. Nous avons proposé alors de recenser les différents types de milieux récepteurs. Ces milieux récepteurs peuvent être : des Châabas ou Khandaq, des Oueds, des bassins d'accumulation, le réseau d'assainissement, le Barrage Oued Elmakhazine ou directement dans le sol.

II.6.1. Les châabas et les khandaq

Les châabas et les khandaq sont des fontes créés par les habitants des douars pour recevoir leur rejets liquides domestiques, ces types de milieux reçoivent aussi les margines rejetées par les unités de trituration de l'huile d'olive de ces mêmes habitants. Le **tableau 12** donne le nombre d'unités qui rejettent leur margines dans les châabas et les khandaq ainsi que le tonnage d'olive traité par compagne répartis selon les communes et selon le type de ces unités. Parmi les 14 communes visitées nous avons dénombré 9 communes qui rejettent les margines dans les Châabas et les Khandaq. Ces 9 communes représentent un nombre d'unités total de trituration de l'huile d'olive de 174 dont 2 sont modernes et 172 sont traditionnelles. Le tonnage traité par ces dernières atteint 2658,5 T/compagne soit 99,884 % du tonnage total traité par toutes unités qui rejettent leur margines dans ce type de milieux récepteurs, les unités modernes ne traitent que 0,116 % de ce tonnage total d'olive traité.

Tableau 12. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans les châabas et les khandaq

	Traditionnel		Semi-moderne		Moderne		TOTAL	
	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)
Ain bida	8	17,2	0	0	0	0	8	17,2
Asjen	28	1637,5	0	0	0	0	28	1637,5
Brikcha	23	211,3	0	0	1	1,5	24	212,8
Fifi	1	2	0	0	0	0	1	2
Laghdir	1	2	0	0	0	0	1	2
Soukelqolla	32	96,8	0	0	0	0	32	96,8
Tanakoub	42	94,6	0	0	0	0	42	94,6
Tatoufet	7	12,9	0	0	0	0	7	12,9
Zoumi	30	584,2	0	0	1	1,6	31	585,8
Total	172	2658,5	0	0	2	3,1	174	2661,6

II.6.2. Les oueds

Toutes les communes du bassin versant Loukkos contiennent au moins trois huileries qui

déversent leurs effluents liquides directement dans un oued (**Tableau 13**). Ces huileries sont pour la plupart des unités traditionnelles avec seulement 5 unités semi-modernes. On note l'absence des unités modernes rejetant les margines directement dans l'oued.

Le tonnage d'olive traité correspondant aux 718 huilerie traditionnelles rejetant leurs margines dans un oued est de 20278 T/compagne et celui correspondant aux unités semi-modernes est de 904 T/compagne.

Tableau 13. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans les oueds

	Traditionnel		Semi-moderne		Moderne		TOTAL	
	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)
Ain bida	136	2013	1	1,6	0	0	137	2014,8
Asjen	43	2693	1	120	0	0	44	2813
Brikcha	32	1224	1	2,4	0	0	33	1226,4
Derdara	30	96	0	0	0	0	30	96
Fifi	31	117,7	0	0	0	0	31	117,7
Laghdir	149	461,1	0	0	0	0	149	461,05
Masmouda	70	9213	0	0	0	0	70	9212,5
Mokrissate	68	367	0	0	0	0	68	366,95
Mzefroune	12	194,2	0	0	0	0	12	194,2
Ouazzane	1	1080	2	780	0	0	3	1860
Souk elqolla	44	387,5	0	0	0	0	44	387,45
Tanakoub	29	48,4	0	0	0	0	29	48,4
Tatoufet	21	23,05	0	0	0	0	21	23,05
Zoumi	47	2361	0	0	0	0	47	2361
Total	713	20278	5	904	0	0	718	21182

II.6.3. Les bassins d'accumulation

La politique adoptée par l'agence du bassin hydraulique Loukkos consiste à stocker les margines dans un bassin d'accumulation afin de minimiser leur impact sur l'oued ZENDOULA. Les unités qui adoptent cette manière de stockage des margines sont les unités modernes, en raison de leur très grande capacité de production. Elles sont au nombre de 4 et traitent 13000 T/compagne d'olive (**Tableau 14**).

Nous avons remarqué que ces bassins d'accumulation ne sont pas étanches et que les margines finissent par rejoindre les oueds et les eaux souterraines par infiltration dans le sol.

Tableau 14. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans les bassins d'accumulation

	bassins d'accumulation							
	Traditionnel		Semi-moderne		Moderne		TOTAL	
	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)
Asjen	0	0	0	0	3	10750	3	10750
Brikcha	0	0	0	0	1	2250	1	2250
Total	0	0	0	0	4	13000	4	13000

II.6.4. Le sol

Les huileries rejettent également leur margines directement dans le sol sans aucun traitement préalable. Le diagnostic a révélé l'existence de 40 huileries dont 39 sont traditionnelles et 1 semi-moderne rejetant ainsi leur margines avec des tonnages d'olive traités respectivement de 2490,7T/compagne et 720 T/compagne (**Tableau 15**).

Tableau 15. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans le sol

	Sol							
	Traditionnel		Semi-moderne		Moderne		TOTAL	
	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)
Ain bida	20	297,1	0	0	0	0	20	297,05
Asjen	3	150	0	0	0	0	3	150
Brikcha	3	19,9	1	720	0	0	4	739,9
Masmouda	6	935,7	0	0	0	0	6	935,7
Mzefroune	3	1080	0	0	0	0	3	1080
Tanakoub	4	8	0	0	0	0	4	8
Total	39	2490,7	1	720	0	0	40	3210,7

II.6.5. Le réseau d'assainissement

Les réseaux d'assainissement constituent aussi un milieu récepteur de quelques unités se situant à Ouazzane et Asjen elles sont au nombre de 4 de type semi-moderne. Elles rejettent les margines produites par la trituration de 960 Tonnes d'olive par compagne (**Tableau 16**).

Tableau 16. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans le réseau d'assainissement public

	Réseau d'assainissement							
	Traditionnel		Semi-moderne		Moderne		TOTAL	
	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)
Asjen	0	0	2	270	0	0	2	270
Ouazzane	0	0	2	690	0	0	2	690
Total	0	0	4	960	0	0	4	960

II.6.6. Le barrage Oued Elmakhazine

Le barrage Oued Elmakhazine reçoit indirectement les rejets de margines déversées dans le bassin hydraulique du Loukkos puisqu'il constitue le réceptacle final de tous les milieux précités. Il reçoit aussi des quantités de margines rejetées directement par les huileries avoisinantes. Elles sont toutes des unités traditionnelles et comptent 14 unités traitant au total 135,5 Tonnes d'olive/compagne. Elles sont réparties sur les trois communes d'Asjen, Mzefroune et Tatoufet (**Tableau 17**).

Tableau 17. Nombre et tonnage traité par les unités rejetant les margines dans le barrage Oued Elmakhazine

	Barrage Oued Elmakhazine							
	Traditionnel		Semi-moderne		Moderne		TOTAL	
	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)	NU	Q(T/an)
Asjen	8	64,4	0	0	0	0	8	64,4
Mzefroune	4	69,6	0	0	0	0	4	69,6
Tatoufet	2	1,5	0	0	0	0	2	1,5
Total	14	135,5	0	0	0	0	14	135,5

L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans un tableau récapitulatif (Cf. **Annexe IV**). A partir des valeurs des pourcentages du tonnage traité par les unités qui rejettent leur margines dans un même milieu récepteur on peut déduire le milieu qui reçoit en principe la plus grande quantité de margines générée par ces huileries.

Les pourcentages sont représentés graphiquement ci-dessus (Cf. **Figure 32**). D'après ce graphique on peut dire que les oueds reçoivent une pollution potentielle générée par le grand tonnage traité. Ce pourcentage est de l'ordre de 51,48%. Par contre les unités qui rejettent leur

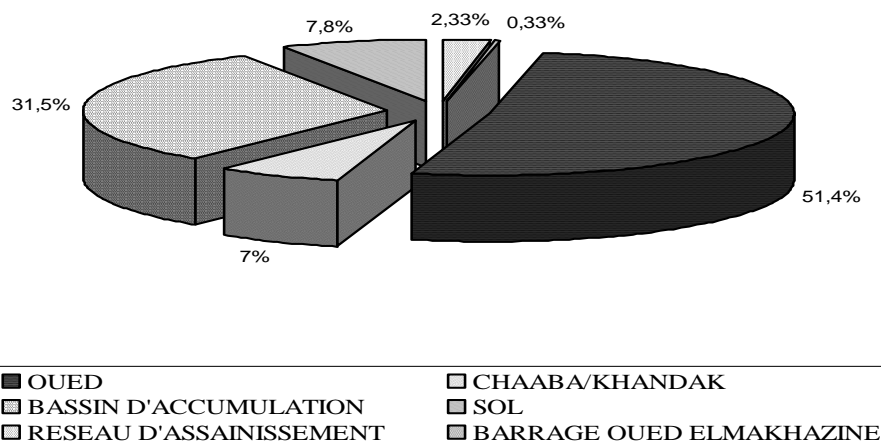


Figure 32. Le pourcentage du tonnage d'olive traité par type de milieu récepteur

marginées directement dans le barrage Oued Elmakhazine traitent le plus faible tonnage avec un pourcentage de 0,33%. Il faut signaler par ailleurs que tous ces milieux récepteurs cités ont pour réceptacle final le barrage, c'est-à-dire que le barrage oued Elmakhazine reçoit réellement la plus grande quantité de pollution.

II.7. Synthèse du diagnostic préliminaire des huileries

Le pré-diagnostic qu'on s'est proposé de réaliser dans le bassin versant du Loukkos nous a permis de caractériser géographiquement et administrativement la région. Les informations rassemblées ont révélé l'existence de 14 communes contenant 173 douars. L'inventaire des huileries sises dans ces douars et ces communes a abouti au dénombrement de 954 huilerie constituées principalement d'unités traditionnelles avec 98,4%, les unités semi-modernes représentent 1% et les unités modernes représentent seulement 0,6%. La répartition géographique de ces unités montre que les communes de Ain Bida et Laghdir connaissent une forte concentration de ces unités avec 17% et 15%. Cependant la répartition du tonnage d'olive traité par ces unités montre que les communes d'Asjen et Masmouda connaissent une forte production de l'huile d'olive estimée à 38,1 et 24,7%. Ceci nous a amené à conclure que le nombre d'unités dans une zone ne reflète pas obligatoirement la quantité d'olive traitée par celles-ci à cause des facteurs suivants : le type d'unité et la productivité de l'olivier. Nous avons conclu aussi que les unités modernes malgré leur faible nombre 0,6% peuvent traiter un tonnage considérable d'olives qui atteint 31,6% de la quantité totale traitée par toutes les huileries du bassin.

Cette étude montre encore que les milieux récepteurs qui reçoivent les effluents du plus grand tonnage d'olive traité sont les oueds suivis des bassins d'accumulation avec les pourcentages suivants : 51,5% et 31,6%. En répartissant le bassin versant du Loukkos en sous bassins versants nous avons

trouvé que les oueds Zendoula et Zaz reçoivent les effluents de la quantité d'olive traitée la plus importante avec les pourcentages suivants : 46,15% et 41,83%.

Ces résultats constituent une évaluation simplifiée des risques de rejets des effluents des huileries sur les eaux des oueds et du barrage Oued El Makhazine, ils ne sont pas suffisants pour évaluer d'une manière précise et détaillée les risques et la quantité de pollution rejetée réellement dans les oueds et le barrage. Pour cela il faudrait passer à une deuxième étape plus approfondie, qui consistera à rassembler d'autres informations nécessaires pour quantifier les volumes de margines rejetées par chaque type d'unités et à analyser ces effluents afin de déterminer les flux de pollution générés. C'est le diagnostic environnemental détaillé.

III. Résultats du diagnostic environnemental détaillé

III.1. Justification du choix des unités à diagnostiquer

Dans le but de savoir la quantité et la qualité de margines générée par les unités du bassin hydraulique du Loukkos, nous avons choisi des unités représentatives qui ont fait l'objet d'un diagnostic environnemental détaillé. Ces unités ont été choisies selon trois critères fondamentaux : le type du procédé, la capacité de production et la localisation.

- Le procédé de fabrication : nous avons choisi une unité représentative de chaque type de procédé existant dans le bassin du Loukkos;
- La capacité de production : elle diffère d'un établissement à l'autre mais nous avons choisi celles qui traitent un tonnage journalier moyen;
- La localisation : nous avons tenu compte de la facilité d'accès à l'unité.

Le **tableau 18** englobe des informations sur les unités qui ont fait l'objet du diagnostic. Une fiche technique avec une description plus détaillée des unités sont représentés dans **l'annexe V**.

Tableau 18. Les caractéristiques des unités à diagnostiquer

Dénomination	Procédé	Capacité en T/j	Localisation
HAJ HMED OMARI	Continu trois phases	50	Douar : DOUHER Commune : BRIKCHA Cercle : MOKRISSET
YAHYAI Ahmed	Semi-moderne	6	Douar : DOUAHER Commune : BRIKCHA Cercle : MOKRISSET
AZZOUZI Ahmed ben laarbi lehaj	Traditionnel	0.7	Douar : EL BALLOTTA Commune : BRIKCHA Cercle : MOKRISSET

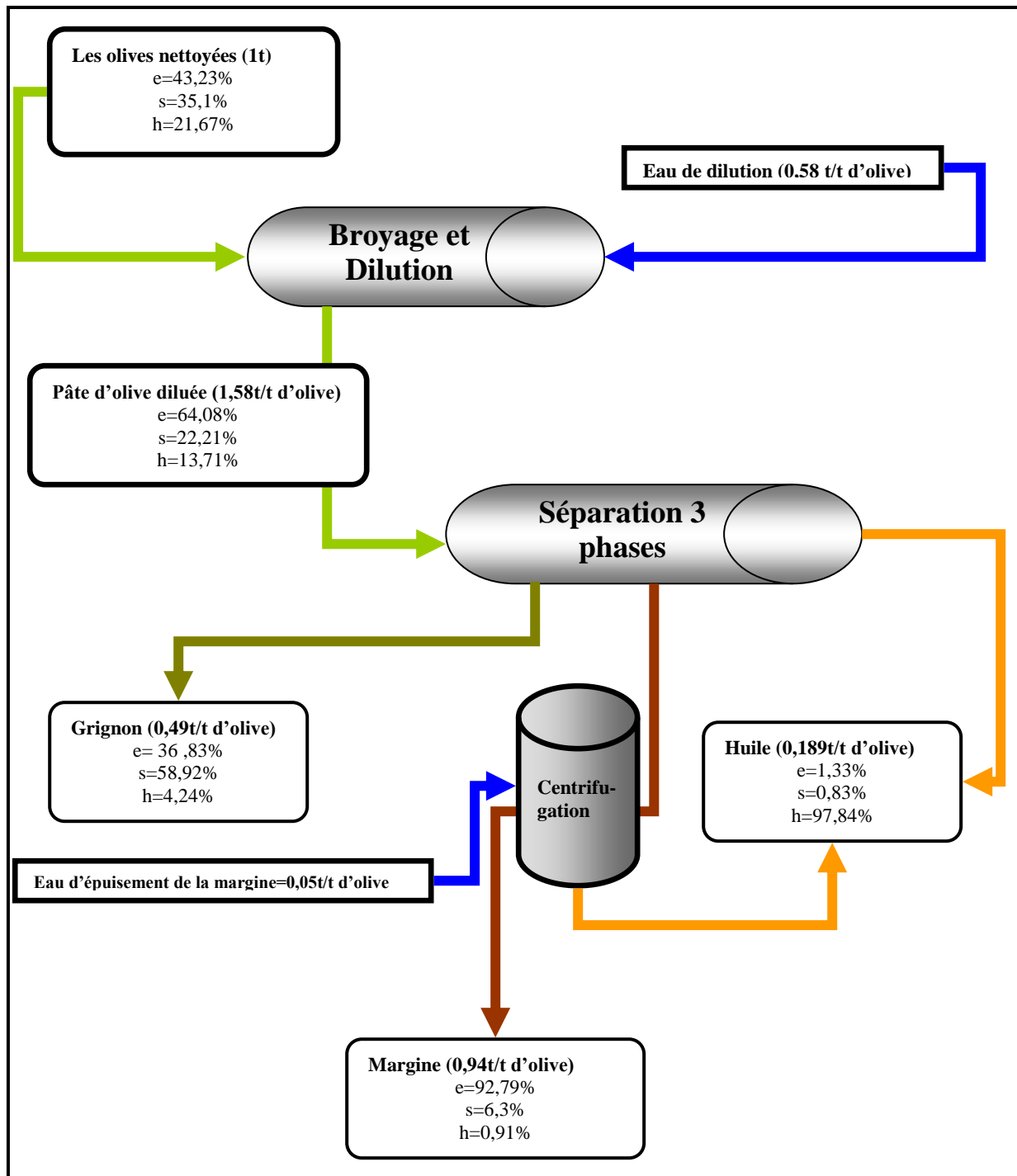


Figure 33. Bilan de matière du procédé continu à trois phases pour l'extraction de l'huile d'olive

Opération du lavage

Le lavage des olives s'effectue par une laveuse hydropneumatique qui fonctionne à circuit fermé jusqu'à chargement de l'eau en impuretés. Généralement l'eau est chargée au bout de 3 à 4heures

- Le débit d'alimentation de la laveuse en olives est de 49,6 t/j,

- Le débit d'alimentation en eau de lavage est $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$, soit $0,1 \text{ m}^3/\text{t}$ d'olive triturée,
- Les olives brutes sont caractérisées par un taux d'impuretés moyen de 6% , 75 % sont enlevées par aspiration et lavage, soit 45kg par tonne d'olive triturée, ces impuretés sont constitués essentiellement des feuilles d'olivier, des brindilles, du sable et des pierres.

Opération de dilution

Le débit d'entrée des olives nettoyées est de 47,37 t/j, sa teneur en huile est de 21,67%, en eau c'est 43,23%, la matière sèche est de 35,1%, l'eau ajoutée pour la dilution est d'un débit de $1,15 \text{ m}^3/\text{h}$ ce qui représente 58,26% du débit de la pâte d'olive.

Opération de centrifugation

Le débit de la pâte diluée est de 74,97 t/j, avec la composition suivante : 64,12% en eau, 22,16% en matière sèche, et 13,68% en huile.

Le volume de margines rejetées est de 45 t/j, avec une fraction huileuse de 0,91%, et une fraction solide de 6,3%, et la fraction aqueuse de 92,79%.

Le grignon à la sortie du décanteur est de 23,21% t/j avec une fraction solide de 58,92% et une fraction en eau de 36,83% et une fraction en huile de 4,24%.

Le tonnage d'huile produite est de 9 t/j.

III.2.1.2. L'unité traditionnelle

Durant la période de calcul des bilans de matière dans l'unité traditionnelle nous avons relevé les remarques suivantes :

- les olives triturées par système traditionnel ne subissent pas l'opération de lavage ;
- les olives sont stockées plusieurs jours avant leur trituration ;
- pour conserver les olives stockées on leur ajoute du sel.
- L'eau utilisée au cours du processus est approvisionnée des puits.

Au cours de la campagne de mesure on a rencontré des difficultés à prendre les mesure exactes car dans ce cas il s'agit d'un procédé discontinu traditionnel, les opérations y sont effectuée manuellement comme par exemple le chargement des olives dans le moulin et en absence d'une balance de grande capacité, la quantité d'olive chargée a été estimée selon la capacité du moulin qui est déjà connue.

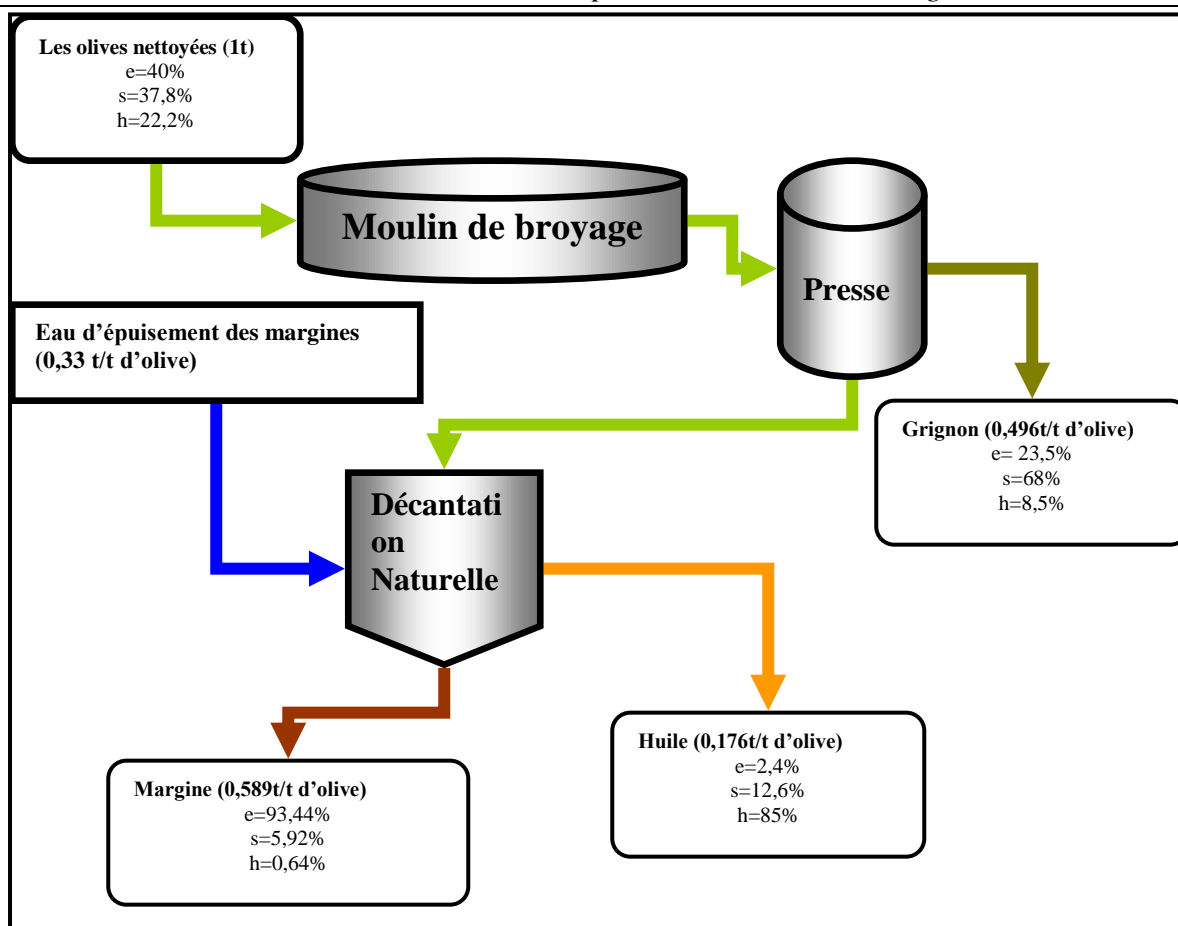


Figure 34. Bilan de matière du système traditionnel de trituration de l'huile d'olive

Opération de chargement

La quantité d'olive traitée par jour est de 0,7 t/j chargée dans le moulin sur deux reprises environ 0,35 t/opération.

Presse

La même quantité est transférée manuellement dans la presse, cette opération génère une quantité de grignon estimée à 0,34t/j.

Décantation naturelle

La phase liquide récupérée dans les bassins de décantation est diluée par de l'eau qui est de 0,23t/j environ, après décantation naturelle on obtient de l'huile d'olive avec une quantité qui est approximativement de 123 l/j.

Le bilan de matière estimé est représenté sur la **figure 34**.

III.2.1.2. Discussion

La quantité de margines produite pendant l'extraction de l'huile d'olive varie, comme il a été déjà évoqué, selon le type de procédé utilisé. De ce fait le volume de margines généré par le procédé

moderne diffère de celui généré par le procédé traditionnel. Pour le système discontinu par presse les margines sont essentiellement constituées de l'eau de végétation des olives, tandis que celles du procédé continu à trois phases sont constituées d'une grande quantité d'eau de procédé. Selon Aboutaib (1998) le premier rejette de 0,4 m³ à 0,5 m³ de margines / t d'olive triturée, et le deuxième rejette de 1m³ à 1,5 m³ de margines/ t d'olive triturée. Nefzaoui (1987) estime que le procédé moderne génère 1m³ de margine / t d'olive triturée. Selon la (CAR/PP, 2000) la production des margines par le procédé moderne varie de 0,98 m³ à 1 m³ / t d'olive triturée.

Le conseil oléicole international (1990) quand à lui avance que les quantités de margines rejetées par le procédé traditionnel varient de 0,40 à 0,55 m³/ t d'olive et celles rejetées par le procédé moderne varient de 0,85 m³ à 1,20 m³/ t d'olive.

Quant aux résultats trouvés ci-dessus on remarque qu'ils sont proches de la littérature avec l'existence d'une différence légère pour le procédé traditionnel qui rejette dans notre cas presque 0,6 m³ de margines / t d'olive alors que la valeur maximale citée par la littérature est de 0,55 m³ / t d'olive. Ceci peut être due à la composition en eau de végétation des olives, ou à la quantité d'eau ajoutée au cours du processus d'extraction des olives.

III.2.2. La consommation d'eau par poste de fabrication selon le type de procédé

Pendant la trituration de l'huile d'olive on assiste à une utilisation assez forte de l'eau, qui est approvisionnée essentiellement des puits, mais aussi des sources, comme on peut assister à une consommation de l'eau potable dans le cas des unités modernes.

Les étapes du processus qui nécessitent l'utilisation de l'eau sont :

- Le lavage des olives (souvent dans les unités modernes).
- Le malaxage si nécessaire (dans les unités traditionnelles).
- La séparation-décantation appelée aussi centrifugation horizontale (uniquement dans l'extraction à trois phases).
- La centrifugation verticale.

L'eau est utilisée également en annexes :

- Lavage machines.
- Nettoyage du sol.

La consommation d'eau est caractérisée par une irrégularité qui est causée souvent par le poste de lavage où le degré de saleté des olives est très variable, plus les olives sont sales plus la quantité d'eau de lavage augmente. Au cours de l'analyse de la consommation d'eau par poste de fabrication

nous avons pu relever les mesures suivantes :

Tableau 20. Débits de consommations en eau par poste de fabrication

Opération	Débit d'eau m ³ /j	
	Procédé moderne 3phases	Procédé traditionnel
Lavage des olives	7,3	absent
Dilution de la pâte d'olive/centrifugation horizontale	74,97	0,23
Centrifugation verticale	2,37	absent
Entretien des équipements /Lavage scourtins	1	0,13
Total	85,64	0,36

On remarque d'après les résultats du **tableau 20**, que la différence entre la consommation en eau d'une unité moderne et celle d'une unité traditionnelle est très large ceci est due à la nature du procédé et ses besoins en eau ainsi que la capacité de trituration qui est très élevée dans les unités moderne et dépasse largement celle des unités traditionnelles.

En comparant cette fois-ci les quantités d'eau consommées par poste de fabrication dans chaque unité à part on constate que ; dans le procédé moderne à trois phases ; c'est l'opération de dilution de la pâte d'olive qui nécessite l'ajout d'une grande quantité d'eau et ce afin de faciliter la séparation des phases, cette consommation est évaluée à 87% de la consommation totale en eau de l'unité, suivie par l'opération du lavage des olives puis l'opération de centrifugation verticale qui a pour rôle de purifier l'huile de la margine et enfin l'entretien des équipements qui ne nécessite que 1% de la consommation totale en eau.

Dans le procédé traditionnel deux opérations seulement nécessitent l'ajout de l'eau : la décantation et le lavage des scourtins. Elles représentent respectivement les pourcentages suivants : 63,88% et 36,12% mais ces quantités restent faibles par rapport au procédé moderne à trois phases.

III.2.3 La nature des rejets et mode de gestion actuel

III.2.3.1. Les rejets liquides

Les eaux usées des unités de trituration de l'huile d'olive sont diversifiées et proviennent de différents processus, nous avons réalisé un inventaire qualitatif de tous ces rejets et nous avons cité le mode de leur gestion à l'intérieur et à l'extérieur des unités modernes et traditionnelles à la fois, le tableau suivant résume les observations constatées:

Tableau 21. Inventaire des rejets liquides, leur composition et leur mode de gestion

Nature du rejet	Composition	Mode de gestion
Eau de lavage des olives	<ul style="list-style-type: none"> – Brindilles – Feuilles d’olivier – Traces de graisse – Traces de sol 	Recyclés plusieurs fois, une fois chargées elles sont évacuées dans le réseau d’assainissement public, ou un autre milieu récepteur.
Eau de lavage des scourtins	<ul style="list-style-type: none"> – Chargées de restes de grignon qui colle aux scourtins, – Fraction de graisse 	Evacuée avec les eaux usées domestiques.
La margine issue du procédé de décantation	<ul style="list-style-type: none"> – Eau de végétation des olives – Pulpe d’olive – Traces d’huile 	Rejetées directement dans la nature.
La margine issue du stockage des olives	<ul style="list-style-type: none"> – Eau de végétation des olives, – Sel, – Traces d’huile 	Ruissèlent vers le sol du site lorsque les olives sont stockées pendant une longue durées.
La margine issue du stockage du grignon	<ul style="list-style-type: none"> – Eau de végétation des olives, – Sel, – Traces d’huile 	Rejoignent le sol du site.
Les eaux usées domestiques	<ul style="list-style-type: none"> – Matière organique résultant de l’activité quotidienne du personnel 	Rejet dans le réseau d’assainissement public ou fosse septique.

D’après cet inventaire on constate que les propriétaires des unités de trituration de l’huile d’olive quelque soit leur type ne procèdent à aucune action de gestion ou de valorisation de leur rejets liquides, ils les rejettent directement dans la nature ou dans le réseau d’assainissement public.

Ces rejets trop chargés en matière organique et en polyphénols représentent une source de pollution pour les milieux qui les reçoivent.

III.2.3.1. Les déchets solides

Les déchets solides générés par les unités d’extraction de l’huile d’olives sont :

Tableau 22. Inventaire des rejets solides, leur composition et leur mode de gestion

Nature du déchet	Composition	Mode de gestion
Grignon d'olive humide	Pulpe d'olive, Noyau d'olive	<ul style="list-style-type: none"> – Utilisé comme combustible pour le fonctionnement des chaudières dans les unités modernes. – Vendu par les propriétaires des unités traditionnelles.
Les déchets d'emballage des olives et de l'huile d'olive	Sacs en plastique perforés, Bidons en plastiques	<ul style="list-style-type: none"> – Rejetés dans la nature par les unités traditionnelles. – Décharge publique.

Concernant les déchets solides des huileries on remarque qu'ils ne constituent pas une source de préoccupation car ils sont gérés d'une manière convenable, dans les unités modernes. On assiste alors à une valorisation du grignon d'olive en l'utilisant comme source d'énergie pour les chaudières produisant de la vapeur d'eau qui sert à son tour à chauffer l'eau du procédé, de cette manière on arrive à éviter le rejet de ce déchet dans la nature et on économise la consommation de l'électricité nécessaire pour le fonctionnement de la chaudière. Quand aux unités traditionnelles, elles ne disposent pas de chaudières mais ils peuvent utiliser le grignon toujours comme combustible pour le chauffage domestique, mais la plupart préfèrent le vendre à d'autres utilisateurs.

Les déchets constitués d'emballages sont parfois jetés dans la nature mais on estime qu'une simple campagne de sensibilisation permettra de résoudre le problème.

III.3. Estimation du volume de margines produits dans le bassin hydraulique du Loukkos

D'après le bilan de matière réalisé dans les étapes précédentes on a obtenu les ratios de production de marge par type de procédé :

- Le système moderne à 3 phases produit 0,94 tonnes de margines par tonne d'olive triturée.
- Le système semi-moderne et traditionnel génèrent 0,589 tonnes de margines par tonne d'olive triturée.

Ceci donc nous permettra de calculer quantité de margines produite par type d'unités, par type de milieu récepteur, par commune, par sous bassin versant et la quantité totale de margines produite dans le bassin hydraulique du Loukkos.

III.3.1. Estimation du volume de marge produit par type d'unité

Le tableau suivant reprend les trois types d'unités qui sont fonctionnelles dans la zone étudiée, leur nombre, le tonnage d'olive traité et représente le volume annuel de marge produit en m³ par chaque type d'unité. La somme des ces volume représente la quantité totale de margines reçu par le bassin hydraulique du Loukkos.

Tableau 23. Le volume des margines par type d'unités

Type d'unité	Nombre d'unités	Tonnage d'olive traité (t/an)	Volume de marge produit (m ³ /an)
Moderne	6	13 003,1	12 222,9
Semi-moderne	10	2 585,5	1 522,85
Traditionnel	938	25 561,2	15 055,54
Total	954	41 149,8	28 801,29

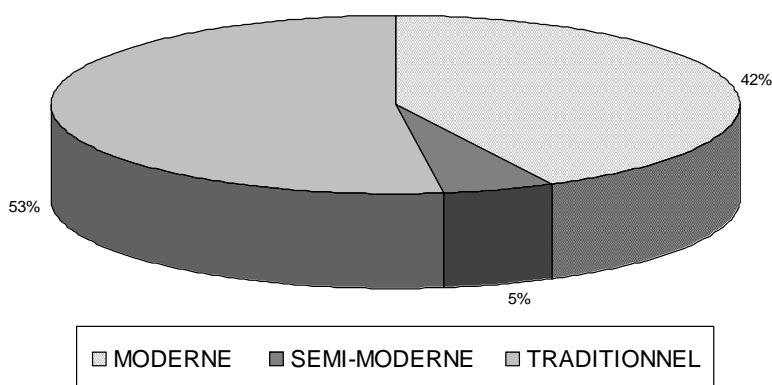


Figure 35. Pourcentage du volume de marge produit par type d'unité

La représentation graphique du pourcentage de volume de marge produit par les trois types d'unités montre que ; malgré le nombre faible des unités modernes existantes dans le bassin du Loukkos et la quantité d'olive traitée qui vaut la moitié de celle traitée par les unités traditionnelles ; le volume en marge rejetée est considérable et atteint 42%, tandis que celui rejeté par les 938 unités traditionnelles est de 53%. Ceci est due à la demande excessive en eau du procédé moderne à trois phases.

III.3.2. Estimation du volume de marge par type de milieu récepteur, par type de procédé et par commune

Le **tableau 25** regroupe les volumes de marge produits dans chaque commune par les trois type d'unités et représente aussi les volumes de marge reçus par chaque type de milieu récepteur.

En analysant ce tableau on peut constater qu'au niveau des communes, c'est la commune d'Asjen qui rejette le plus grand volume de margine, il atteint 13011,64 m³/an, il provient d'ailleurs pour sa totalité des unités modernes qui rejettent 10105 m³/an, cette quantité est récupérée dans des bassins d'accumulation non étanches.

La commune de Masmouda connaît aussi une production élevée de margines, elle est estimée à 5977,28 m³/an, produite uniquement par les unités traditionnelles et dont 5426,16 m³/an est rejetée dans les oueds.

Si on interprète sur le plan milieux récepteurs, on déduit que les oueds et les bassins d'accumulation reçoivent la plus grande quantité de margines générée par l'activité oléicole dans le bassin hydraulique du Loukkos avec des volumes presque égaux, atteignant respectivement 12476,5 m³/an et 12220 m³/an, cependant il faudrait signaler que le barrage Oued Elmakhazine qui est supposé recevoir uniquement 0,27% du volume de margine totale pourrait recevoir un volume largement supérieur à celui estimé car ce barrage est le réceptacle final de tous les milieux cités. Il reçoit les eaux déversées par les oueds, et les eaux provenant des bassins d'accumulation, des châabas, des khandaks et du sol par infiltration.

III.3.3. Estimation du volume de margine par sous-bassin versant

Sur le **tableau 24** on a représenté les résultats de l'estimation par calcul du volume de margine produit au niveau de chaque sous-bassin versant et qui est déversé notamment dans l'oued qui s'y trouve.

Tableau 24. Le volume des margines par sous-bassin versant

	Nom du bassin versant	Quantité d'olive traitée T/an	Volume de margine m3/an	Pourcentage de volume de margine rejeté%
SB 1	Oued Azla	0	0	0
SB 2	Oued El Mansoura	299,8	176,58	0,61
SB 3	Oued Tazarine	662,95	390,47	1,35
SB 4	Dar El oued	368,9	217,28	0,75
SB 5	Oued Mrhar	899,4	529,74	1,83
SB 6	Oued Zendoula	18992,5	15750,67	54,68
SB 7	Oued Defali	68,2	40,16	0,13
SB 8	Oued Zaz	17214,1	10139,1	35,2
SB 9	oued Loukkos et barrage	2643,95	1557,28	5,4
Total		41149,8	28801,28	100

Tableau 25. Estimation du volume de marge par type de milieu récepteur, par type de procédé et par commune

Volume de marge par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune (m ³ /an)																										
communes	OUED				CH/KH				BA				SOL				RA				BOE				Total	
type unité	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT		
Ain bida	1185,74	0,94	0	1186,68	10,13	0	0	10,13	0	0	0	0	174,96	0	0	174,96	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1371,77
Asjen	1586,17	70,68	0	1656,85	964,48	0	0	964,48	0	0	10105	10105	88,35	0	0	88,35	0	159,0	0	159,0	37,9	0	0	37,9	13011,6	
Brikcha	720,93	1,41	0	722,34	124,45	0	1,4	125,86	0	0	2115	2115	11,72	424,0	0	435,8	0	0	0	0	0	0	0	0	3399,00	
Derdara	56,54	0	0	56,54	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	56,54	
Fifi	69,32	0	0	69,32	1,178	0	0	1,178	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70,49	
Laghdir	271,55	0	0	271,55	1,178	0	0	1,178	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	272,72	
Masmouda	5426,16	0	0	5426,16	0	0	0	0	0	0	0	0	551,12	0	0	551,12	0	0	0	0	0	0	0	0	5977,28	
Mokrissate	216,13	0	0	216,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	216,13	
Mzefroune	114,38	0	0	114,38	0	0	0	0	0	0	0	0	636,12	0	0	636,12	0	0	0	0	40,9	0	0	40,9	791,49	
Ouazzane	636,12	459,4	0	1095,54	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	406,4	0	406,4	0	0	0	0	1501,95	
Souk el qolla	228,20	0	0	228,20	57,01	0	0	57,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	285,21	
Tanakoub	28,5	0	0	28,5	55,71	0	0	55,71	0	0	0	0	8	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	92,21	
Tatoufet	13,57	0	0	13,57	7,59	0	0	7,59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,88	0	0	0,88	22,04	
Zoumi	1390,62	0	0	1390,62	344,09	0	1,5	345,59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1736,21	
Total	11944,03	532,4	0	12476,5	1565,8	0	2,9	1568,7	0	0	12220	12220	1466,9	424,0	0	1891,0	0	565,4	0	565,4	79,8	0	0	79,8	28801,5	
%	43,31				5,44				42,42				6,56				1,96				0,27				100	

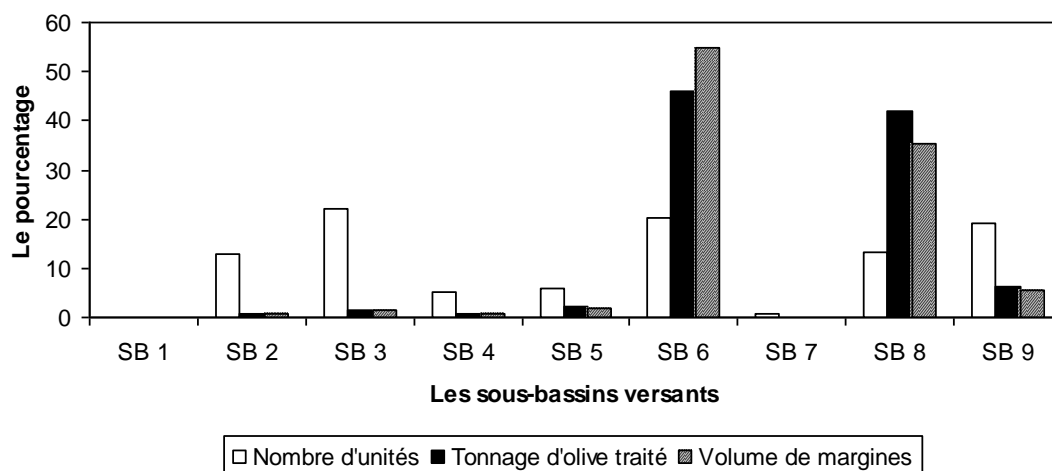


Figure 36. Répartition du volume de marge reçu par sous bassin versant

Il paraît évident sur le graphique ci-dessus que les deux oueds qui subissent fortement l'impact du rejet non contrôlé de marge sont l'oued Zendoula avec 15750,67 m³/an suivi de l'oued Zaz avec 10139,1 m³/an, les pourcentages correspondants sont respectivement 54,68% et 35,2%, ceci dit que ces deux milieux reçoivent à eux seuls 90% environ de la quantité totale de marge rejetée.

III.4. Caractérisation physico-chimique des margines

L'objectif de cette campagne d'analyses physico-chimiques est en premier lieu de déterminer la composition et le caractère polluant des margines produites par les unités de trituration des huiles d'olive modernes et traditionnelles, ensuite de démontrer leur aspect écotoxicologique et ce afin d'évaluer le flux de pollution généré dans le bassin hydraulique du Loukkos.

III.4.1. Les propriétés physico-chimiques des margines

Le tableau ci-dessous représente les résultats des caractéristiques physico-chimiques des margines rejetées par le système traditionnel OMWWt et moderne OMWWm :

Tableau 26. Les propriétés physico-chimiques des margines d'unités modernes et traditionnelles

Paramètre	OMWW t	OMWW m
pH	4,89	4,57
CE mS.cm ⁻¹	53,3	25
MST %	7,23	11,74
MES (g/l)	23,18	29,7
DCO (g/l)	95,68	130,56
Nkj (g/l)	0,049	0,721
PPT (g d'acide tannique/l)	8,54	10,73
PPS (g eq catéchine/l)	1,6	5,19
Ca (g/l)	0,22	0,17

K (g/l)	0,005	2,23
P (g/l)	0,30	0,30
Mg (g/l)	0,19	0,15
Cl (g/l)	4	2,64
Na (g/l)	0,006	1,82

CE : conductivité électrique ; MST : matières sèches totales ; MES : matières en suspension ; Nkj : l'azote kjeldhal ; PPT : polyphénols totaux ; PPS : polyphénols solubles.

Comparés aux rejets liquides des huileries traditionnelles les margines issues des huileries modernes possèdent des valeurs plus basses de pH et de conductivité électrique qui sont respectivement de 4,57 et de 25 Ms.cm⁻¹, contrairement aux matières sèches totales et aux matières en suspension qui sont plus élevées, elles présentent respectivement des valeurs de 11,74% et 29,7(mg/l). Quand à la DCO et l'azote kjeldhal on remarque qu'ils sont nettement supérieurs dans les rejets de l'huilerie moderne que dans les rejets de l'huilerie traditionnelle. Les polyphénols solubles et totaux suivent également le même raisonnement.

Concernant les composés minéraux, on remarque que les margines traditionnelles sont riches en Calcium, en Magnésium et en Chlorures et pauvres en Potassium et en Sodium, le Phosphore est présent dans les deux échantillons en concentrations égales.

III.4.2. Dosage qualitatif par HPLC

La **figure 37**, illustre les chromatogrammes enregistrés pour l'analyse de l'extrait des polyphénols solubles.

Les chromatogrammes montrent une différence dans la composition en polyphénols solubles des margines traditionnelles (A) et modernes (B), la deuxième contient plusieurs composées phénoliques à savoir l'hydroxytyrosol, le 3-4 dihydroxyphenyléthanol, un dérivé cathéchol, un dérivé de l'acide caféique, la catéchine, et l'acide paracoumarique, tandis que la première n'en contiennent que trois : l'hydroxytyrosol, le 3-4 dihydroxyphenyléthanol, et un dérivé cathéchol. Les polyphénols sont des composées qui se forment suite à l'hydrolyse des esters et des glucosides contenus dans la pulpe de l'olive au cours du processus d'extraction (Vasquez et al, 1974 in Hadrami et al, 2004), la faible quantité de polyphénols dans les margines traditionnels peut être expliquée par le fait que la majorité des constituants sont passés dans l'huile d'olive au cours de son extraction.

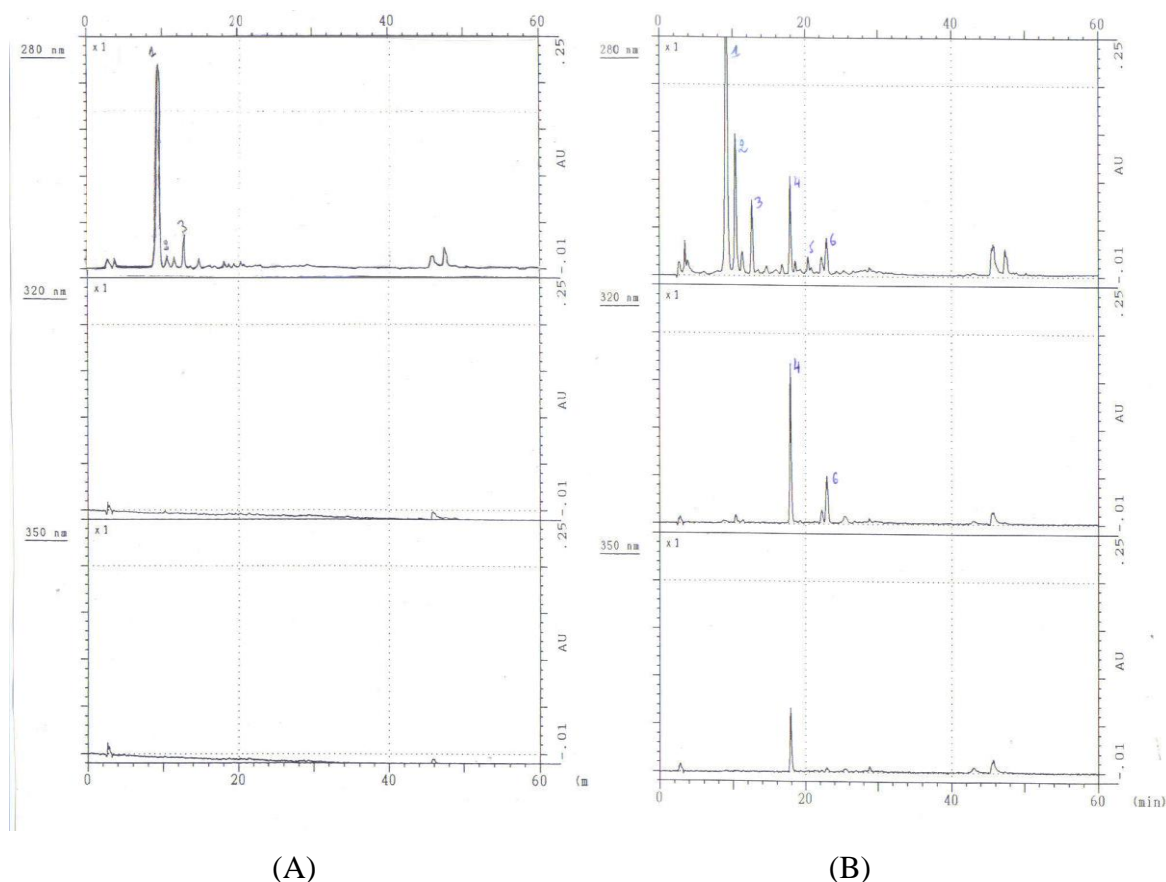


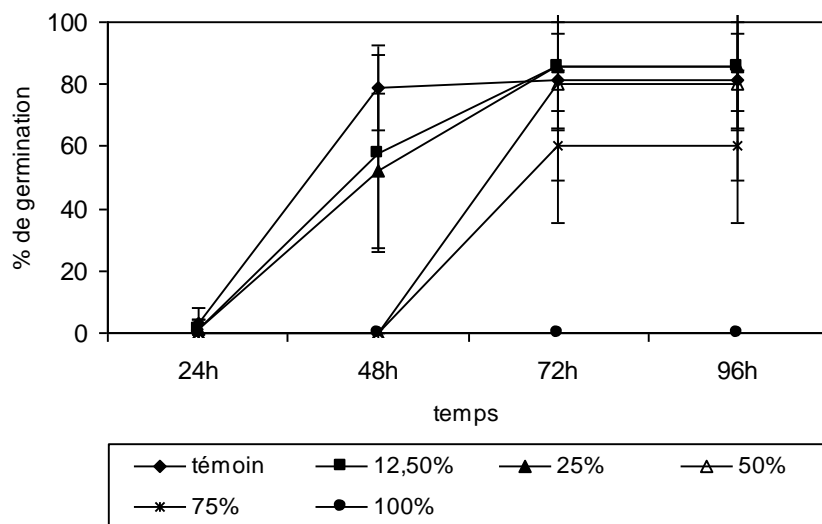
Figure 37. Comparaison des chromatogrammes HPLC des polyphénols solubles dans les margines issues des huileries traditionnelles (A) et modernes (B), 1 : hydroxytyrosol ; 2 : 3-4 dihydroxyphényléthanol ; 3 : dérivé catéchol ; 4 : dérivé de l'acide caféique ; 5 : catéchine ; 6 : Acide paracoumarique.

III.4.3. Test de germination des graines de maïs

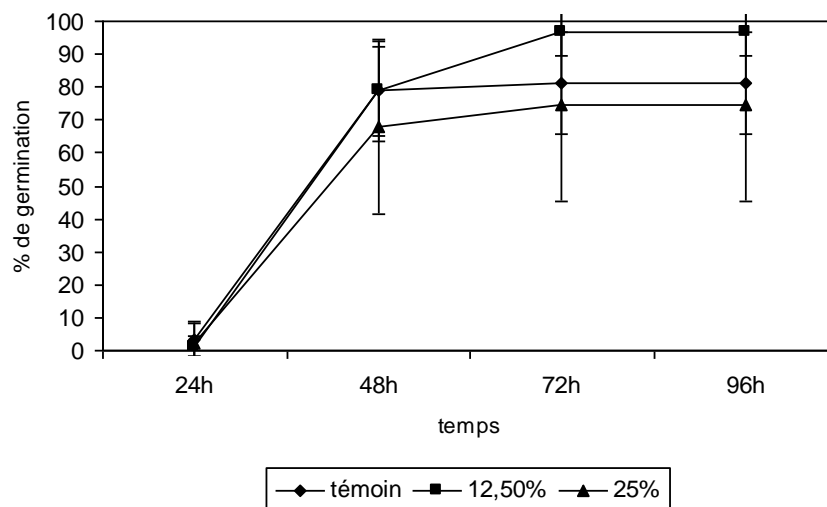
Les graines de maïs arrosées par les margines de l'huilerie traditionnelle ont germé jusqu'à une concentration de 75% et le pourcentage de germination après 72h dépasse celui atteint par le témoin 81,11% et ce dans le cas des concentrations 12,5% et 25% où il atteint 85%. Les graines arrosées par les margines de l'huilerie moderne ne germent pas lorsque la concentration dépasse 25%, mais le pourcentage de germination atteint 96,66% à la concentration 12,5%.

La longueur des racines (LR) (**Figure 39**) est plus développée chez les graines arrosées par les margines traditionnelles, elle est après 96h de 5,54cm à la concentration de 12,5% tandis que celle des graines arrosées par les margines modernes n'est que de 4,02cm mais toutes les graines arrosées par les deux types de margines ont des longueurs de racines plus faibles que celle du témoin. De même pour la longueur du coléoptile (LC) (**Figure 40**), on observe un développement important chez les graines arrosées par les margines traditionnelles qui atteint 4,62cm après 96h à la concentration de 12,5%, tandis que celle des graines arrosées par les margines modernes n'atteint que 2,79cm après 96h à la

concentration 12,5% et celle du témoin mesure 6,22cm. Les résultats et le traitement statistique sont représentés dans l'annexe IV.

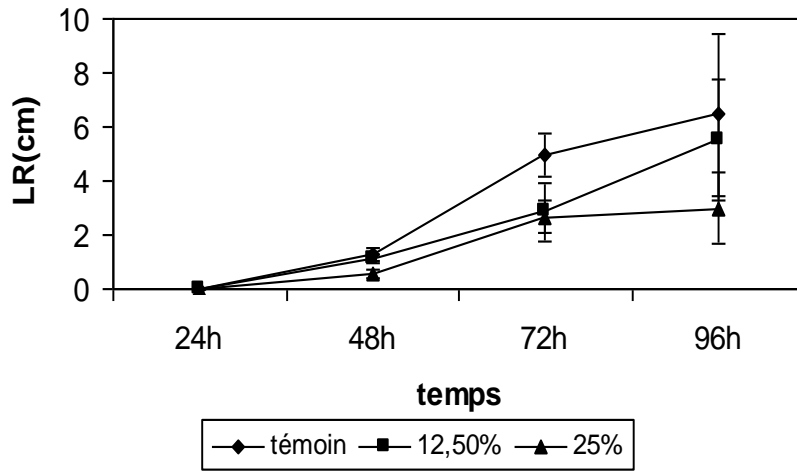


(a)

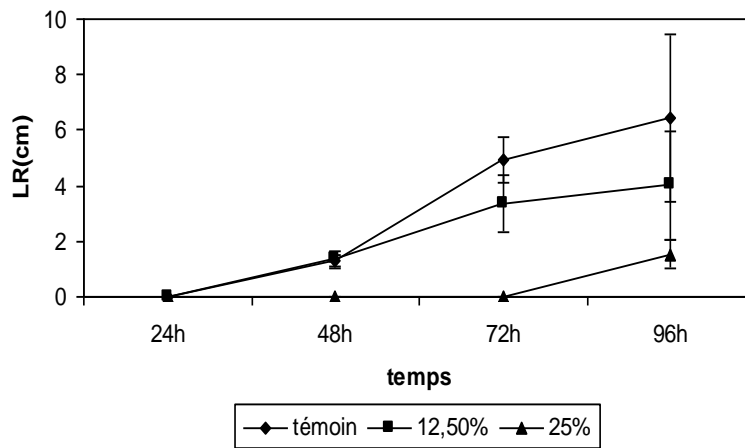


(b)

Figure 38. Cinétique d'évolution des pourcentages de germination avec différentes concentrations d'OMWW traditionnelles (a) et modernes (b)

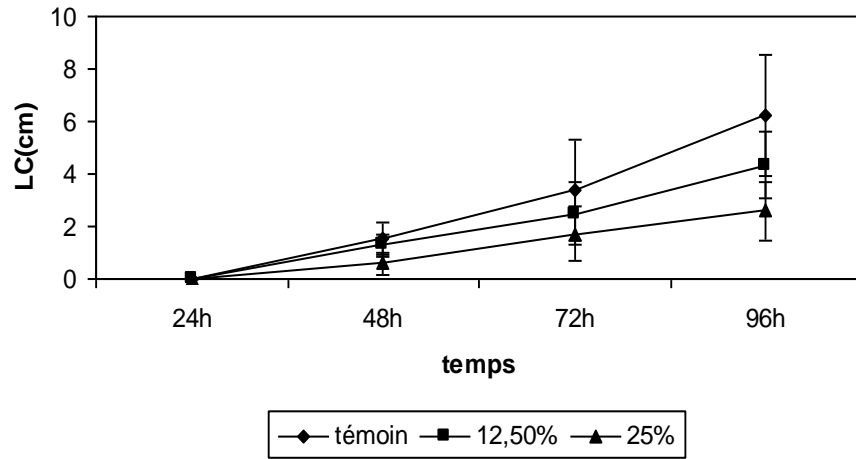


(a)

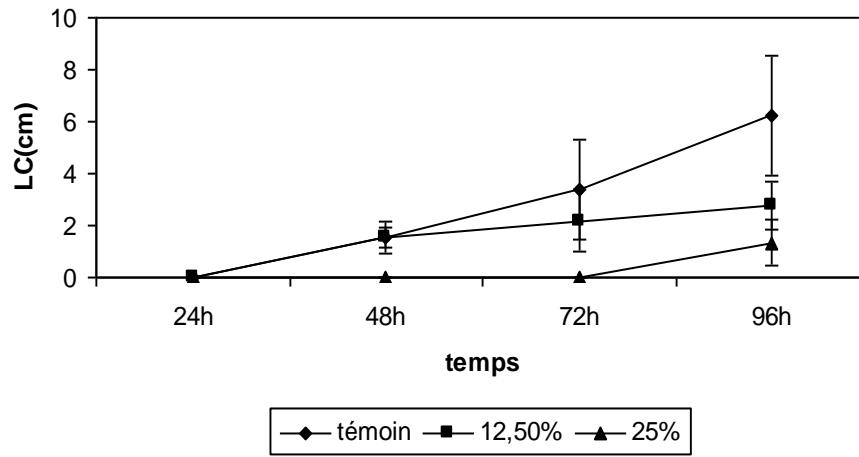


(b)

Figure 39. Cinétique d'évolution de la longueur des racines avec différentes concentrations d'OMWW traditionnelles (a) et modernes (b)



(a)



(b)

Figure 40. Cinétique d'évolution de la longueur du coléoptile avec différentes concentrations d'OMWW traditionnelle (a) et moderne (b)

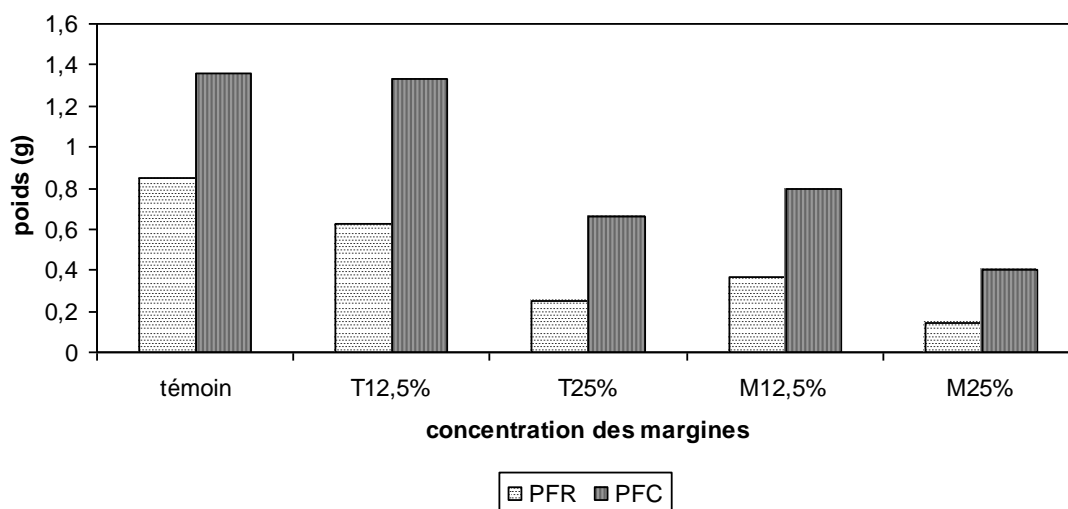


Figure 41. Cinétique d'évolution du poids frais des racines et du coléoptile en fonction de la concentration des OMWW traditionnelle (T) et moderne (M)

D'après le graphique ci-dessus on remarque que l'évolution des poids frais des racines et du coléoptile suit la même allure tant chez les graines arrosées par les margines traditionnelles que chez les graines arrosées par les margines modernes, c'est-à-dire que le poids diminue lorsque la concentration augmente. Si on compare les valeurs du poids frais des racines et du coléoptile de ces mêmes concentrations avec celle du témoin on remarque qu'elles lui sont toutes inférieures.

III.4.4. Discussion

D'après les résultats exposés ci-haut on déduit que les margines issues des huileries traditionnelles sont moins polluantes que celle provenant des huileries modernes. Pour comparer ces résultats avec des études précédentes nous les avons reportés sur le **tableau 25**. La constatation que nous avons faite est confirmée par les résultats de (Asra et al, 2000). Cependant, (Caputo et al, 2002) et (Hadrami et al, 2004) ont trouvé le contraire. Ceci dit que la composition des margines est très variable et ne dépend pas seulement du type du procédé d'extraction utilisé mais aussi d'autres facteurs comme la variété de l'olivier et le degré de maturité du fruit (Turano, 2002). En générale les rejets liquides des huileries possèdent un pH acide entre 4,8 et 5,4, une DCO très élevée qui varie de 40 à 200g/l, des matières en suspension entre 5 et 50g/l et des polyphénols de concentrations comprises entre 2 et 4g/l (Spandre et al, 1996) et même plus 16,01g/l (Hadrami et al, 2004).

La valeur élevée de la conductivité électrique dans les margines traditionnelles est due à la présence du sodium et des chlorures qui proviennent du sel ajouté aux olives afin de prévenir son altération bactériologique.

Tableau 27. Comparaison des caractéristiques physico-chimiques des margines étudiées par différents auteurs.

	(Esra et al,2000)		(Caputo et al,2002)		(Hadrami et al,2004)			
	OMW WT	OMWW M	OMWW T	OMWW M	OMWW T	OMWW M	OMWW T	OMWWM
pH	4,89	4,57	4,5	4,8	4,5-5	4,5-5	4,49	4,1
CE(mS.cm ⁻¹)	53,3	25	-	-	-	-	52,83	18,73
MST %	7,23	11,74	4,31	7,6	-	-	28,65	10,17
MES (g/l)	23,18	29,7	2,7	27,6	1,028	9,25	36,60	25
DCO g/l	95,68	130,56	65,7	103,4	125	50	390	255
Nkj(g/l)	0.049	0.721	0,043	0,078	-	-	-	-
PPT (g/l)	8,54	10,73	2,5	3,8	17,47	6,47	16,01	6,27

OMWW: les initiales de olive mill waste water c'est la traduction en anglais de rejets liquides des huileries ; CE : conductivité électrique ; MST : matières sèches totales ; MES : matières en suspension ; Nkj : l'azote kjeldhal ; PPT : polyphénols totaux .

Sur le **tableau 28**, nous avons rassemblé la composition minérale de différentes margines étudiées par Hadrami et D'Annibale, on constate également que la composition en minéraux des margines est très variable, mais la remarque qui est commune à tous ces résultats c'est que le potassium est le composé le plus abondant dans les rejets liquides des huileries, la même remarque est avancée par (Rinaldi et al, 2003).

Tableau 28. Comparaison de la composition minérale des margines étudiées par différents auteurs

	Hadrami et al, 2004			D'Annibale, 2004			
	OMWWT	OMWWM	OMWWM	OMWWT ₁	OMWWT ₂	HSW	LSW
P (g/l)	0,30	0,30	0,025	0,058	0,058	0,21	0,18
Na (g/l)	0,6	1,82	6,9	22,7	21,02	0,0645	0,034
Cl (g/l)	4	2,64	11,36	24,14	24,14	-	-
K (g/l)	0,5	2,23	8,91	10,87	10,46	0,78	0,53
Ca (g/l)	0,22	0,17	1,94	0,89	0,87	0,0186	0,024
Mg (g/l)	0,19	0,15	0,52	0,52	0,54	0,0019	0,0023

HSW : high strenght wastewater ; LSW : low strenght waste water.

Comme il a été déjà évoqué, la concentration en polyphénols solubles des margines provenant des huileries moderne est supérieure à celle des huileries traditionnelles. En effet, l'analyse qualitative et quantitative des deux échantillons par HPLC montre elle aussi une différence.

D'après les résultats du test de germination on remarque que les trois paramètres (pourcentage de germination, longueur de racine, longueur du coléoptile) diminuent au fur et à mesure que la concentration des margines augmente et ce pour les deux types de margines (modernes et traditionnelles). Il en ressort que les margines sont des inhibiteurs de germination et retardateurs de croissance. Il a été démontré par Hadrami et al.(2004) ainsi que d'autres auteurs

que les composés responsables de ce caractère phytotoxique sont les polyphénols et spécialement les flavonoïdes. Cet effet peut-être due à la lipophilité de ces composés qui peuvent inhiber l'absorption de quelques éléments nutritifs par la membrane biologique de la plante.

III.5. Calcul des ratios de pollution

III.5.1. Les ratios de pollution par type de procédé

A l'échelle de tout le bassin hydraulique du Loukkos nous avons calculé les ratios de pollution annuels produits par les unités modernes et les unités traditionnelles.

Tableau 29. Les ratios de pollution par type de procédé

	Traditionnel	Semi moderne	Moderne	Total
Nombre d'unités	938	10	6	954
V _{OMWW} (m ³ /an)	15 055,54	1 522,85	12 222,9	28 801,29
MES T/an	348,987	35,299	363,020	747,306
DCO T/an	1 440,514	145,706	1 595,821	3182,041
Nkj T/an	0,737	0,074	8,812	9,623
PPT T/an	128,574	13,005	131,151	272,73

D'après ce tableau on constate que malgré leur faible nombre, les unités modernes génèrent une pollution importante qui dépasse celle produite par les 938 unités traditionnelles.

III.5.2. Les ratios de pollution par type de procédé, par commune et par milieu récepteur

Dans les **tableaux suivants (30-31-32-33)**, nous avons représenté les ratios de pollution calculés par type de procédé par commune et par type de milieu récepteur. Si on analyse par type de milieu récepteur on remarque alors que les bassins d'accumulation reçoivent des taux de pollution en MES, en DCO, en Nkj et en PPT très important ils sont respectivement de 48,57%, 50,13%, 91,48% et 48,08%, suivis des Oueds par 38,69% de MES, 37,51% de DCO, 6,34 de Nkj et 39,07% de PPT. Si on analyse cette fois-ci les résultats au niveau des communes on observe que la commune d'Asjen reçoit les plus grandes quantités de pollution en matière de MES, de DCO et de PPT, elles sont respectivement de 367,44 T de MES/an, 1597,38 T de DCO/an et 133,21 T de PPT/ an, elle est suivie de la commune de Masmouda avec 138,54 T de MES/ an, 571,90 T de DCO/ an et 51,03 T de PPT/ an puis en troisième rang on trouve la commune de Brikcha avec 92,57 T de MES/ an, 399 T de DCO/ an et 33,64 T de PPT/ an. Concernant l'Azote Kjeldhal la commune d'Asjen reçoit toujours des rejets chargés de la plus grande quantité d'Azote Kjeldhal suivie de la commune de Brikcha et ensuite la commune de Masmouda, ces rejets sont chargés respectivement de 7,43 T de Nkj/ an, 1,58 T de Nkj/ an 292,88 Kg de Nkj/ an , ceci est due au fait que la commune de Masmouda ne contient que des unités traditionnelles contrairement aux

Tableau 30. Les ratios de pollution en MES par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune

Ratio de pollution en MES par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune en T/ an																													
communes	OUED				CH/KH				BA				SOL				RA				BOE				Total				
type unité	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	
Ain bida	27,48	0,02	0	27,5	0,23	0	0	0,23	0	0	0	0	4,055	0	0	4,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,78	
Asjen	36,76	1,63	0	38,39	22,35	0	0	22,35	0	0	300,11	300,11	2,04	0	0	2,04	0	3,68	0	3,68	0,87	0	0	0,87	0	0	0,87	367,44	
Brikcha	16,71	0,03	0	16,74	2,88	0	0,04	2,92	0	0	62,81	62,81	0,27	9,83	0	10,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92,57		
Derdara	1,31	0	0	1,31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,31		
Fifi	1,6	0	0	1,6	0,02	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,62		
Laghdir	6,29	0	0	6,29	0,02	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,31		
Masmouda	125,77	0	0	125,77	0	0	0	0	0	0	0	0	12,77	0	0	12,77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	138,54		
Mokrissate	5,00	0	0	5,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,00		
Mzefroune	2,65	0	0	2,65	0	0	0	0	0	0	0	0	14,74	0	0	14,74	0	0	0	0	0,95	0	0	0,95	0	0	18,34		
Ouazzane	14,74	10,64	0	25,38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,42	0	9,42	0	0	0	0	0	0	0	34,8		
Souk elqolla	5,28	0	0	5,28	1,32	0	0	1,32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,6		
Tanakoub	0,66	0	0	0,66	1,29	0	0	1,29	0	0	0	0	0,18	0	0	0,18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,31		
Tatoufet	0,31	0	0	0,31	0,17	0	0	0,17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0	0,02	0	0	0,5		
Zoumi	32,23	0	0	32,23	7,97	0	0,04	8,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40,24		
Total	276,86	12,34	0	289,11	36,29	0	0,08	36,37	0	0	362,92	362,92	34,00	9,83	0	43,83	0	13,1	0	13,1	1,84	0	0	1,84	0	0	747,17		
pourcentage	38,69				4,86				48,57				5,86				1,75				0,24				100				

Tableau 31. Les ratios de pollution en DCO par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune

Les ratios de pollution en DCO par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune en T/ an																										
communes	OUED				CH/KH				BA				SOL				RA				BOE				Total	
type unité	TD	SM	M O	TOT	TD	S M	MO	TOT	T D	S M	MO	TOT	TD	SM	M O	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT		
Ain bida	113,4	0,09	0	113,5	0,96	0	0	0,96	0	0	0	0	16,7	0	0	16,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	131,24
Asjen	151,7	6,76	0	158,5	92,2	0	0	92,2	0	0	1319,3	1319,3	8,45	0	0	8,45	0	15,2	0	15,2	3,62	0	0	3,62	1597,38	
Brikcha	68,9	0,13	0	69,1	11,9	0	0,18	12	0	0	276,13	276,1	1,12	40,5	0	41,6	0	0	0	0	0	0	0	0	399	
Derdara	5,4	0	0	5,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,4	
Fifi	6,6	0	0	6,63	0,11	0	0	0,11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,74	
Laghdir	25,9	0	0	25,9	0,11	0	0	0,11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26,09	
Masmouda	519,1	0	0	519,17	0	0	0	0	0	0	0	0	52,7	0	0	52,7	0	0	0	0	0	0	0	0	571,90	
Mokrissate	20,6	0	0	20,67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20,67	
Mzefroune	10,9	0	0	10,94	0	0	0	0	0	0	0	0	60,8	0	0	60,8	0	0	0	0	3,92	0	0	3,92	75,72	
Ouazzane	60,8	43,9	0	104,81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	38,8	0	38,8	0	0	0	0	143,69	
Souk el qolla	21,8	0	0	21,83	5,45	0	0	5,45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27,28	
Tanakoub	2,7	0	0	2,72	5,33	0	0	5,33	0	0	0	0	0,76	0	0	0,76	0	0	0	0	0	0	0	0	8,81	
Tatoufet	12,9	0	0	12,98	0,72	0	0	0,72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,08	0	0	0,08	13,78	
Zoumi	133	0	0	133,05	32,9	0	0,19	33,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	166,16	
Total	1142,8	50,9	0	1193,7	149,	0	0,37	150	0	0	1595,4	1595,4	140	40,5	0	180	0	54	0	54	7,63	0	0	7,63	3181,97	
pourcentage	37,51				4,71				50,13				5,68				1,69				0,23				100	

Tableau 32. Les ratios de pollution en Nkj par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune

Les ratios de pollution en Nkj par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune Kg/an																										
communes	OUED				CH/KH				BA				SOL				RA				BOE				Total	
type unité	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT		
Ain bida	58,10	0,04	0	58,14	0,49	0	0	0,49	0	0	0	0	14,99	0	0	14,99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67,21
Asjen	77,72	3,46	0	81,18	47,25	0	0	47,25	0	0	7285,7	7285,7	4,32	0	0	4,32	0	7,79	0	7,79	1,85	0	0	1,85	7428,0	
Brikcha	35,32	0,05	0	35,37	6,09	0	1,0	7,10	0	0	1524,9	1524,9	0,57	20,77	0	21,34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1588,7
Derdara	2,77	0	0	2,77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,77
Fifi	3,39	0	0	3,39	0,05	0	0	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,44
Laghdir	13,30	0	0	13,30	0,05	0	0	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13,35
Masmouda	265,88	0	0	265,88	0	0	0	0	0	0	0	0	27,00	0	0	27,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	292,88
Mokrissate	10,59	0	0	10,59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,59
Mzefroune	5,16	0	0	5,16	0	0	0	0	0	0	0	0	31,16	0	0	31,16	0	0	0	0	2,00	0	0	2,00	43,75	
Ouazzane	31,16	22,51	0	53,67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19,91	0	19,91	0	0	0	0	0	73,58
Souk elqolla	11,18	0	0	11,18	2,79	0	0	2,79	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13,97
Tanakoub	1,39	0	0	1,39	2,72	0	0	2,72	0	0	0	0	0,39	0	0	0,39	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,5
Tatoufet	0,66	0	0	0,66	0,37	0	0	0,37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,04	0	0	0,04	1,07	
Zoumi	68,14	0	0	68,14	16,86	0	1,0	17,94	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	86,08
Total	585,25	26,09	0	610,82	76,72	0	2,0	78,76	0	0	8810,6	8810,61	78,43	20,77	0	99,20	0	27,70	0	27,70	3,89	0	0	3,89	9630,98	
pourcentage	6,34				0,81				91,48				1,03				0,28				0,04				100	

Tableau 33. Les ratios de pollution en polyphénols totaux par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune

Les ratios de pollution en polyphénols totaux par type de milieu récepteur par type de procédé et par commune en T/ an																													
communes	OUED				CH/KH				BA				SOL				RA				BOE				Total				
type unité	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	TD	SM	MO	TOT	
Ain bida	10,12	0,01	0	10,13	0,08	0	0	0,08	0	0	0	0	1,49	0	0	1,49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11,7	
Asjen	13,54	0,60	0	14,14	8,23	0	0	8,23	0	0	108,42	108,42	0,75	0	0	0,75	0	1,35	0	1,35	0,32	0	0	0,32	0	0	133,21		
Brikcha	6,15	0,01	0	6,16	1,06	0	0,01	1,07	0	0	22,69	22,69	0,1	3,62	0	3,72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33,64		
Derdara	0,48	0	0	0,48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,48		
Fifi	0,59	0	0	0,59	0,01	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,6		
Laghdir	2,31	0	0	2,31	0,01	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,32		
Masmouda	46,33	0	0	46,33	0	0	0	0	0	0	0	0	4,70	0	0	4,70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	51,03		
Mokrissate	1,84	0	0	1,84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,84		
Mzefroune	0,97	0	0	0,97	0	0	0	0	0	0	0	0	5,43	0	0	5,43	0	0	0	0	0,35	0	0	0,35	0	0	6,75		
Ouazzane	5,43	3,92	0	10,07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,47	0	3,47	0	0	0	0	0	13,54			
Soukel qolla	1,94	0	0	1,94	0,48	0	0	0,48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2		
Tanakoub	0,24	0	0	0,24	0,47	0	0	0,47	0	0	0	0	0,07	0	0	0,07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,78		
Tatoufet	0,11	0	0	0,11	0,06	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0	0,01	0	0	0,18		
Zoumi	11,87	0	0	11,87	2,93	0	0,01	2,94	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,81		
Total	102,00	4,54	0	106,54	13,33	0	0,02	13,35	0	0	131,11	131,11	12,54	3,62	0	16,16	0	4,82	0	4,82	0,68	0	0	0,68	0	0	272,66		
pourcentage	39,07				4,89				48,08				5,92				1,76				0,24				100				

communes d'Asjen et de Brikcha qui contiennent des unités modernes dont les rejets possèdent une concentration en Nkj nettement supérieure à celle des rejets d'unités traditionnelles.

Ces résultats montrent que les communes et les milieux récepteurs qui reçoivent les rejets des unités modernes sont ceux qui subissent l'impact le plus négatif de cette pollution par les margines, et que les unités traditionnelles ne génèrent une telle pollution que lorsqu'elles sont très nombreuses dans une commune et possèdent une capacité de trituration très élevée comme dans le cas de Masmouda.

III.5.3. Les ratios de pollution par sous bassin versant

Nous avons calculé les ratios de pollution reçus par chaque sous bassin versant et ce pour les quatre paramètres suivants : MES, DCO, Nkj ET PPT. Les résultats sont représentés sur le **tableau 34** et leurs pourcentages sont représentés sur la **figure 42**.

Tableau 34. Les ratios de pollution en MES, DCO, Nkj et en PPT par sous bassin versant

	Nom BV	Q (T/an)	V (m ³ /an)	MES		DCO		Nkj		PPT	
				T/an	%	T/an	%	Kg/an	%	T/an	%
SB 1	Oued Azla	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SB 2	Oued El Mansoura	299,8	176,58	4,09	0,54	16,89	0,53	8,65	0,08	1,50	0,55
SB 3	Oued Tazarine	662,95	390,47	9,05	1,21	37,36	1,17	19,13	0,20	3,33	1,22
SB 4	Dar El oued	368,9	217,28	5,03	0,67	20,79	0,65	10,64	0,11	1,85	0,67
SB 5	Oued Mrhar	899,4	529,74	12,27	1,64	50,68	1,59	25,95	0,26	4,52	1,65
SB 6	Oued Zendoula	18992,5	15750,67	444,7	59,5	1933,3	60,75	8985,5	93,3	161,28	59,14
SB 7	Oued Defali	68,2	40,16	0,93	0,12	3,84	0,12	1,96	0,02	0,34	0,12
SB 8	Oued Zaz	17214,1	10139,1	235,0	31,4	970,11	30,48	496,81	5,16	86,58	31,74
SB 9	oued Loukkos et barrage	2643,95	1557,28	36,09	4,82	149,00	4,68	76,30	0,79	13,30	4,87
Total		41149,8	28801,28	747,2	100	3182,0	100	9625	100	272,7	100

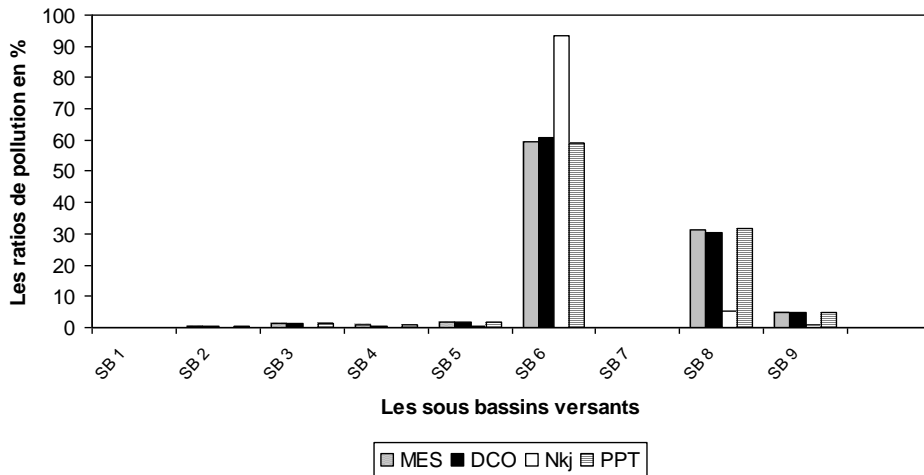


Figure 42. La représentation graphique des pourcentages de ratios de pollution reçus par les sous bassins versants.

D'après les résultats représentés ci-haut on déduit que les sous bassins versants d'oued Loukkos qui subissent la majorité de la pollution rejetée par les unités de trituration de l'huile d'olive sont ceux qui abritent l'oued Zendoula et l'oued Zaz deux affluents de l'oued Loukkos. Cette pollution est estimée à plus de 90%. Ces deux sous bassins versants englobent les communes de Masmouda, Brikcha, Asjen, Ouazzane, Zoumi, une partie de Mokrissate et une partie d'Ain Bida. Suivant les résultats trouvés précédemment concernant la pollution reçue par commune on constate que Masmouda, Brikcha et Asjen, sont incluses dans ces deux sous bassins versants et par la suite sont les communes génératrices de ce taux de pollution aussi élevé.

III.6. Evaluation de l'impact des margines sur l'oued Zendoula

Dans le but de confirmer les résultats du diagnostic exposés précédemment concernant l'existence d'un impact négatif du rejets des margines par les huileries sur les ressources en eau du bassin hydraulique du Loukkos, nous avons pris un échantillon de l'oued Zendoula qui est sensé subir la plus grande quantité de pollution générée dans le bassin versant au cours de la campagne oléicole 2006-2007. Le point de prélèvement se situe en aval des unités modernes, à proximité de la route de Chefchaouène-Ouazzane. Nous avons procédé à des analyse quantitative et qualitative de l'échantillon pour la mesure des paramètres suivants : le pH, la conductivité électrique, la DCO, les polyphénols totaux et solubles, l'analyse qualitative des polyphénols solubles par HPLC, le test de germination des graines de maïs.

Les modes opératoires sont identiques à ceux cités dans le paragraphe VII-8-2 du chapitre matériel et méthodes.

III.6.1. Les caractéristiques physico-chimiques

Les résultats de l'analyse des paramètres physico-chimiques sont représentés dans le tableau

suivant :

Tableau 35. Les paramètres physico-chimiques de l'échantillon de l'eau de l'oued zendoula

Paramètres	Echantillon du 16/01/2007
pH	5,55
Conductivité électrique ms.cm ⁻¹	13,5
DCO (g/l)	25,85
PPT (g acide tannique/l)	1,27
PPS (g eq catéchine/l)	0,77

Les résultats d'analyse des paramètres physico-chimiques de l'échantillon de l'oued Zendoula révèlent la présence dans l'eau de polyphénols avec des concentrations de 1,27 g d'acide tannique/l en polyphénols totaux et 0,77 g eq catéchine/l en polyphénols solubles. La DCO est très élevée, elle atteint 25,85 g/l, la conductivité électrique est également élevée, l'acidité est de 5,55.

III.6.2. Le dosage qualitatif par HPLC :

Les chromatogrammes obtenus par HPLC figurent ci-dessous :

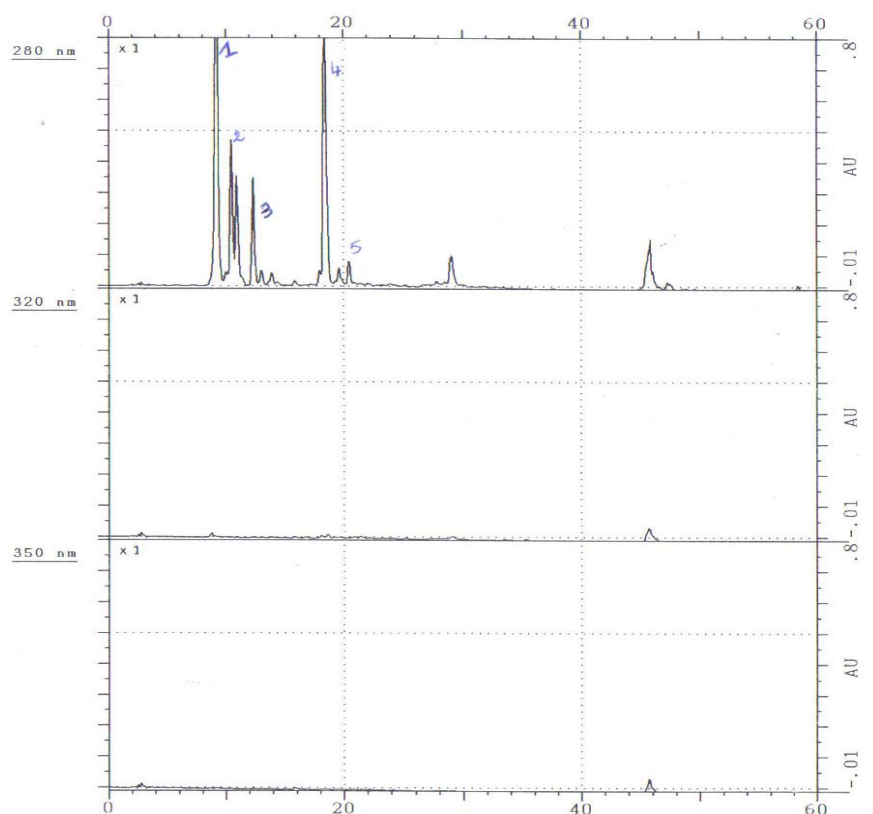


Figure 43. Les chromatogrammes HPLC des polyphénols solubles contenus dans l'échantillon de l'eau de l'oued Zendoula.

1 : hydroxytyrosol ; 2 : 3-4 dihydroxyphenyléthanol ; 3 : dérivé cathéchol ; 4 : dérivé de l'acide caféique ; 5 : catéchine.

Les substances phénoliques qui ont été identifiées par HPLC sont les mêmes que celles identifiées précédemment dans les margines traditionnelles et modernes : 1 : hydroxytyrosol ; 2 : 3-

4 dihydroxyphényléthanol ; 3 : dérivé cathécol ; 4 : dérivé de l'acide cafeïque ; 5 : catéchine, à l'exception de l'Acide paracoumarique mais on note la présence d'autres composés phénoliques non identifiés.

III.6.3. Test de germination des graines de maïs

Le test de germination montre que les eaux de l'oued sans dilution n'inhibent pas la germination des graines de maïs par contre ils sont retardateurs de croissance des racines et de la coléoptile de ces graines. On remarque aussi qu'à des concentrations inférieures à 75% ces eaux favorisent la croissance des graines de maïs et la longueur des racines et de la coléoptile dépasse celle du témoin.

La même remarque peut être tirée du graphique de l'évolution du poids frais de la racine et de la coléoptile. On voit clairement que le poids à des concentrations inférieures ou égales à 75% est supérieur à celui enregistré pour le témoin mais à 100% le poids devient inférieur à celui du témoin.

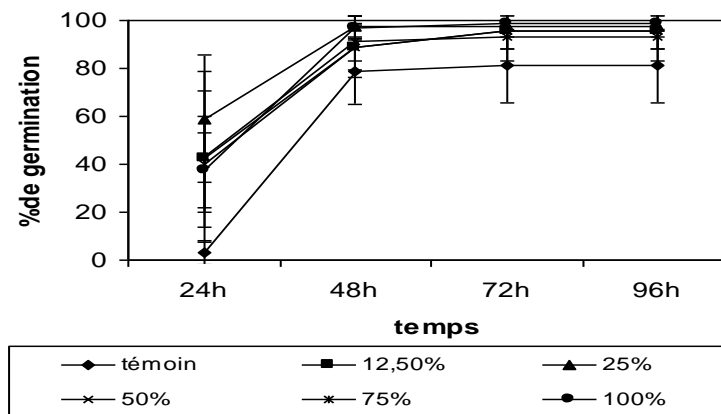


Figure 44. Cinétique d'évolution du pourcentage de germination avec différentes concentrations de l'eau de l'oued Zendoula

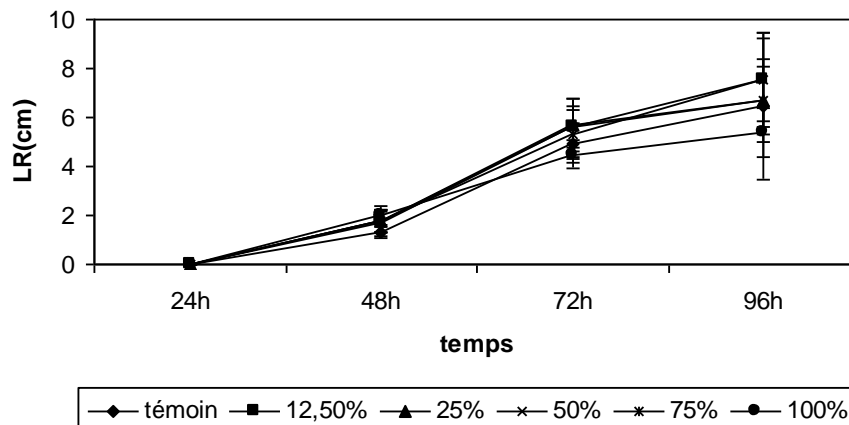


Figure 45. Cinétique d'évolution de la longueur des racines avec différentes concentrations de l'eau de l'oued Zendoula

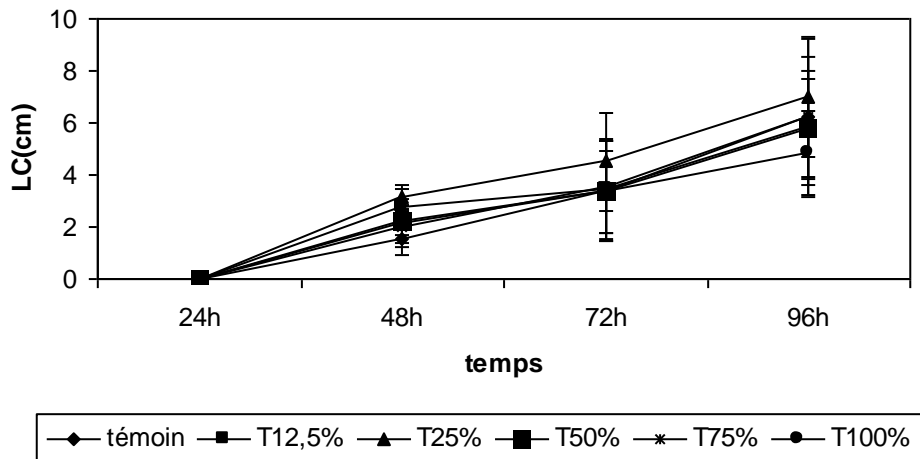


Figure 46. Cinétique d'évolution de la longueur du coléoptile avec différentes concentrations de l'eau de l'oued Zendoula

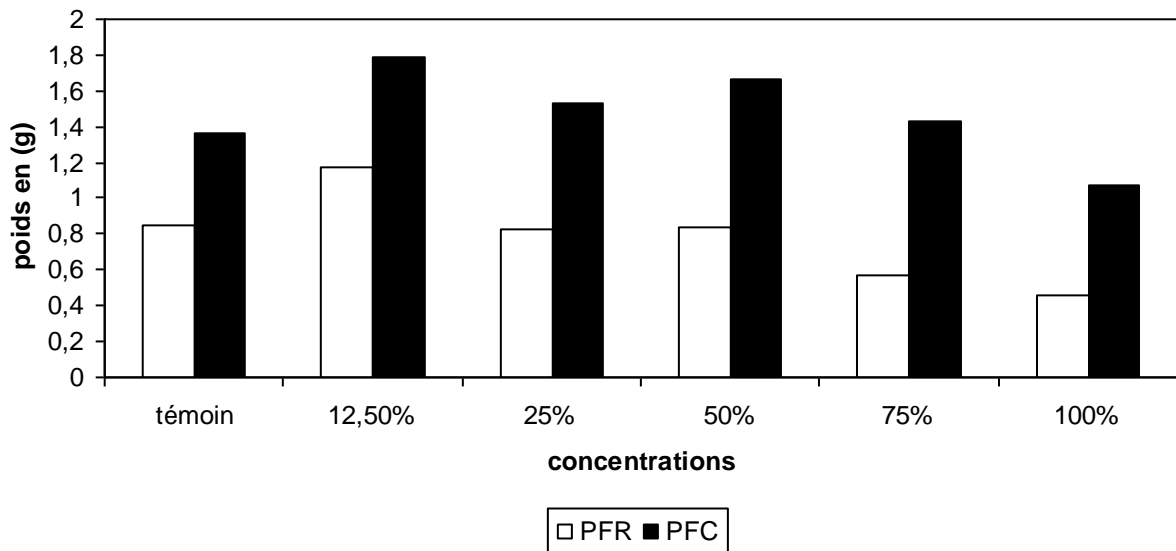


Figure 47. L'évolution du poids frais des racines PFR et du coléoptile PFC avec différentes concentrations de l'eau de l'oued Zendoula

En résumé on peut dire que les rejets des huileries du bassin hydraulique Loukkos une fois rejetées dans la nature sans traitement préalable atteignent les ressources hydriques du bassin notamment les eaux superficielles et altèrent leurs caractéristiques physico-chimiques. Ils augmentent considérablement leur DCO, leur conductivité électrique et diminuent leur pH. De plus ces rejets rendent les eaux de rivière phytotoxiques et impropres pour les utilisations domestiques ou agricoles, sans oublier l'atteinte apportée par ces rejets à l'aspect visuel, olfactif et esthétique de ces eaux qui deviennent rougeâtres à odeur nauséabonde (Cf. photos 11).

III.6.4. évaluation de la qualité de l'eau de l'oued Zendoula

Nous avons comparé les résultats de la caractérisation physico-chimique trouvés ci-haut

avec les normes marocaines de qualité des eaux de surfaces selon le tableau suivant :

Tableau 36. Classification de la qualité de l'eau Zendoula

Paramètres	Eau Zendoula	Classe 5 (qualité très mauvaises)
pH	5,55	<6,5
Conductivité électrique ($\mu\text{s.cm}^{-1}$)	$13,5. 10^3$	>3000
DCO (mg/l)	$25,85. 10^3$	>80
PPT (mg $\text{éq acide tannique/l}$)	$1,27. 10^3$	>0,01

Nous constatons donc que l'eau de l'oued Zendoula est classée dans la classe n° 5 ce qui signifie que cette eau est d'une qualité très mauvaise, et ne peut ni être utilisée pour la production de l'eau potable ni utilisée pour l'irrigation. On constate clairement le niveau de dégradation de la qualité des eaux de surface causé par les effluents liquides des huileries une fois déversés dans la nature sans traitement préalable et par ailleurs on voit l'importance de prendre des actions urgentes de lutte contre cette pollution.

IV. Synthèse du diagnostic environnementale détaillée

L'évaluation quantitative et qualitative des rejets liquides des huileries diagnosticées a permis de montrer que les unités modernes sont plus polluantes que les unités semi-modernes et traditionnelles en raison de la consommation excessive en eau du procédé continu de décantation à trois phases. Nous avons évalué cette consommation à $85,64 \text{ m}^3/\text{j}$, utilisée principalement avec 87% pour la phase de dilution et décantation horizontale de la pâte d'olive ce qui implique la production d'un volume de 0,94t de margine/t d'olive. Alors que dans le procédé traditionnel la consommation en eau vaut $0,36 \text{ m}^3/\text{j}$ et le volume de margine produit est de 0,6t/t d'olive.

Le volume de margines rejetées par les unités modernes atteint 42% du volume totale rejeté par toutes les unités du bassin. C'est un volume très important si on le compare au nombre très faible des unités modernes existantes dans le bassin versant du Loukkos.

La commune d'Asjen est la commune qui reçoit le plus grand volume de margines rejetées, suivie de la commune de Masmouda et la commune de Brikcha. Concernant les milieux récepteurs, on a trouvé que les oueds suivis des bassins d'accumulation qui ont pour réceptacle final le barrage de Oued El Makhazine connaissent les rejets de margines les plus importants sur le bassin versant du Loukkos. Cependant, les oueds qui assument la totalité de la pollution sont l'Oued Zendoula et l'Oued Zaz avec 90% du volume totale de margines rejetés. Rappelons que ces deux oueds se trouvent dans les deux sous bassins versants contenant les communes d'Asjen et Masmouda.

La caractérisation physico-chimique des effluents des deux types d'huileries a montré que ceux des huileries modernes sont fortement chargés en polluants. Mais cette constatation n'est pas

générale car dans la littérature nous avons trouvé des auteurs ayant des résultats qui coïncident avec les notre et d'autres qui ont l'inverse, c'est-à-dire que la composition des margines est très variable et dépend de deux facteurs :

- Le facteur agronomique dont la variété d'olive, le lieu de culture et le degré de maturité ;
- Le facteur technologique directement lié au procédé technologique adopté pour l'extraction de l'huile d'olive.

En calculant les ratios de pollution reçus par chaque commune et chaque milieu récepteur nous avons aboutis à la conclusion suivante : les communes et les milieux récepteurs qui sont sérieusement atteints par les effets négatifs des margines dans le bassin du Loukkos, sont ceux qui reçoivent les effluents des unités modernes comme la commune d'Asjen et Brikcha et l'Oued Zendoula. Nous avons remarqué aussi que les unités traditionnelles, pour générer un tel impact, elles doivent être très nombreuses, notamment dans le cas de Masmouda et l'Oued Zaz.

L'impact négatif des margines a été évalué au niveau des eaux de l'oued Zendoula et nous a permis de classer cette eau comme une eau de qualité très mauvaise, impropre à l'utilisation pour la production de l'eau potable et pour l'irrigation. Ce qui nécessite la mise en place urgente d'un plan d'action pour la gestion et le traitement de ces rejets.

V. Recommandations

Dans le but de minimiser les rejets liquides il faut agir à la source et minimiser les consommations en eau du processus, pour cela on propose quelques actions à introduire au cours du procédé de fabrication:

1. Placer un tapis roulant perforé qui permettra de débarrasser les olives des pierres, du sable et des brindilles lors de leur passage à la laveuse afin de ne pas salir l'eau de lavage et pouvoir augmenter le nombre de cycles.
2. Sensibiliser le personnel à l'importance de l'économie d'eau et l'inciter à respecter les bonnes pratiques d'hygiène pendant le processus de fabrication.
3. Pour maîtriser les pertes en huile et en eau, il est recommandé d'installer des débitmètres le long de la chaîne de fabrication pour faire un suivi rigoureux au niveau des opérations suivantes : l'alimentation en olive brute, dilution de la pâte d'olive, sortie de l'huile d'olive.
4. Instaurer une démarche qualité pour optimiser la consommation en eau.
5. Inciter les industriels à investir dans les technologies propres et se procurer un système à deux phases au lieu de trois phases.

D'autres recommandations sont proposées concernant la gestion globale des rejets dans le bassin et le traitement :

Pour les unités traditionnelles à faible capacité de production, éparpillées et difficilement

accessibles, il est préférable de valoriser leurs rejets que de les traiter, car ces unités sont modestes et leurs propriétaires ne peuvent supporter les coûts d'installation d'un procédé de traitement. Il faut ajouter à cela le faible volume de margines produit par chaque unité à part.

Les unités modernes et les unités semi-modernes possédant une grande capacité peuvent adopter une solution de traitement collectif. C'est-à-dire collecter leurs rejets selon un circuit déterminé.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATERIAUX ADSORBANTS

I. Introduction

La connaissance des propriétés physiques et chimiques des matériaux adsorbants, qu'elles soient texturales ou structurales, est nécessaire pour la compréhension et la maîtrise des processus d'adsorption.

Dans ce chapitre, il s'agit d'effectuer une caractérisation minéralogique et physico-chimique des trois types d'argiles étudiées (Bentonite naturelle, Bentonite modifiée et Kaolinite-illite), afin de mettre en évidence leurs propriétés adsorbantes. Les méthodes utilisées sont : la diffraction par rayons X, la fluorescence X, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, l'analyse thermogravimétrique, la microscopie électronique à transmission, et la détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique (SA) par adsorption du bleu de méthylène.

II. Caractérisation des argiles brutes et modifiées

II.1. La caractérisation de la bentonite naturelle

II.1.1. La diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X ci-dessous révèle l'existence de plusieurs pics caractéristiques des smectites et spécialement la Montmorillonite.

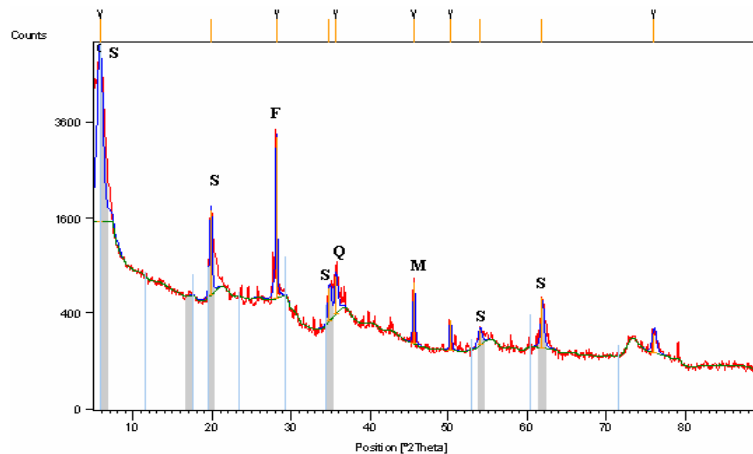


Figure 48. Diffractométrie des rayons X de la bentonite naturelle
S: smectite (montmorillonite); F: feldspath; M: mica; Q: quartz

On y voit apparaître d'autres raies caractéristiques du Quartz, Mica et Feldspath. Les valeurs de la distance réticulaires et la position 2θ de ces raies sont illustrées dans le **Tableau 37**. Le pic à $2\theta=5,79$ est indicatif de la structure feuilletée de la montmorillonite qui appartient à la famille des smectites. D'autres pics à $2\theta=19,7^\circ$; $34,86^\circ$; $53,95^\circ$ $61,85^\circ$ sont aussi relatifs à la montmorillonite. Les pics à $2\theta=35,68^\circ$ et $50,24^\circ$ sont attribués au quartz, les pics à $2\theta=28,05^\circ$ et

45,59° sont attribués respectivement au feldspath et le mica. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés par Gavin et al.(2010) et Paluszkiwicz et al.(2008).

Tableau 37. L'espace basale d et la position 2 θ des diffractogrammes des Rayons X

Position 2 θ (°)	Espace Basale d(Å)	Nom du composé
5.79	15.25	Montmorillonite
19.79	4.48	Montmorillonite
28.05	3.18	Feldspath
34.86	2.57	Montmorillonite
35.68	2.51	Quartz
45.59	1.99	Mica
50.24	1.81	Quartz
53.95	1.69	Montmorillonite
61.85	1.49	Montmorillonite

II.1.2. La Fluorescence X

Les résultats de l'analyse chimique présentés dans le **tableau 38** montrent que la silice et l'alumine sont les constituants majeurs de l'échantillon de bentonite, avec la présence des oxydes de Magnésium, de Sodium, de Fer, de Potassium ainsi que le Chlore et l'oxyde de Calcium, l'oxyde de Soufre et de Titanium. D'autres oxydes sont présents en traces : l'oxyde de Barium, de Zirconiumect.

Tableau 38. La composition chimique de la bentonite naturelle

Elément	Poids (%)
SiO ₂	49.20
Al ₂ O ₃	21.18
Pertes au feu	8.610
MgO	4.461
Na ₂ O	2.908
Fe ₂ O ₃	1.852
Cl	0.9151
CaO	0.6777
K ₂ O	0.3454
SO ₃	0.2467
TiO ₂	0.1254
BaO	0.07854
MnO ₂	0.07624
P ₂ O ₅	0.04910
ZrO ₂	0.02714
SrO	0.02629
Rb	0.007363
Nb	<<

II.1.3. L'infrarouge à transformée de Fourier

Le Sur le spectre infrarouge (**Figure 49**) on soulève une bandes intense à 3433 et une bande située à 1630 cm⁻¹, elles sont relatives aux modes de vibration des molécules d'eau adsorbées dans

l'espace inter-feuillets (Frost et al., 2010 ; Hajjaji et al., 2001). Les bandes situées à 1033, 914 et 842 cm^{-1} sont assignées respectivement à l'élongation de la liaison Si-O, la déformation de la liaison Al-Al-OH et la déformation de la liaison Al-Mg-OH. La bande 789 cm^{-1} est issue de l'élongation de la liaison Si-O, tandis que la bande observée à 624 cm^{-1} est issue de la vibration en dehors du plan des liaisons Si-O et Al-O. A 517 cm^{-1} apparaît une bande attribuée à la déformation de la liaison Al-O-Si et à 470 cm^{-1} apparaît la bande relative à la déformation de la liaison Si-O-Si ou l'élongation de la liaison Fe-O.

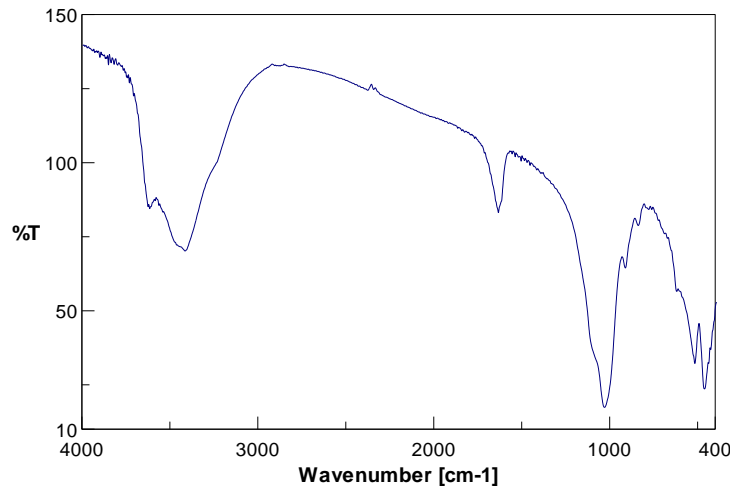


Figure 49. Le spectre FTIR de la Bentonite naturelle

II.1.4. La microscopie électronique à transmission

Sur l'image TEM (Figure 50(a)) apparaît une particule de Montmorillonite sous forme d'une partie sombre, ce qui signifie que la particule analysée est formée de plusieurs feuillets superposés.

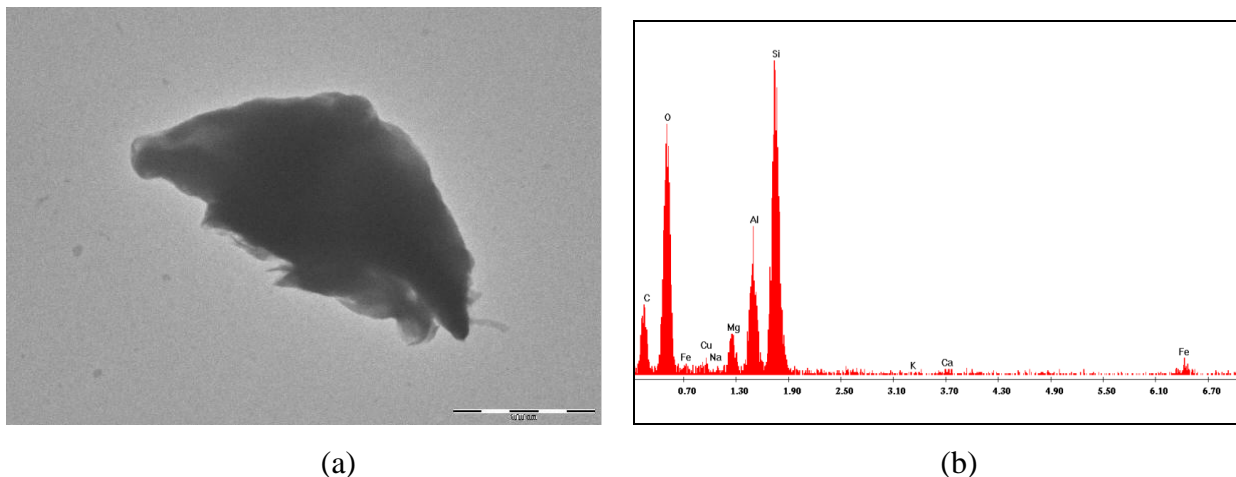


Figure 50. L'image TEM d'une particule de bentonite naturelle à 500nm (a) et son analyse EDX (b)

L'analyse EDX de cette particule (Figure 50(b)) met en évidence la présence en quantités importantes des éléments suivants : Si, Al et O. on note aussi la présence de plusieurs polycations tels que : Mg^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Ca^{2+} et Na^+ .

II.1.5. Capacité d'échange cationique et surface spécifique

La capacité d'échange cationique de la bentonite brute mesurée par la méthode du bleu de méthylène est de $103,17 \text{ m}_{\text{eq}}/100\text{g}$, Hang et al. (1970) ont trouvé une valeur de $120 \text{ m}_{\text{eq}}/100\text{g}$ lorsqu'ils ont utilisé la même méthode pour mesurer la CEC de la bentonite. Murray (2006) a déterminé un intervalle de valeurs de la CEC de la bentonite qui va de 70 à $110 \text{ m}_{\text{eq}}/100\text{g}$. La surface spécifique totale (interne et externe) de notre échantillon de bentonite naturelle mesurée par la méthode au bleu de méthylène est de $807,35 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est légèrement supérieure à la limite maximale de l'intervalle fixée par Murray (2006) pour la SS qui est de $600\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$.

II.2. Caractérisation de la Bentonite modifiée

II.2.1. Diffraction des rayons X

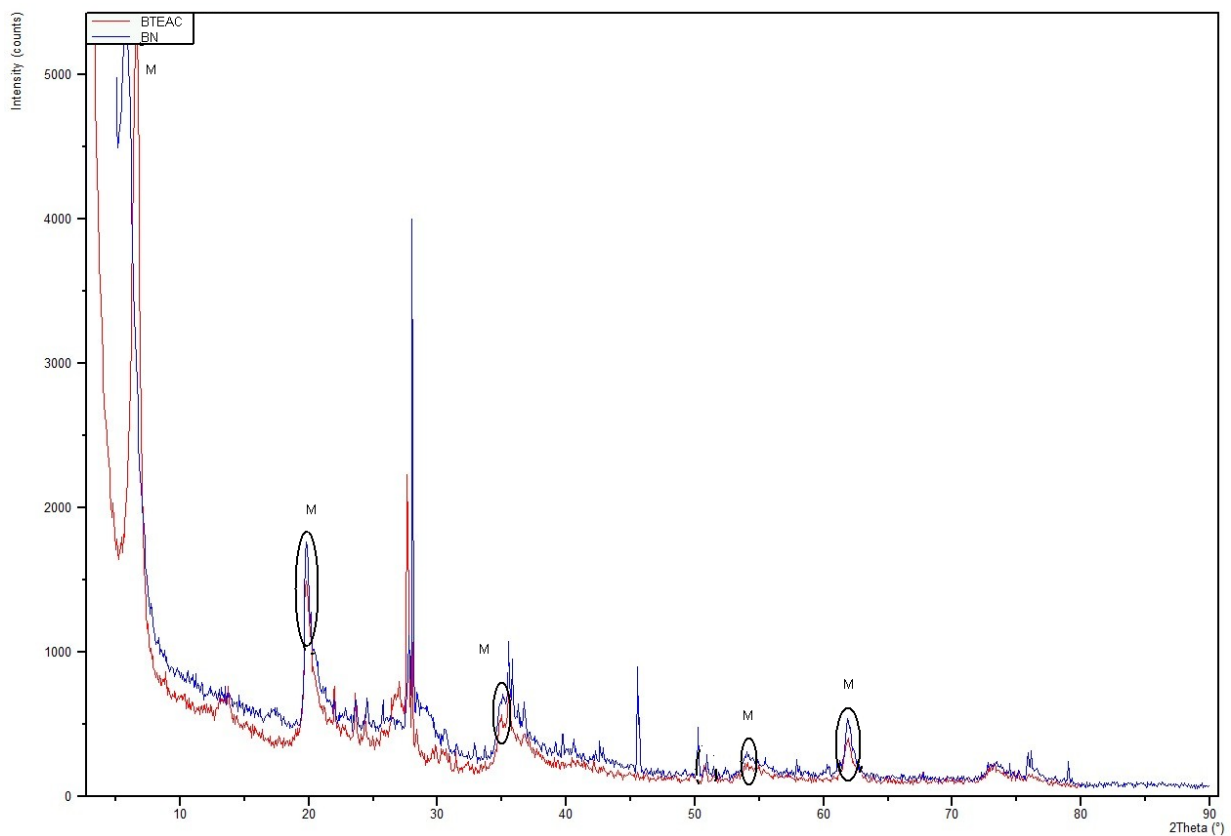


Figure 51. Diffractogramme des rayons X de la bentonite modifiée BTEAC combiné avec le diffractogramme de la BN

Le diffractogramme (**Figure 51**) réalisé pour la BTEAC montre que la structure de base alluminosilicates est maintenue et les valeurs de l'angle 2Θ des raies caractéristiques de la Montmorillonite ont légèrement décalés vers des valeurs moins élevées, ce qui signifie selon la loi de Bragg que la distance inter-réticulaire d a augmentée, les valeurs sont représentées sur le **Tableau 39** ci-dessous. L'exception est faite de la raie située à $2\Theta=5,79^\circ$, qui a augmenté à $6,60^\circ$, ce qui pourrait être due probablement à un défaut cristallin.

Tableau 39. Comparaison des valeurs de l'angle 2θ et l'espace d de la Bentonite avant et après modification par le TEAC

BN		BTEAC	
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$
5,79	15,25	6,60	13,38
19,79	4,48	19,75	4,49
34,86	2,57	34,82	2,58
53,95	1,69	53,91	1,70
61,85	1,49	61,81	1,50

II.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier

A l'instar de la caractérisation de la BN, l'échantillon de BTEAC a été soumis à une analyse de sa structure par la spectrométrie infrarouge, le spectre obtenu est illustré dans la **Figure 52**, il enregistre deux modifications par rapport à celui de la BN :

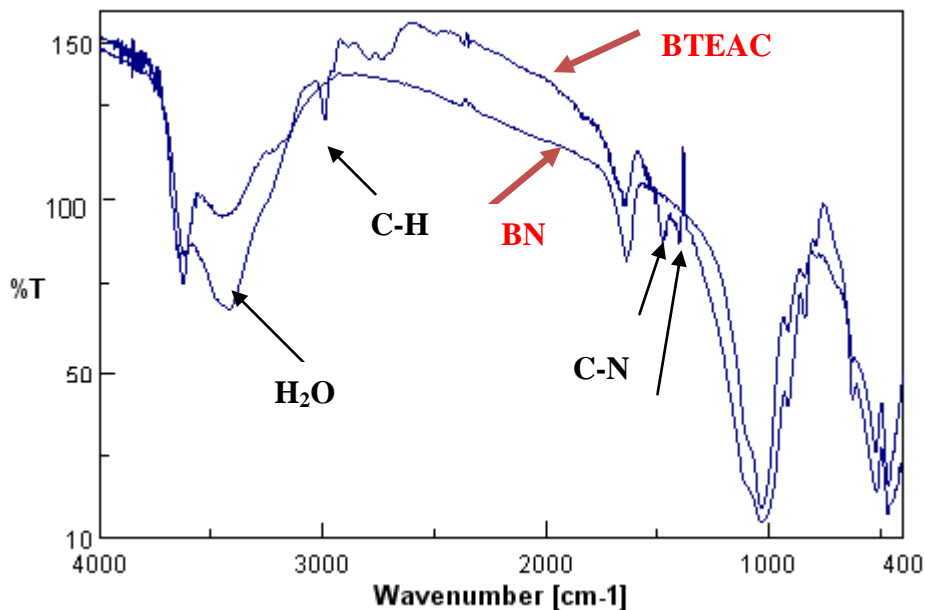


Figure 52. Le spectre infrarouge de la BTEAC superposé avec celui de la BN

- L'intensité de la bande à 3433 cm^{-1} relative à l'eau qui se trouve dans l'hydrosphère du sodium, a diminué ceci signifie que le caractère hydrophile de l'argile a changé vers un caractère hydrophobe.
- On note aussi l'apparition d'une bande à 2916 cm^{-1} attribuée à la vibration de CH élongation antisymétrique et l'apparition de deux bandes à 1425 et 1467 cm^{-1} attribuées à la vibration de la liaison C-N indiquant la modification de l'argile par le surfactant organique.

II.2.3. La microscopie électronique à transmission

La **figure 53** ci-dessous montre une particule avec un reflet moins sombre si on le compare à celui d'une particule de bentonite naturelle (**figure 50(a)**) ceci dit que les feuillets se sont bien séparés et la modification a bien eu lieu.

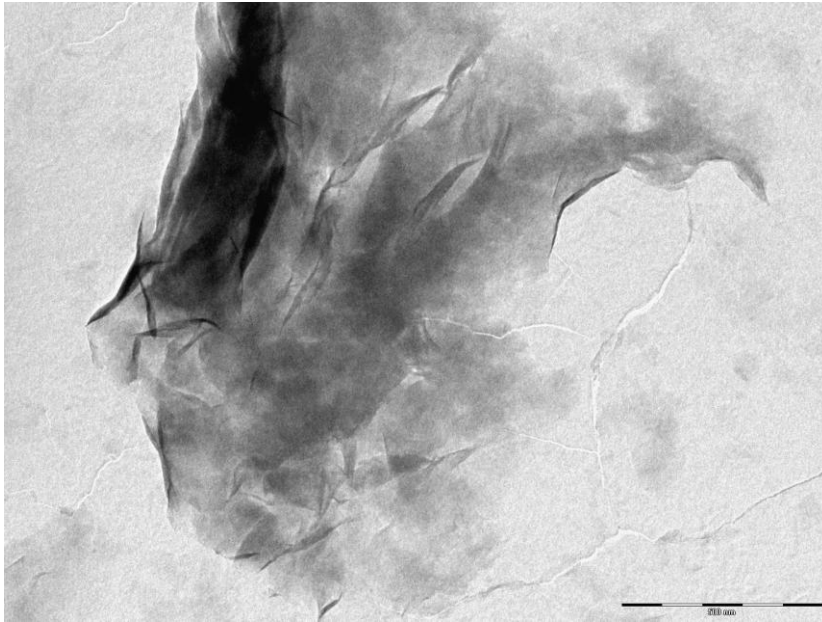


Figure 53. L'image TEM d'une particule de Bentonite modifiée BTEAC à 500 nm

II.3. La caractérisation de l'illite-kaolinite brute

II.3.1. La Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X à poudre sont reportés sur la **Figure 54**, ils montrent que l'échantillon de l'argile est composé d'un mélange d'illite et de kaolinite, avec la présence de quelques impuretés telles que le quartz et la calcite.

Le **tableau 40** reprend les valeurs de l'angle 2Θ et de la distance interréticulaire ainsi que les minéraux correspondants, ces valeurs sont en accord avec celles citées par Mezni (2011).

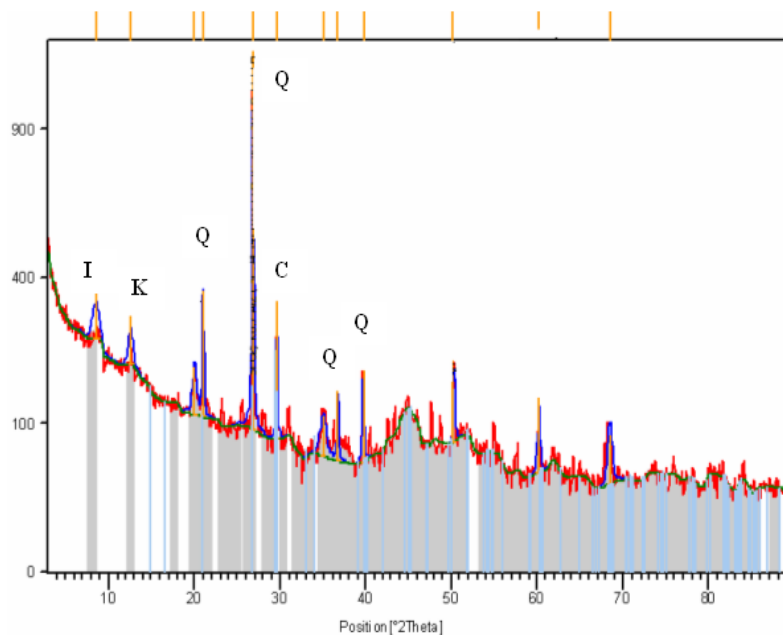


Figure 54. Diffractogramme des rayons X de la kaolinite

Tableau 40. La distance interréticulaire d et l'angle 2θ des diffractogrammes des rayons X

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Compound name
8.5535	10.33785	Illite
12.5831	7.03486	Kaolinite
21.0134	4.22778	Quartz
26.8019	3.32638	Quartz
29.5940	3.01861	Calcite
36.6943	2.44918	Quartz
39.6270	2.27442	Quartz

II.3.2. La Fluorescence X

La composition chimique du matériau brut en pourcentage massique est représentée dans le **tableau 41**, la silice est le composé majeur du matériau brute avec 56,61%, l'alumine est présente avec un faible pourcentage de 12,34%.

Tableau 41. La composition chimique en pourcentage massique de la Kaolinite-Illite

Elément	Poids %
SiO ₂	56,61
Al ₂ O ₃	12.34
CaO	6.337
Fe ₂ O ₃	4.958
MgO	2.546
K ₂ O	1.925
Na ₂ O	1.481
TiO ₂	0.6078
P ₂ O ₅	0.3016
Cl	0.123
SO ₃	0.04387
SrO	0.02643
PaF	12.7

II.3.3. L'infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre infrarouge de l'argile brute est illustré sur la **Figure 55** :

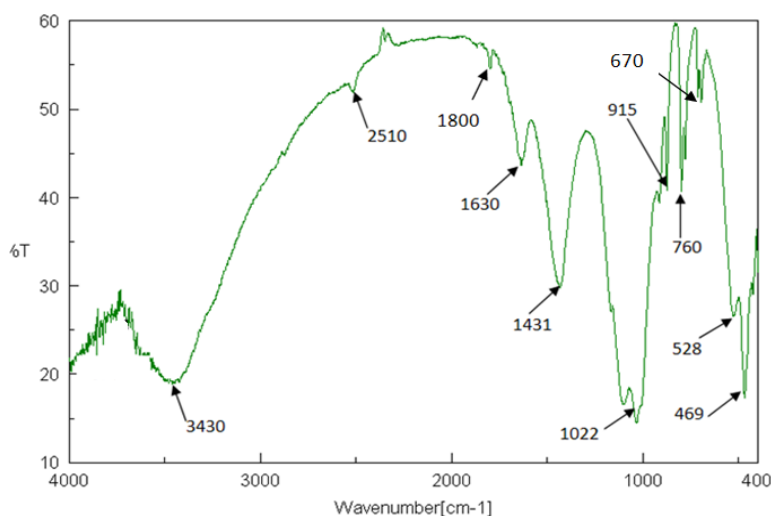


Figure 55. Spectre infrarouge de la kaolinite-illite

L'examen de ce spectre montre l'existence de plusieurs bandes caractéristiques, la position de ces bandes en cm^{-1} ainsi que l'attribution de chaque mode de vibration observée sont regroupés dans le **tableau 42**.

Tableau 42. Les bandes infrarouges et leurs attributions

Position (cm^{-1})	Attribution	Bibliographie
3430	Vibration du groupement hydroxyle OH de l'eau adsorbée	(Madéjova, 2003)
1800	Vibration de la liaison C-O de la calcite	(Gunasekaran et al., 2007 ; Legodi et al., 2001 ; Harti et al., 2006)
1630	Vibration de la liaison OH de l'eau	(Yuan et al., 2008 ; Cheng et al., 2010. Hajjaji et al., 2001)
1431	Vibration d'élongation de CO_3 de la calcite	(Yuan et al., 2008)
1160	Vibration de la liaison Si-O-Si	(Madéjova, 2003)
1022	Vibration d'élongation de la liaison Si-O	(Yuan et al., 2008)
915	Déformation de la liaison Al_2OH de la kaolinite	(Yuan et al., 2008 ; Madéjova, 2003)
760	Vibration de la liaison Si-O	(Madéjova, 2003)
670	Vibration de la liaison Si-O	(Madéjova, 2003)
528	Vibration de déformation de la	(Yuan et al., 2008)

II.3.4. L'analyse thermogravimétrique

La courbe thermogravimétrique de l'illite-kaolinite montre qu'au cours du chauffage, il se produit deux pertes de poids avec des paliers nettement distincts (**Figure 56**).

La première perte débute vers 35°C et s'achève vers 250°C correspondant à une perte en poids de 0,46%, elle est due essentiellement à la déshydratation de l'eau adsorbée jusqu'à 100°C puis de l'eau interstitielle jusqu'à 250°C. La seconde commence vers 180°C et s'achève vers 620°C, elle correspond au phénomène de déshydroxylation des groupes OH des couches silicatées avec une perte en poids de 6,685% auquel s'ajoute la perte de la matière organique et des carbonates, à 400°C on a une transformation de la phase kaolinitique et à 600°C on a une transformation de la phase illitique. La perte en masse totale est de 7,14%.

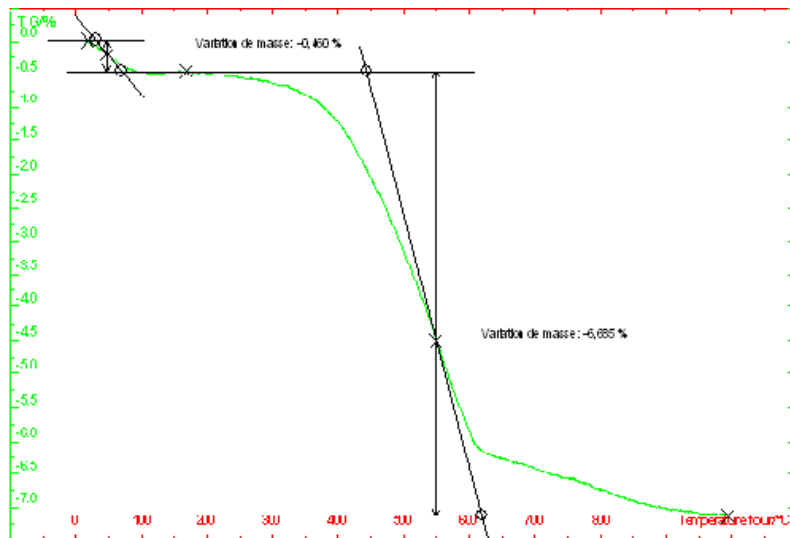


Figure 56. Analyse thermogravimétrique de l'illite-kaolinite

II.3.5. La microscopie électronique à transmission

La **Figure 57 (a)** présente une image TEM d'une particule de l'argile étudiée, elle met en évidence la structure en feuillets caractéristique des minéraux argileux. La particule analysée est sous forme de plusieurs feuillets associés les uns aux autres par les forces électrostatiques attractives inter-lamellaires. La partie sombre qui apparaît sur l'image de la particule signifie que le nombre des feuillets est important. L'empilement de ces feuillets présente une rotation désordonnée qui apparaît aux extrémités de la particule sous forme d'aiguilles.

La microscopie électronique à transmission utilisée est équipée d'un accessoire de microanalyse de type EDX pour l'identification des éléments présents dans la zone d'analyse. La **figure 57(b)** représente le spectre EDX enregistré à partir du spot analysé à partir des analyses ponctuelles.

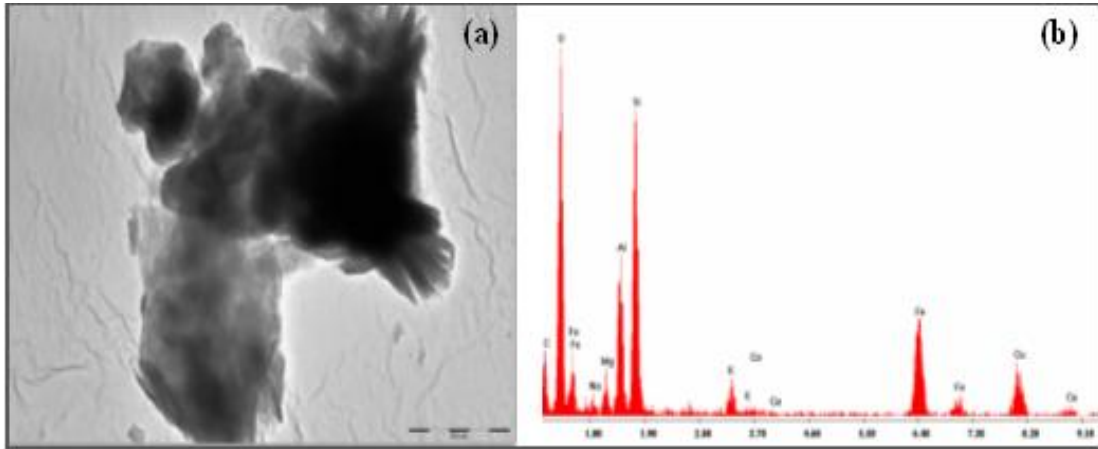


Figure 57. Image TEM (a) et l'analyse EDX (b) d'une particule d'argile à 500nm

Il contient des raies caractéristiques très intenses essentiellement de Si, Al et O présents en grandes quantités ce qui confirme la structure phyllosilicatée de la particule étudiée. Il montre aussi la présence de polycations métalliques, tels que Mg, Fe, Ca, Na, K. la raie Cu provient de la grille de cuivre qui supporte les micrograins de l'échantillon analysé.

CHAPITRE V : ETUDE D'ADSORPTION DES COMPOSES PHENOLIQUES SUR LES MINERAUX ARGILEUX

I. Introduction

Dans ce chapitre on étudiera le phénomène d'adsorption des composés phénoliques sur différents types d'argiles, à savoir la bentonite naturelle et la bentonite sodique modifiée par un sel d'ammonium quaternaire (le chlorure de triéthylammonium) et sur une argile composée d'un mélange d'illite kaolinite. Les caractéristiques des adsorbants ont été déterminées dans le chapitre précédent.

Le chapitre contient trois parties : dans la première partie on se propose de mener l'étude d'adsorption des polyphénols totaux sur la kaolinite-illite et sur la bentonite brute, en utilisant comme adsorbat les margines brutes issues du procédé de trituration de l'huile d'olive à trois phases pour pouvoir démontrer la fiabilité de la bentonite dans l'adsorption des margines par rapport à d'autres types d'argile, et pour suivre le comportement d'adsorption des polyphénols en présence des diverses substances qui se trouvent naturellement dans les margines.

Dans la deuxième partie on a opté pour le choix de la bentonite naturelle pour étudier le comportement durant l'adsorption de trois matrices, les deux premières matrices sont composées de deux composés phénoliques individuels : l'acide caféique et l'acide tannique, le premier est caractérisé par une faible solubilité dans l'eau et un faible poids moléculaire, le deuxième est caractérisée par une solubilité élevée dans l'eau et un haut poids moléculaire. La troisième matrice est composée de l'extrait des composées phénoliques contenues dans les margines obtenu par solubilisation dans de l'acétate d'éthyle. Dans la troisième partie on étudie l'adsorption de cette même matrice sur la bentonite modifiée par le Chlorure de triéthylammonium.

Durant ces trois études, on présente les résultats de l'influence de certain paramètre sur la capacité d'adsorption à savoir la concentration initiale, le temps de contact, la dose de l'adsorbant, la température et le pH.

II. Adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite naturelle et sur la Bentonite naturelle

L'objectif de cette partie est d'étudier le phénomène d'adsorption des margines brutes sur deux argiles différentes, la Bentonite naturelle (BN) et la Kaolinite. Les argiles choisies ont été caractérisées (voir Chapitre IV), les résultats ont révélé la présence de deux phases argileuses dans l'échantillon de Kaolinite : la kaolinite et l'illite (K-I). A terme de cette étude, nous allons faire une comparaison de la capacité d'adsorption de la Kaolinite avec celle de la bentonite naturelle. On étudiera trois paramètres : l'effet du temps de contact (cinétique de l'adsorption), l'effet de la dose d'argile et la variation du pH et on établira les isothermes d'adsorption. Lors de l'étude de cinétique

on mesure la concentration résiduelle et le pH final de la solution à intervalles de temps réguliers allant de 0 à 330 min à pas de 30 min. Pour établir l'isotherme d'adsorption on travaille à température constante (25°C), avec une masse d'argile de 2g/l, et sans changement du pH de la solution (5-5,3), on varie la concentration initiale de 10 à 30g/l à pas de 5g/l, puis on mesure la concentration à l'équilibre.

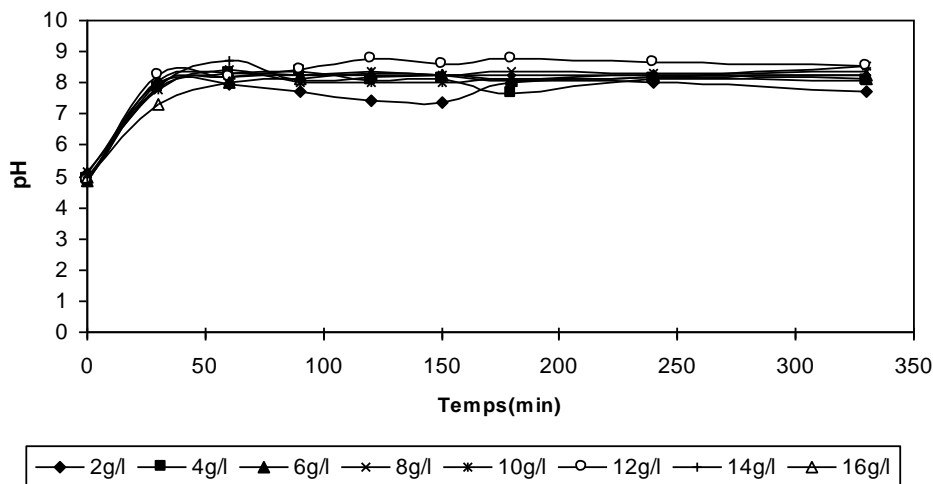
II.1. La variation du pH en fonction du temps

II.1.1. Adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite et sur la Bentonite naturelle

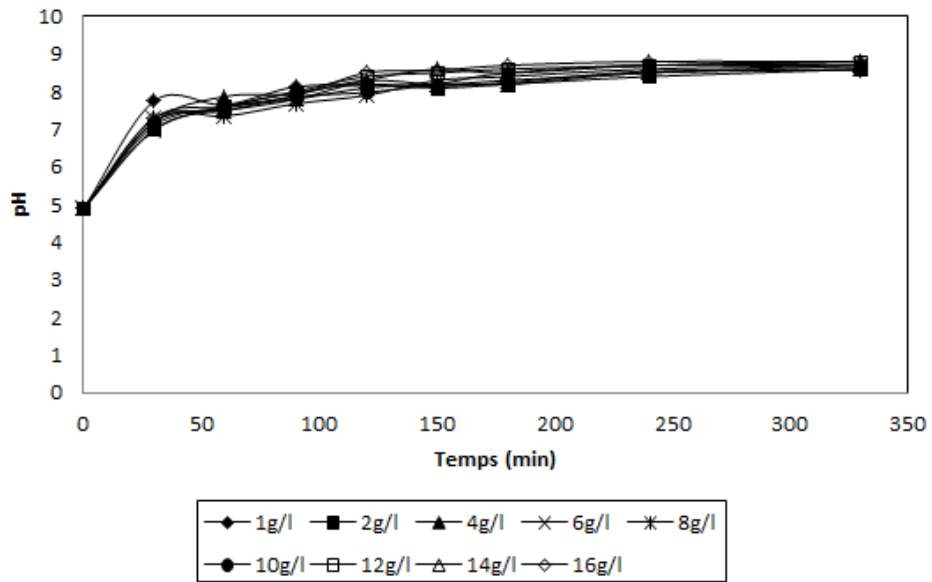
La **figure 58**, illustre la variation du pH en fonction du temps à différentes masses d'argile.

Sur la **Figure 58(a)**, on constate que le pH atteint des valeurs autour de 7,75 à 8,25 après 30 min de contact, puis il varie légèrement jusqu'à 3h de contact où il commence à se stabiliser au tours des mêmes valeurs citées ci-haut. On observe également que la dose d'argile n'a pas un effet considérable ni sur le pH final de la solution ni sur le temps requis pour atteindre ce pH. Cette augmentation de pH peut être expliquée comme suit : lorsque les composés phénoliques sont adsorbés sur la surface de l'argile, la quantité des molécules acides diminue permettant ainsi une augmentation de pH. De plus, l'argile utilisée contient des carbonates qui peuvent changer le pH de la solution des valeurs acides aux valeurs basiques.

Dans le cas de l'adsorption des PPT sur la BN (**Figure 58(b)**.) le pH de la solution se comporte de la même manière que pour la K-I; c'est-à-dire qu'il devient basique juste après 30 min de contact avec l'argile, puis il varie légèrement pour se stabiliser en fin de compte vers 3h de contact à des valeurs proches de 8.



(a)



(b)

Figure 58. Les courbes de variation du pH en fonction du temps pour différentes masses d'argile, la K-I (a) et la bentonite naturelle (b)

II.2. Effet de la masse de l'adsorbant

II.2.1. Adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite-Illite et sur la Bentonite naturelle

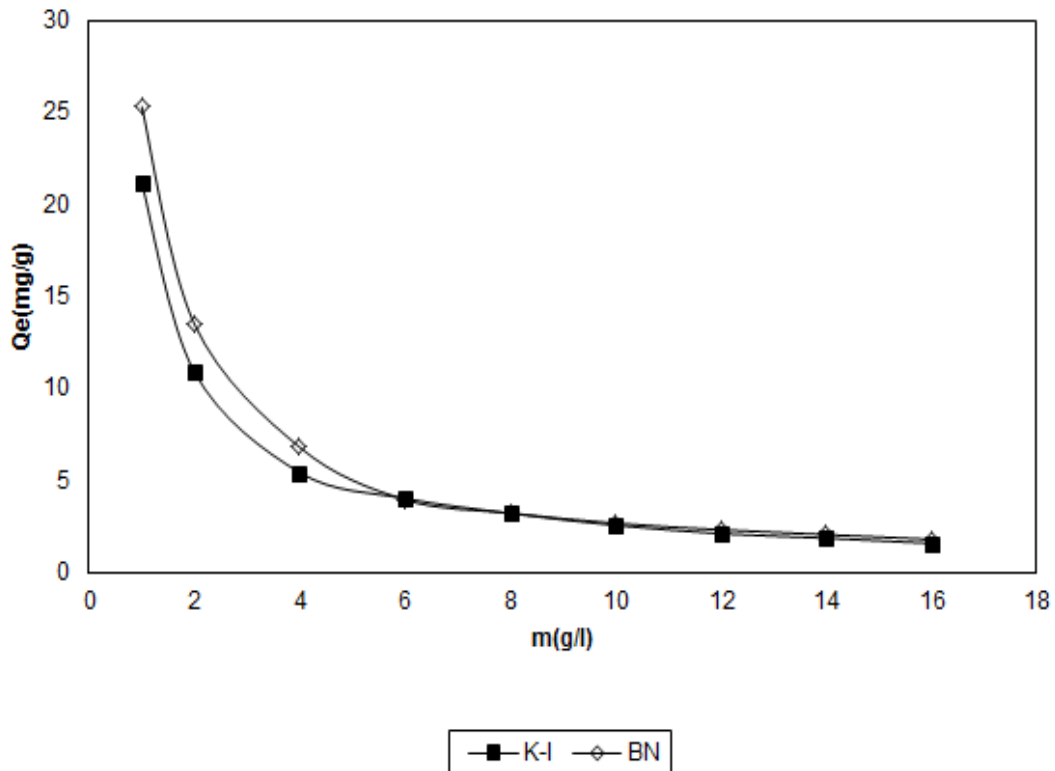


Figure 59. Effet de la masse de la kaolinite-illite et de la BN sur la capacité d'adsorption des polyphénols totaux

La **figure 59**, représente l'évolution de la capacité d'adsorption des polyphénols totaux (PPT) selon la dose de l'adsorbant. Elle révèle une suite logique, la capacité d'adsorption diminue au fur et à mesure que la quantité d'argile augmente, ceci s'explique par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption vacants, et par conséquent, diminution de la densité des molécules fixées sur la surface du solide. La capacité d'adsorption maximale enregistrée pour la K-I est 21,16mg/g à 1g/l d'argile et à une concentration initiale des PPT de 28mg/l. Tandis que la capacité maximale d'adsorption de la BN est de 25,3mg/g à une masse d'argile de 1g/l et une concentration initiale en PPT de 30mg/l. On peut donc conclure que la BN adsorbe mieux les composés phénoliques, c'est pour cette raison que nous l'avons choisie pour la suite de notre étude.

II.3. La cinétique d'adsorption

II.3.1. La cinétique d'adsorption des polyphénols totaux sur la Kaolinite- Illite

La **figure 60** met en évidence la cinétique d'adsorption des PPT sur la K-I, les résultats sont représentés sous forme de pourcentage d'adsorption en fonction du temps. Les doses d'argile vont de 1g/l à 16g/l. Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 6h30min, le processus d'adsorption est rapide pendant les 30 premières minutes, il devient lent durant le reste du temps. On observe aussi que l'augmentation de la masse d'argile entraîne une augmentation du pourcentage de PPT adsorbés, pour 16g/l d'argile mise en suspension, 93% des PPT sont éliminés, et à 1g/l le pourcentage atteint 75%. Ce rendement est dû à la disponibilité de sites vacants qui facilitent la pénétration et la fixation des molécules. Il est à noter que pour de grandes quantités d'argile, le temps de contact permettant d'atteindre un abattement important en PPT est court, par exemple à 12g/l on élimine 75% des PPT en 30 min seulement, le même pourcentage n'est atteint pour 1g/l qu'après 6h. La dose optimale est 6g/l, car au-delà de cette dose on ne voit pas de grands changements dans la capacité d'adsorption, car il n'y a pas assez de molécules à adsorber dans la solution.

Pour étudier le mécanisme de la cinétique d'adsorption des PPT sur la K-I, deux simples modèles de cinétique sont appliqués. L'applicabilité de ces modèles est vérifiée par la forme linéaire $\log(Q_e - Q_t)$ vs t pour le modèle de premier ordre, et t/Q_t vs t pour le modèle de second ordre. Les constantes de vitesse K_f et K_s obtenues à partir des droites linéaires, et les valeurs de Q_e calculée et expérimentale ainsi que les coefficients de corrélation sont donnés dans le **tableau 43**. Ils montrent que l'adsorption des PPT sur la K-I est mieux décrite par le modèle cinétique de pseudo-second-ordre vu que les coefficients de corrélation sont proches de 1. La valeur de Q_e calculée à partir de la droite linéaire du modèle de second ordre est cohérente avec la valeur expérimentale de Q_e .

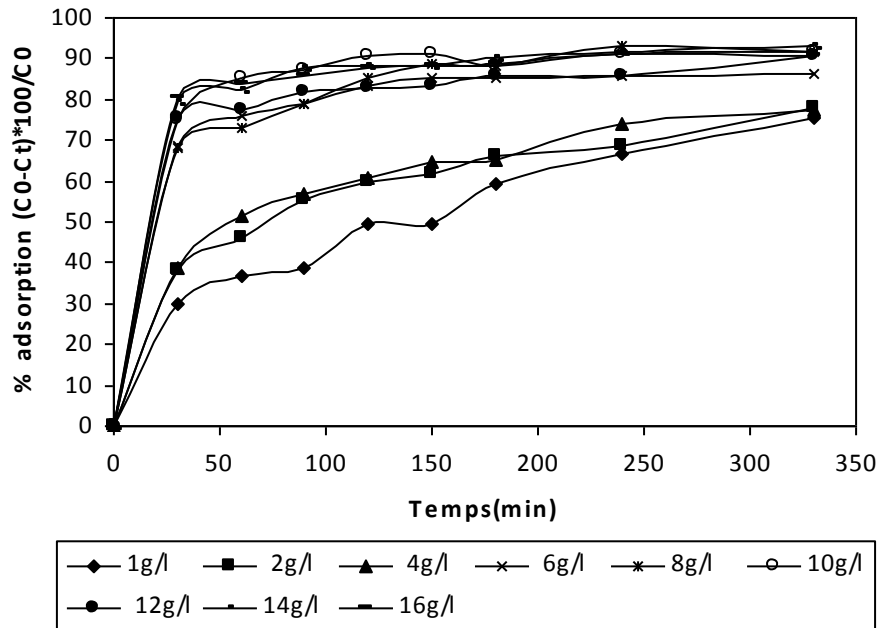


Figure 60. Le pourcentage d'adsorption des PPT sur la Kaolinite-illite

Tableau 43. Les constantes cinétiques de l'adsorption des PPT sur la K-I

Adsorbant conc. (mg/l)	Q_e exp. (mg/g)	First order kinetics			Second order kinetics		
		K_f (min^{-1})	Q_e cal. (mg/g)	R^2	K_s (mg/g.min)	Q_e cal. (mg/g)	R^2
1g/l	22	0,008	20,850	0,953	0,004	27,770	0,958
2g/l	8,85	0,021	12,696	0,808	0,042	9,775	0,995
4g/l	5,02	0,013	4,234	0,780	0,228	5,44	0,986
6g/l	3,31	0,017	1,150	0,777	0,157	3,37	0,999
8g/l	2,45	0,026	0,892	0,635	0,206	2,47	0,999
10g/l	2,75	0,011	0,885	0,740	0,397	2,79	0,999
12g/l	2,63	0,010	0,754	0,768	0,386	2,68	0,998
14g/l	2,70	0,009	0,456	0,788	0,297	2,72	0,999
16g/l	2,52	0,012	0,568	0,772	0,321	2,54	0,999

II.3.2. La cinétique d'adsorption des polyphénols totaux sur la Bentonite naturelle

Sur la **figure 61** nous avons présenté la cinétique d'adsorption des PPT sur la BN, le pourcentage d'adsorption en fonction du temps. On varie la masse de l'argile de 1g/l à 16g/l. Le temps requis pour atteindre l'équilibre est de 6h, l'adsorption se fait rapidement pendant les 30 premières minutes, au-delà de ce temps elle commence à ralentir pour devenir très lente en s'approchant du temps de l'équilibre. On note également que l'augmentation de la masse d'argile entraîne une augmentation du pourcentage de PPT adsorbés, pour 16g/l d'argile mise en suspension, 96% des PPT sont éliminés, et à 1g/l le pourcentage atteint 84,3%. Comme dans le cas de la K-I on observe que pour de grandes quantités d'argile, le temps de contact permettant d'atteindre un abattement important en PPT est court, par exemple à 8g/l on élimine déjà 68% des PPT en 30 min

de contact seulement. La masse optimale de BN est 4g/l où le pourcentage de PPT éliminés atteint 91%, au-delà de cette dose on ne voit pas une augmentation significative du pourcentage d'adsorption, car il n'y a pas assez de molécules à adsorber dans la solution.

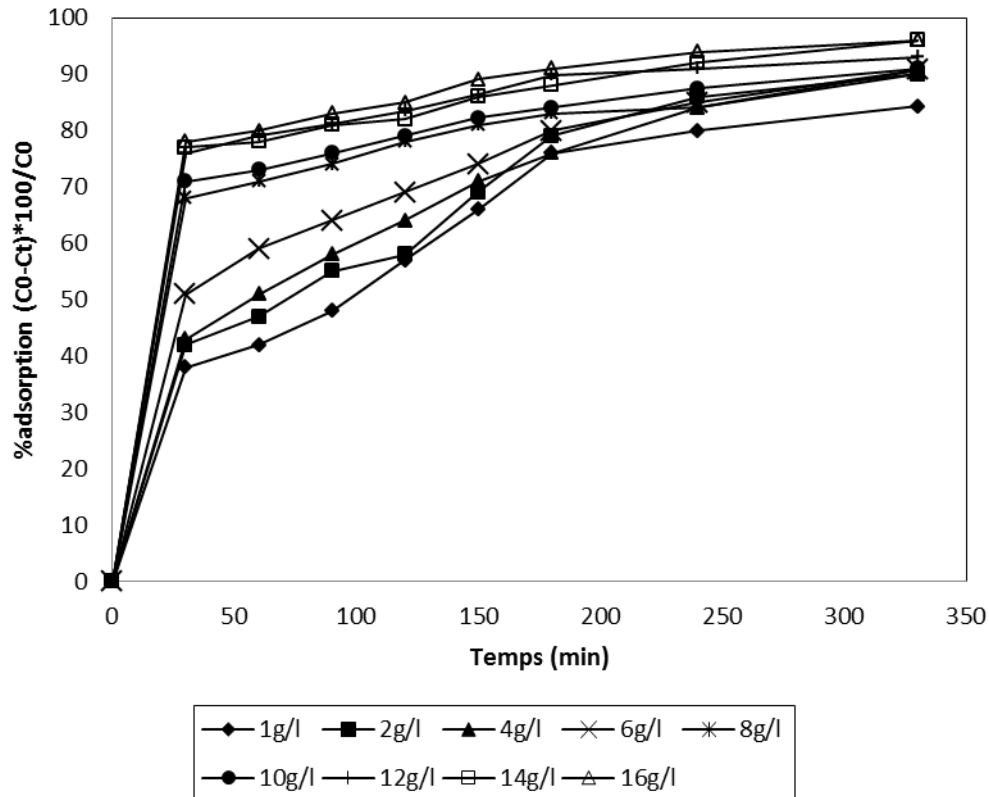


Figure 61. Le pourcentage d'adsorption des PPT sur la Bentonite naturelle

Pour étudier le mécanisme de la cinétique d'adsorption des PPT sur la BN, on applique les deux modèles de cinétique : le modèle de premier ordre dont la forme linéaire est $\log(Q_e - Q_t)$ vs t , et le modèle de second ordre dont la forme linéaire est t/Q_t vs t . Les constantes de vitesse K_f et K_s obtenues à partir des droites linéaires, et les valeurs de Q_e calculée et expérimentale ainsi que les coefficients de corrélation sont donnés dans le **tableau 44**. Après analyse de ces résultats on peut constater que l'adsorption des PPT sur la BN suit le modèle cinétique de pseudo-second-ordre vu que les coefficients de corrélation sont proches de 1. La valeur de Q_e calculée à partir de la droite linéaire du modèle de second ordre concorde parfaitement avec la valeur expérimentale de Q_e .

Tableau 44. Les constantes cinétiques de l'adsorption des PPT sur la BN

Adsorbant conc. (mg/l)	Q_e exp. (mg/g)	First order kinetics			Second order kinetics		
		K_f (min^{-1})	Q_e cal. (mg/g)	R^2	K_s (mg/g.min)	Q_e cal. (mg/g)	R^2
1g/l	25,29	0,0115	26,181	0,954	0,00035	32,258	0,969
2g/l	27	0,0115	27,605	0,938	0,00037	33,333	0,968
4g/l	27,18	0,0092	23,496	0,975	0,00046	32,258	0,986
6g/l	27,24	0,0092	20,701	0,962	0,00072	30,303	0,991

8g/l	27	0,0092	13,031	0,822	0,00172	28,571	0,996
10g/l	27,3	0,0115	15,135	0,869	0,00183	28,571	0,997
12g/l	27,9	0,0092	13,335	0,886	0,00175	30,303	0,996
14g/l	28,8	0,0092	13,614	0,824	0,00175	30,303	0,996
16g/l	28,8	0,0115	14,354	0,891	0,00211	30,303	0,998

II.4. Les isothermes d'adsorption

II.4.1. L'isotherme d'adsorption des Polyphénols totaux sur la K-I

La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption des PPT sur la K-I est illustrée sur **la figure 62**, les paramètres de l'isotherme calculés à partir des équations linéaires des isothermes de Langmuir et Freundlich sont listés dans le **tableau 45**. Selon la classification de Giles et al. (1960), l'isotherme est de type L sous-groupe 3, ce type d'isotherme est caractérisé par une

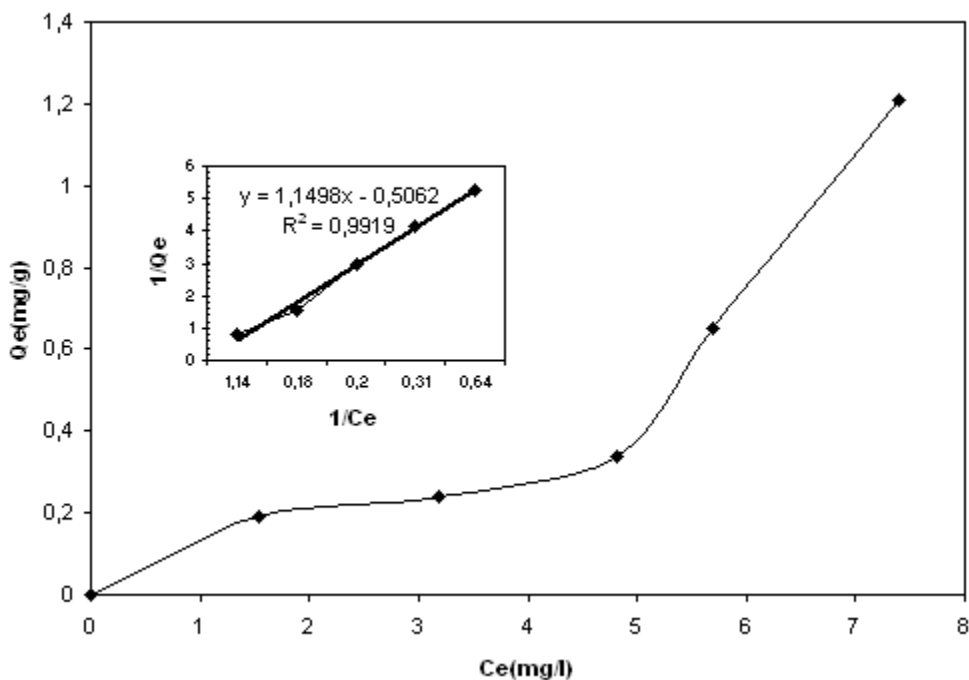


Figure 62. L'isotherme d'adsorption des PPT sur la kaolinite-illite

concavité vers le bas indiquant une diminution des sites vacants tant que l'adsorption est en progrès. Ceci arrive lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

L'adsorption des PPT peut être décrite par l'isotherme de Langmuir, le coefficient de corrélation est proche de 1, le paramètre R_L est entre 0 et 1 ce qui signifie que l'adsorption est favorable, il s'agit d'une chimisorption qui se fait en monocouche. L'adsorption est localisée dans sites d'adsorption avec même énergie et sans interactions entre les molécules adsorbées. L'adsorption dans ce cas se fait entre le cycle aromatique de composés phénoliques et la surface basale de l'argile selon un mécanisme « donneur- accepteur ». L'argile agit comme un donneur d'électrons et le cycle aromatique comme un accepteur.

Tableau 45. Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich

Langmuir				Freundlich		
Q_L	K_L	R_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
5	0,173	0,154	0,9919	0,467	0,102	0,9641

II.4.2. L'isotherme d'adsorption des Polyphénols totaux sur la Bentonite naturelle

La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption des PPT sur la BN est illustrée sur la **figure 63**, les paramètres de l'isotherme calculés à partir des équations linéaires des isothermes de Langmuir et Freundlich sont listés dans le **tableau 46**. Selon la classification de Giles et al. (1960), l'isotherme est de type S sous-groupe 2, ce type d'isotherme est observé lorsque l'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du soluté présentant une attraction intermoléculaire modérée. L'adsorption des PPT sur la BN suit l'isotherme de Freundlich car le coefficient de corrélation dans ce cas est proche de 1, en appliquant le modèle de Langmuir nous avons trouvé un coefficient de corrélation largement inférieur à 1, $R^2 = 0,6576$. Le paramètre $n=2,061$, il est supérieur à 1 qui signifie que l'intensité d'adsorption est élevée et que l'adsorption est favorable.

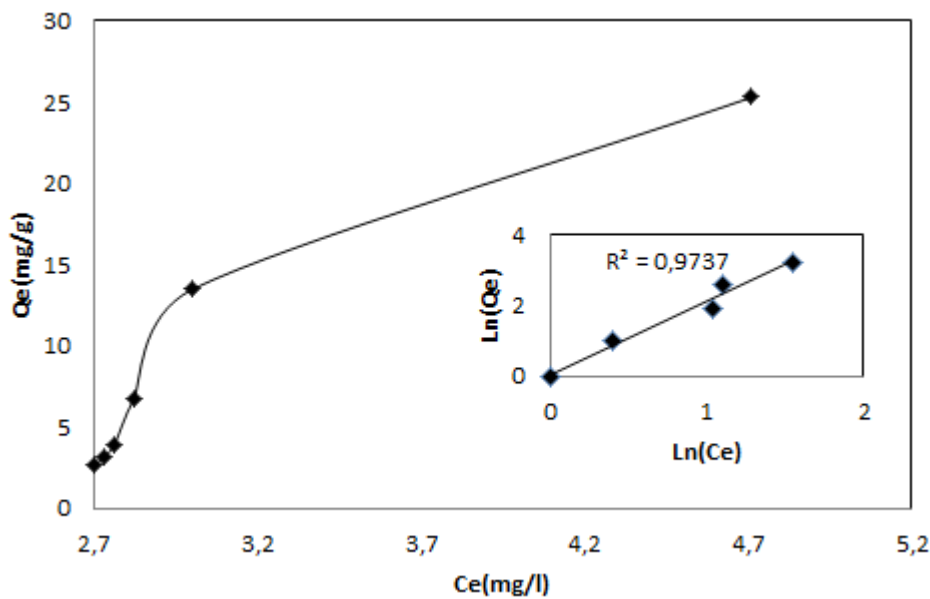


Figure 63. L'isotherme d'adsorption des PPT sur la Bentonite Naturelle

Tableau 46. Les paramètres des isothermes de Freundlich

Freundlich		
$1/n$	K_F	R^2
0,485	1,068	0,9737

III. Adsorption des composés phénoliques sur la Bentonite naturelle

III.1. Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de la BN, on a procédé à la variation de la concentration initiale en adsorbat (AC, AT, EPP) de 10 à 40 mg/l, la quantité de l'adsorbant additionnée est 2g/l, la suspension a été mise sous agitation à température constante 25°C. Lorsque le temps d'équilibre est atteint, la concentration finale en adsorbat a été mesurée, sur le graphique de la **Figure 64** on a tracé la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale :

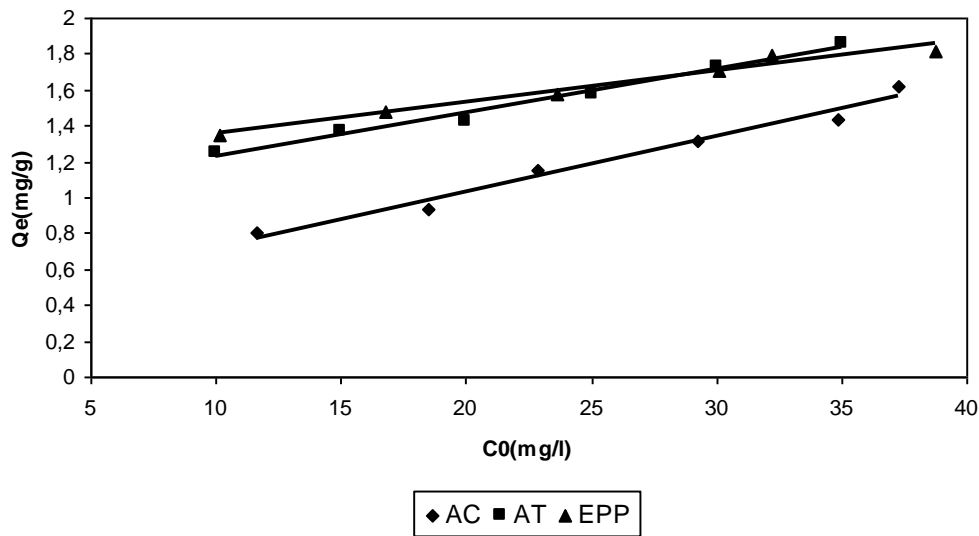


Figure 64. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de l'AC, AT et EPP

Le graphique montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale dans l'intervalle de concentration 10-40mg/l pour les trois types de composés phénoliques, l'AT et EPP possèdent une affinité plus grande pour la BN que l'AC, ceci peut être expliqué par le caractère hydrophile de la BN, celle-ci contient des cations échangeables fortement hydratés (Ca^{2+} , Mg^{+}) présents sur les sites d'échange ils masquent ainsi les régions hydrophobes (Bergaya et al., 2006) ce qui permet d'adsorber facilement les composés organiques très solubles. L'AC étant peu soluble dans l'eau il ne peut pas accéder aux sites hydrophobes et donc il est moins adsorbé par la BN. La capacité d'adsorption à des concentrations entre 35 et 40 mg/l atteint 1,8 mg/g pour AT et EPP, et 1,6 mg/g pour AC.

III.2. Effet du pH

III.2.1. Effet du pH sur la capacité d'adsorption

Le pH d'une solution aqueuse est un paramètre important qui régit l'adsorption des composés phénoliques sur l'argile. L'adsorption de l'AC, AT et EPP sur la BN en fonction du pH

est illustrée dans la **figure 65**. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption est élevée à pH se situant entre 4 à 7,5 et elle diminue légèrement en milieu basique (pH=9), tandis qu'elle est très faible voir nulle en milieu très acide (pH=2). Les acides phénoliques sont des acides faibles, à pH<4 ils se trouvent sous la forme neutre, la surface de l'argile étant chargée positivement dans ce domaine de pH, l'attraction ne peut pas se produire. A pH >4,5 les acides phénoliques sont sous forme ionisée et de ce fait ils sont facilement retenues à la surface de l'argile, la capacité d'adsorption y est maximale, le même résultat est obtenu par An et al. (2007) qui ont mené leur essai d'adsorption de l'acide tannique sur la Montmorillonite modifiée par la chitosane, et par Wang et al. (2010) qui ont réalisé l'adsorption de l'acide tannique sur la silice magnétique méso-poreuse à fonction aminée. Dans tout le reste des essais entamés dans cette partie de l'étude, on a travaillé sans changement du pH, c'est-à-dire à pH naturel de la solution qui est aux alentours de 4,5 à 5 pour les trois composantes (AT, AC, EPP).

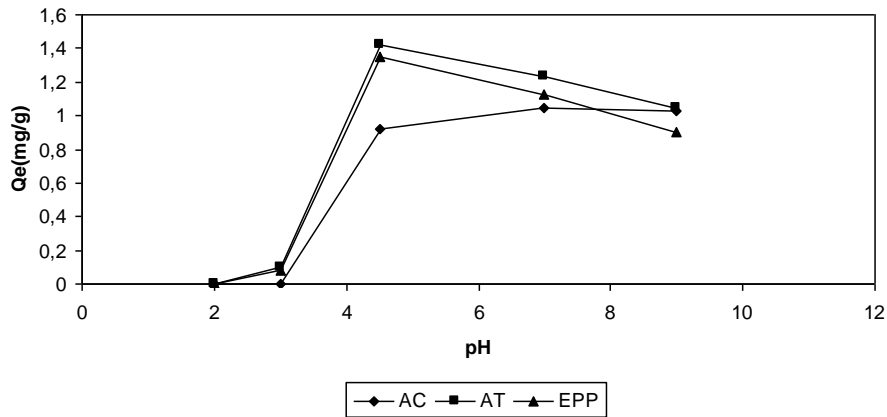


Figure 65. Effet du pH sur la capacité d'adsorption de AC, AT et EPP sur la BN

III.2.2. Effet de l'adsorption sur le pH final de la solution

La **figure 66** représente le changement du pH de la solution en fonction de la dose de la bentonite naturelle pour les trois solutions de AC, AT et EPP. Comme on peut le constater, tous les composés phénoliques possèdent le même comportement, une fois l'adsorbant est ajouté, les solutions acides deviennent neutres ou légèrement alcalines selon la quantité de l'argile. La valeur du pH après l'équilibre augmente avec l'augmentation de la quantité de BN pour atteindre 8 à la dose de 6g/l et après elle devient constante.

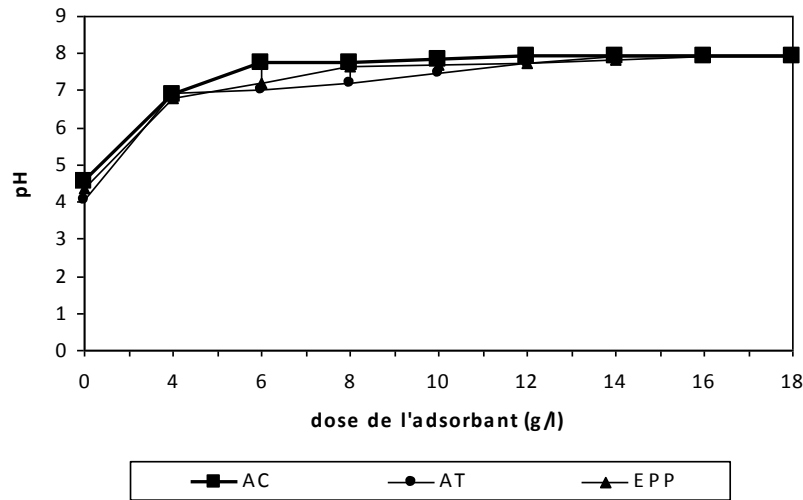


Figure 66. L'effet de la dose de l'adsorbant sur le pH final de la solution

Ce comportement peut être interprété comme le suivant : à $\text{pH} > 4,5$ l'AC, l'AT et l'EPP se trouvent sous la forme dissociée (An et al., 2007), ceci induit l'attraction des anions organiques par les cations échangeables liés à la surface de l'argile (Bergaya et al., 2006), permettant ainsi l'adsorption des acides phénoliques. Il faudrait mentionner qu'à cause du faible pH des margines le traitement biologique est limité, car les microorganismes sont incapables de se développer en milieu acide (Al Malah et al., 2000). De plus, l'effluent ne peut pas être rejeté dans l'environnement sans aucun traitement, car il pourra altérer le pH naturel de l'eau. En effet, cette augmentation dans pH pourra être bénéfique à la destination finale des effluents traités par adsorption sur l'argile.

III.3. Effet de la masse de l'adsorbant

Les courbes de variation de la capacité et du pourcentage d'adsorption d'AC, AT et EPP en fonction de la quantité de BN variant de 4 à 18 g/l sont illustrées dans la **figure 67**. La concentration initiale des solutions est de 7mg/l. Les résultats montrent que l'augmentation de la dose de l'adsorbant implique une diminution de la capacité d'adsorption et une augmentation du pourcentage d'élimination des composés phénoliques. La diminution de la capacité d'adsorption est bien évidemment due à l'appauvrissement de la solution en molécules car elles sont toutes adsorbées, et de ce fait il y a insaturation des sites d'adsorption durant la réaction d'adsorption.

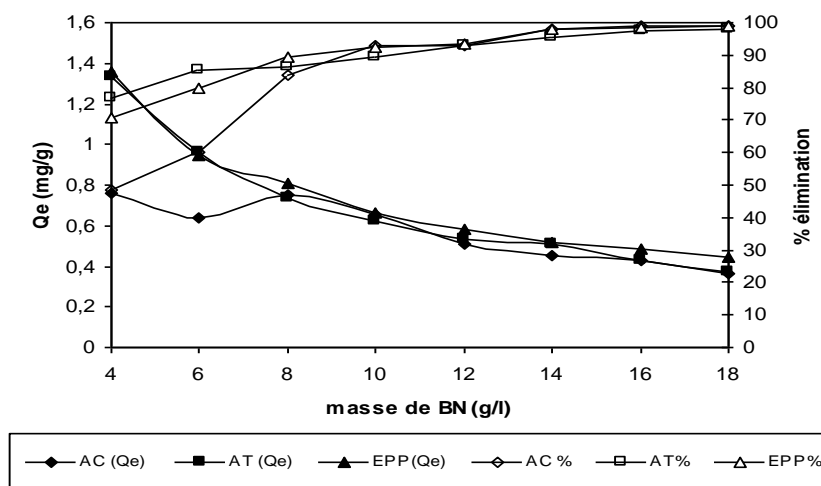


Figure 67. Effet de la masse de la BN sur la capacité et le pourcentage d'adsorption

L'augmentation du pourcentage d'adsorption peut être expliquée par l'existence des sites vacants qui attirent toutes les molécules existantes dans la solution et de ce fait le pourcentage d'élimination atteint 100% pour les trois matrices d'acides phénoliques. Dans cet intervalle de la dose d'adsorbant allant de 4 à 8 g/l, le pourcentage et la capacité d'adsorption de l'AC sont inférieurs à ceux de l'AT et l'EPP.

III.4. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'abattement de la DCO

En plus de la capacité et du pourcentage d'adsorption, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de la dose de l'adsorbant et de l'adsorption en général sur l'abattement de la DCO, et ce en vue de pouvoir mettre en évidence la fiabilité de la méthode comme solution environnementale pour le traitement des margines. La **figure 68** montre la réponse dynamique de la DCO à différentes masses d'argile utilisées pour l'adsorption de l'AC, l'AT et l'EPP. Lorsque la quantité de l'argile augmente on constate une diminution de la DCO pour atteindre une valeur minimale de 40% pour AC et EPP, et 20% pour AT, il faudrait mentionner que ce pourcentage de diminution n'est pas en concordance avec celui atteint en dosant la concentration résiduelle des composés phénoliques et qui atteint 100% pour l'acide caféique. Cette différence pourrait être expliquée par le différence de poids moléculaire entre AT et AC, l'élimination de quelques molécules d'acide tannique implique une diminution considérable en nombre d'atomes de carbone et par conséquent la diminution de la DCO est considérable

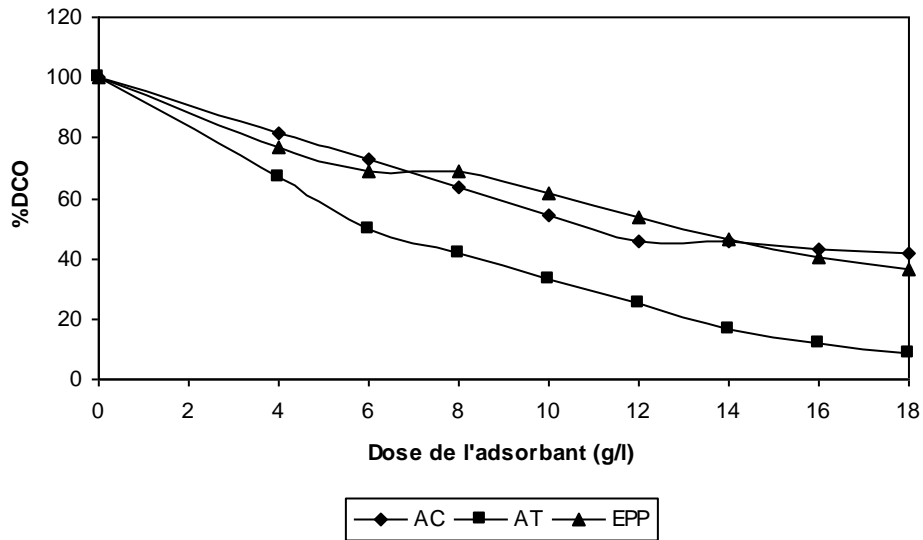
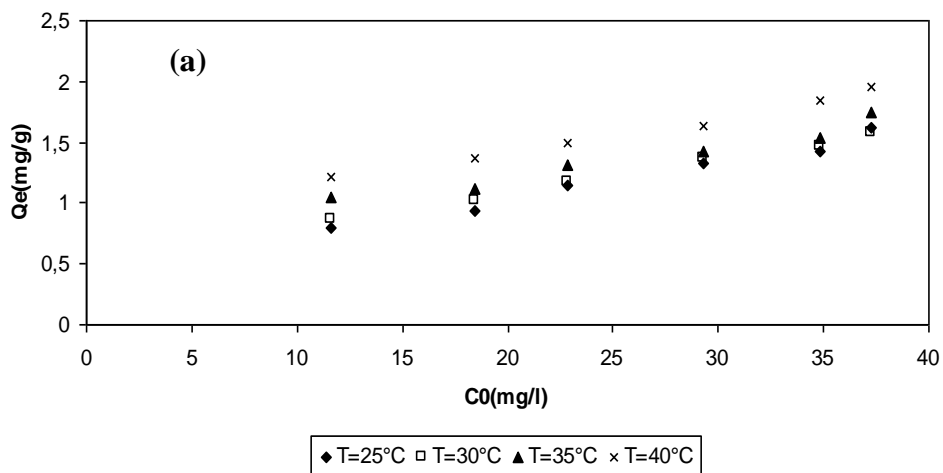


Figure 68. L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'abattement de la DCO

III.5. Effet de la température

La température est un facteur parmi d'autres qui influencent le processus d'adsorption, dans ce paragraphe nous traitons la variation de la capacité d'adsorption des trois matrices étudiées en fonction de la concentration initiale et ce à quatre températures différentes ($T=25^{\circ}\text{C}$, 30°C , 35°C , 40°C). La **figure 69** illustre les résultats pour l'AC (a), l'AT (b) et pour l'EPP (c) :



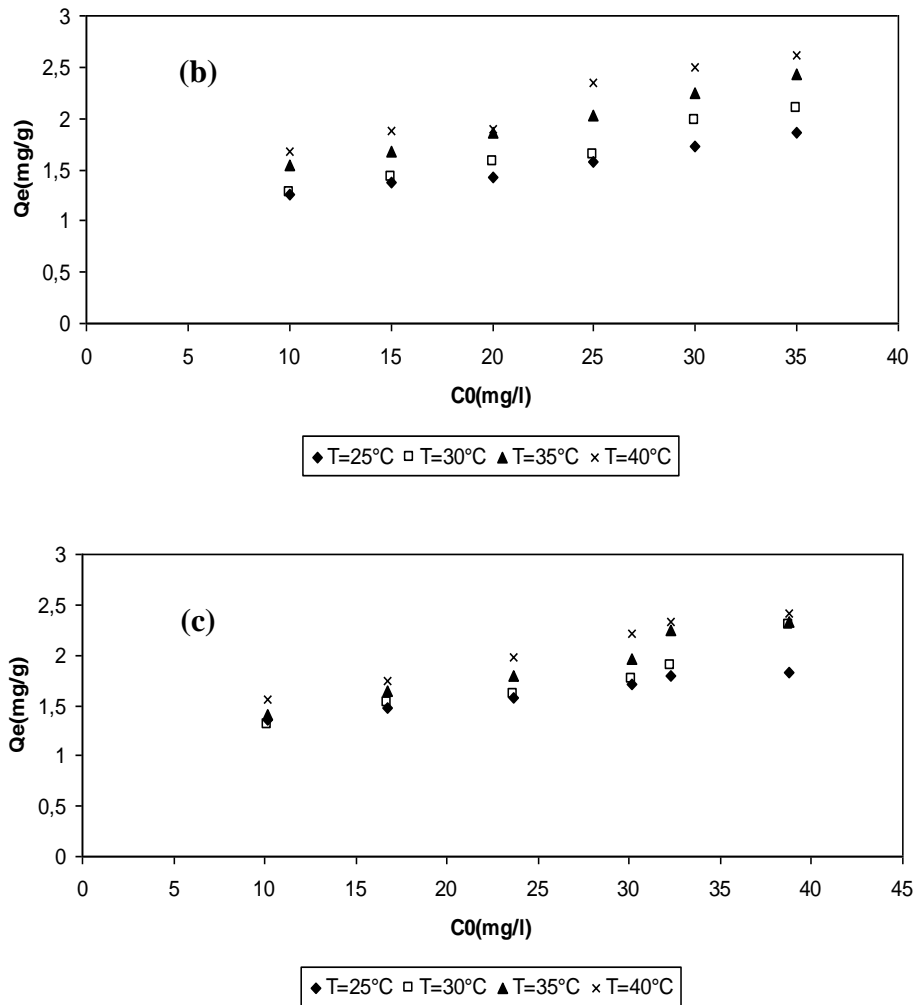


Figure 69. Effet de la température sur la capacité d'adsorption de AC (a), AT (b) et EPP (c) sur la BN

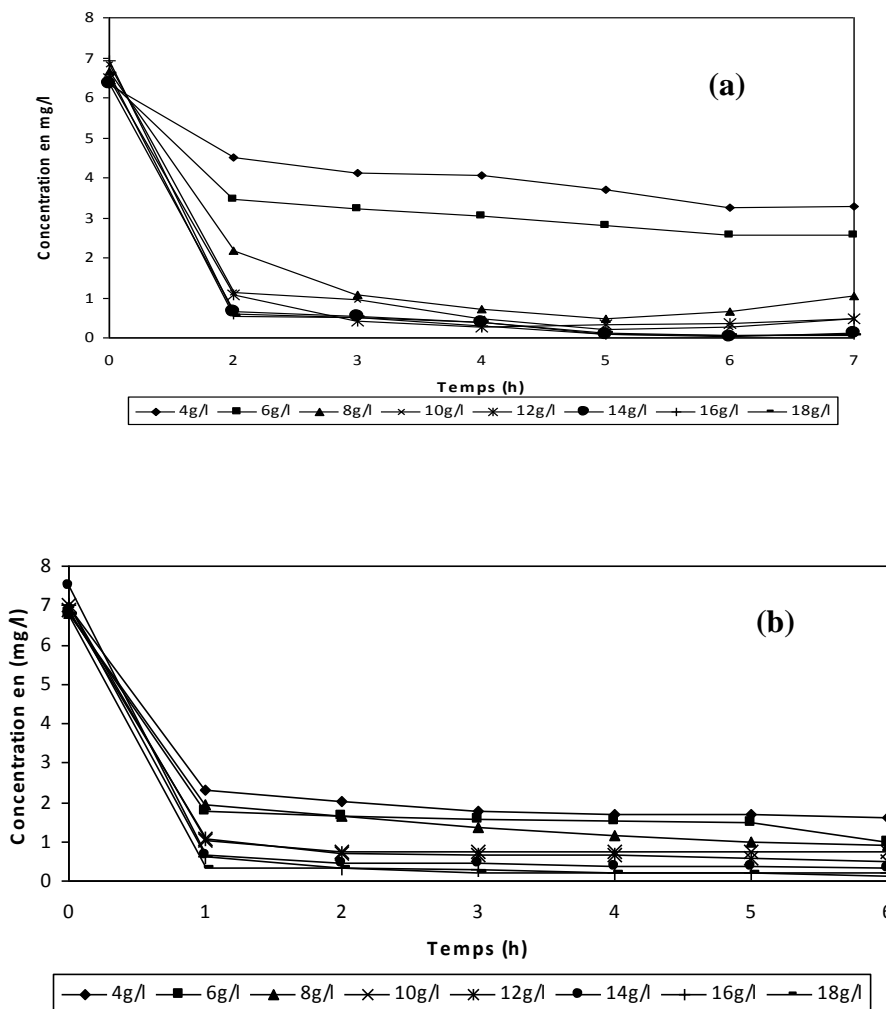
L'adsorption dans les trois cas est endothermique, l'augmentation de la capacité d'adsorption peut être due à l'interaction chimique entre l'adsorbé et l'adsorbant, la création de nouveaux sites réactionnels (Parida et al., 2010), ou l'augmentation de la vitesse de diffusion intraparticulaire des composés phénoliques dans les pores de l'argile à températures élevées. Lin et al. (2011) ont trouvé des résultats similaires en testant l'adsorption de l'acide tannique sur la zéolite naturelle et la zéolite modifiée.

III.6. La cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbé en phase liquide et l'adsorbé fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide, mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbé. L'étude de la cinétique d'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention, c'est dans cette optique que nous avons

réalisé cette partie qui traite l'évolution du processus d'adsorption de l'AC, l'AT et l'EPP sur la BN au cours du temps.

La **figure 70** montre que l'adsorption se fait rapidement pendant les deux premières heures, puis devient lente durant les 4 heures qui suivent pour atteindre l'équilibre après 6h de contact entre la solution et le solide. La concentration à l'équilibre diminue lorsqu'on augmente la quantité d'argile dans la solution, elle devient presque nulle lorsque la masse d'argile dépasse 12g/l, ce qui signifie qu'il existe assez de sites vacants pour retenir toutes les molécules qui se trouvent dans la solution. Même comportement a été observé dans le cas de l'adsorption des polyphénols sur la bentonite activée (Al-Malah et al., 2000) et dans le cas de l'adsorption de l'orthodiphénol, extrait des margine, sur la Bentonite modifiée (Mousavi et al., 2006).



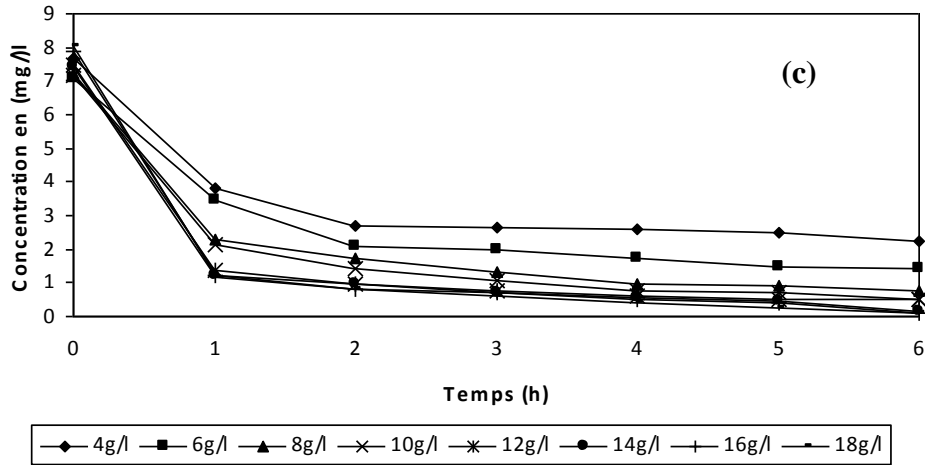


Figure 70. Cinétique de l'adsorption de AC(a), AT(b) et EPP(c) sur la BN

Dans le but d'examiner le mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption des composés phénolique sur la Bentonite naturelle, nous avons appliqué deux modèles cinétiques ; modèle de pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre. Les résultats de l'analyse des paramètres et calcul des constantes cinétiques sont regroupés dans le **tableau 47** pour AC, le **tableau 48** pour AT et le **tableau 49** pour l'EPP.

Tableau 47. Les constantes de la cinétique d'adsorption de l'acide caféique sur la BN

Pseudo-first-order constants	K_f (min^{-1})	Q_e calculée (mg/g)	Q_e expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
4g/l	0,0062	1,400	0,762	0,9648
6g/l	0,0089	0,564	0,641	0,9745
8g/l	0,0186	1,202	0,750	0,8025
10g/l	0,0138	0,609	0,655	0,9670
12g/l	0,0253	0,635	0,510	0,9338
14g/l	0,0142	0,414	0,450	0,9447
16g/l	0,0140	0,327	0,429	0,9297
18g/l	0,0133	0,271	0,364	0,9109
Pseudo-second-order constants	K_s (mg/g.min)	Q_e calculée (mg/g)	Q_e expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
4g/l	0,028	0,758	0,762	0,9174
6g/l	0,07	0,644	0,641	0,9826
8g/l	0,05	0,795	0,750	0,9735
10g/l	0,126	0,669	0,655	0,9942
12g/l	0,323	0,519	0,510	0,9973
14g/l	0,246	0,453	0,450	0,9968
16g/l	0,33	0,453	0,429	0,998
18g/l	0,4	0,364	0,364	0,9976

Tableau 48. Les constantes de la cinétique d'adsorption de l'AT sur la BN

Pseudo-first-order constants	K_f (min^{-1})	Q_e calculée (mg/g)	Q_e expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
4g/l	0,014	0,677	1,336	0,9206
6g/l	0,007	0,376	0,96	0,6145
8g/l	0,013	0,502	0,733	0,9317
10g/l	0,025	0,203	0,626	0,8397
12g/l	0,012	0,178	0,532	0,7678
14g/l	0,019	0,191	0,509	0,8931
16g/l	0,019	0,166	0,427	0,9109
18g/l	0,013	0,087	0,368	0,7126

Pseudo-second-order constants	K_s (mg/g.min)	Q_e calculée (mg/g)	Q_e expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
4g/l	0,11	1,35	1,336	0,9992
6g/l	0,13	0,938	0,96	0,9951
8g/l	0,05	0,822	0,733	0,9713
10g/l	1,43	0,627	0,626	1
12g/l	0,52	0,532	0,532	0,9996
14g/l	0,90	0,511	0,509	0,9999
16g/l	1	0,429	0,427	0,9999
18g/l	1,48	0,367	0,368	0,9999

Tableau 49. Les constantes de la cinétique d'adsorption de EPP sur la BN

Pseudo-first-order constants	K_f (min^{-1})	Q_e calculée (mg/g)	Q_e expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
4g/l	0,009	0,733	1,355	0,8153
6g/l	0,012	0,808	0,942	0,9598
8g/l	0,012	0,576	0,809	0,9703
10g/l	0,012	0,454	0,662	0,9617
12g/l	0,015	0,343	0,580	0,9546
14g/l	0,009	0,248	0,520	0,8146
16g/l	0,009	0,223	0,484	0,8130
18g/l	0,011	0,221	0,441	0,8845

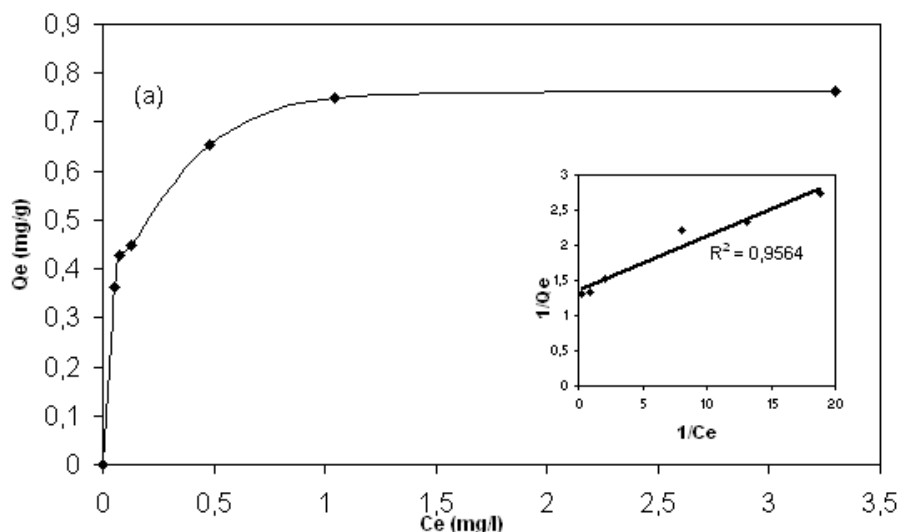
Pseudo-second-order constants	K_s (mg/g.min)	Q_e calculée (mg/g)	Q_e expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
4g/l	0,056	1,366	1,355	0,9954
6g/l	0,050	0,978	0,942	0,9914
8g/l	0,083	0,826	0,809	0,9958
10g/l	0,001	0,676	0,662	0,9961
12g/l	0,265	0,586	0,580	0,9992
14g/l	0,207	0,518	0,520	0,9972
16g/l	0,247	0,483	0,484	0,9978
18g/l	0,284	0,443	0,441	0,9985

Nous constatons que l'adsorption de l'AC, AT et EPP sur la BN ne se fait pas selon le modèle de premier ordre car le coefficient de corrélation (R^2) est généralement inférieur à 0,95. Ceci est valable pour toutes les masses d'argile testées. Par contre, le coefficient de corrélation pour

la réaction de second ordre est proche de 1 pour les trois matrices et à toutes les masses d'argiles utilisées dans l'adsorption. Ceci prouve que la cinétique se fait selon le modèle de pseudo-second ordre. En addition, les valeurs de Q_e calculées à partir de ce modèle concordent bien avec celles de la capacité d'adsorption Q_e expérimentale. La capacité d'adsorption maximale de l'AT et EPP est supérieure à celle de l'AC ($Q_e(AT)=Q_e(EPP)>Q_e(AC)$), cette capacité ne dépasse pas 1,35 mg/g. Si on compare les constantes de vitesse K_s du modèle de second ordre, on constate qu'elle suivent l'ordre suivant : $K_s(AT)>K_s(AC)>K_s(EPP)$ et pour chaque composé elles augmentent avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant ce qui signifie que les molécules d'AT sont adsorbées plus rapidement que celles de l'AC qui à leur tours sont adsorbées plus rapidement que l'EPP, la vitesse est plus importante lorsqu'on augmente la masse de l'argile. Ceci est due à l'existence d'autres sites vacants, ce qui rend l'accès des molécules aux sites d'adsorption plus facile.

III.7. L'isotherme d'adsorption

Selon la classification de Giles et al. (1960), l'isotherme d'adsorption de l'AC sur la Montmorillonite à 25°C est de type L (**Figure 71(a)**). Dans ce type d'isothermes l'adsorbant montre une affinité initiale élevée pour l'adsorbat, la capacité d'adsorption augmente et la concentration résiduelle diminue, ce implique une saturation graduelle du solide. L'isotherme d'adsorption de l'AT et l'EPP sur la BN est de type S (**figure 71(b) et (c)**), il est caractérisé par une pente qui augmente avec la concentration de l'adsorbat dans la solution. Ceci implique que l'affinité relative de la phase solide envers l'AT et l'EPP à faible concentration est inférieure à celle de la phase solide envers le solvant. Khalfaoui et al. (2003) ont démontré que cette catégorie des isothermes d'adsorption dépend de deux niveaux d'énergie, la première proportion de molécules adsorbées à faible concentration nécessite une valeur d'énergie élevée, et pour augmenter ce nombre de molécules adsorbées une faible valeur d'énergie est suffisante.



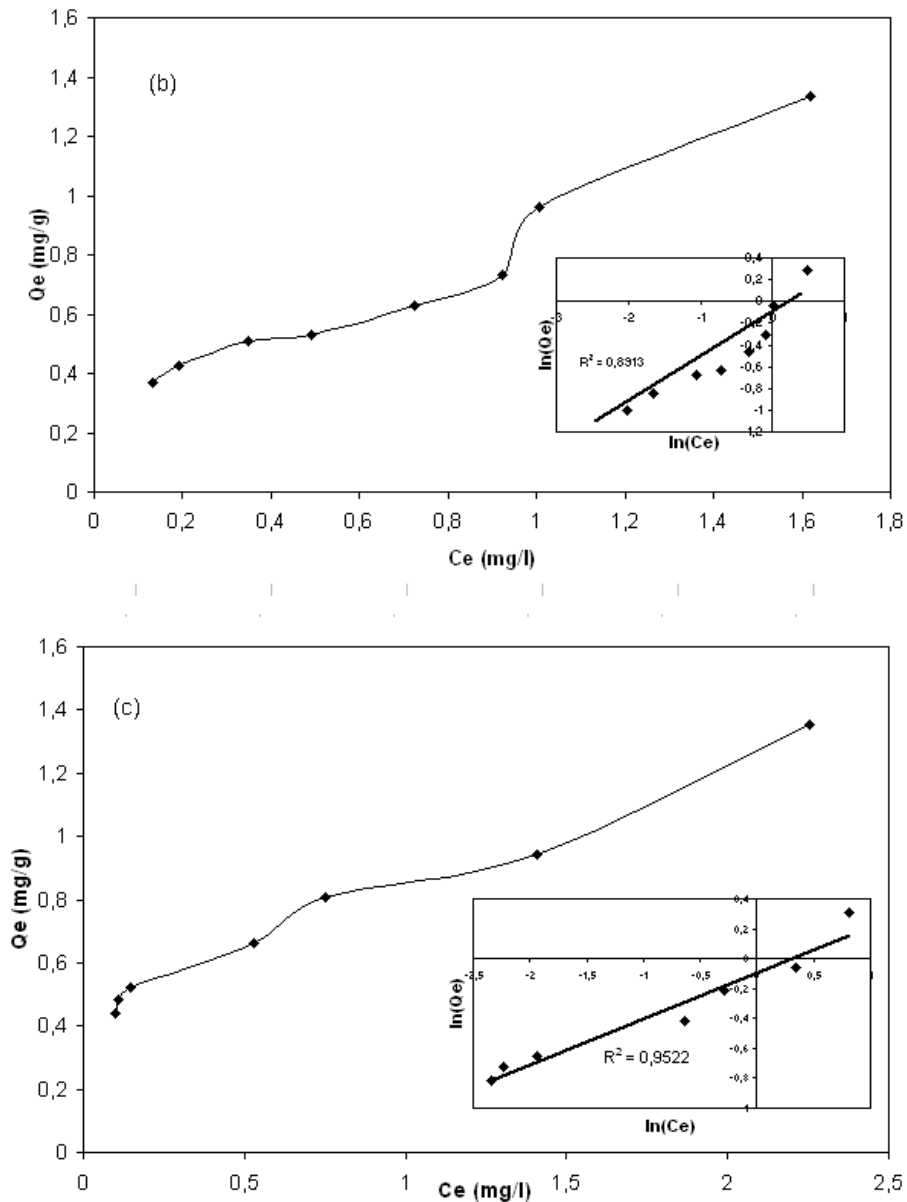


Figure 71. Les isothermes d'adsorption à 25°C de AC(a), AT(b) et EPP(c) sur la BN

Par conséquent, les constantes de l'isotherme de Freundlich sont déterminées à partir de la droite linéaire $\ln(Q_e)$ vs. $\ln(C_e)$ et les constantes de l'isotherme de Langmuir sont déterminées à partir de la droite linéaire $1/Q_e$ vs. $1/C_e$. Le **tableau 50** résume les résultats. Selon les coefficients de corrélation l'adsorption de l'AC sur la BN suit l'isotherme de Langmuir, la valeur du coefficient R_L est comprise entre 0 et 1 montre que l'adsorption est favorable et se fait en monocouche sur les sites de même énergie et qu'il n'existe pas d'interactions entre les molécules de l'AC. Pour l'adsorption de l'AT et EPP il est à noter que l'isotherme de Freundlich est le plus favorable vu que les coefficients de corrélation calculés sont supérieurs à ceux de l'isotherme de langmuir. Les valeurs de $n > 1$ signifie que l'intensité de l'adsorption est élevée.

Tableau 50. Les paramètres de l'isotherme de Freundlich et Langmuir pour AC, AT et EPP

	Isotherme de Freundlich			Isotherme de Langmuir			
	K_F	n	R^2	K_L	Q_L	R_L	R^2
AC	0,681	5,3	0,927	17,3	0,741	0,009	0,956
AT	0,862	5,3	0,891	4,298	0,957	0,032	0,832
EPP	0,912	3,23	0,952	7,917	1,008	0,016	0,898

III.8. Discussion

A partir de ces résultats on peut déduire que BN ne possède pas une grande affinité vis à vis de l'AC comparé à l'AT, ce qui peut être expliqué par la différence de solubilité dans l'eau de ces composés et la nature hydrophile de la BN. Autrement dit, la structure en feuillets de l'argile facilite l'expansion après mouillage et les cations échangeables présent sur la surface des feuillets sont fortement hydratés créant ainsi environnement hydrophile, par conséquent, les molécules qui ont une forte solubilité dans l'eau d'adsorbent rapidement et avec une grande quantité sur la surface de l'argile (Shen, 2002). C'est ce caractère hydrophile qui explique la faible affinité de la BN pour AC par rapport à l'AT et EPP du moment que ce dernier est constitué des composés phénoliques solubles dans l'eau.

Le mécanisme d'adsorption sur la BN peut être expliqué comme suit : les cations échangeables Na^+ , K^+ et Ca^{2+} liés à la Montmorillonite réagissent avec les anions des acides phénoliques pour former des complexes conduisant ainsi à l'augmentation du pouvoir d'adsorption. Wang et al. (2010) ont étudié l'effet de la force ionique sur l'adsorption de l'acide tannique sur la silice, ils ont constaté que la quantité adsorbée d'acide tannique augmente avec l'augmentation de la concentration des cations Na^+ , K^+ et Ca^{2+} .

IV. Adsorption des composés phénoliques sur la Bentonite modifiée par le TEAC

A l'instar des essais menés sur la BN, nous avons réalisé l'étude de l'adsorption des composés phénoliques sur la bentonite modifiée par un sel d'ammonium quaternaire le triéthylammonium chloride (TEAC), ces tests concernent l'effet de la concentration initiale, l'effet du pH, l'effet de la température, l'effet de la dose de l'adsorbant, la cinétique d'adsorption et les isothermes d'adsorption. Les mêmes matrices de composés phénoliques seront étudiés afin de mettre en évidence leur comportement au contact de la BTEAC, et de pouvoir comparer l'efficacité de traitement de la BTEAC par rapport la BN.

IV.1. Effet de la concentration initiale

La **figure 72** représente les résultats de l'évolution de la capacité d'adsorption des composés phénoliques sur la BTEAC avec l'augmentation de leur concentration initiale dans la solution à

traiter. La dose de l'argile BTEAC utilisées est la même que celle de la BN c'est-à-dire 2g/l, et les conditions de température et d'agitation sont les mêmes $T=25^{\circ}\text{C}$.

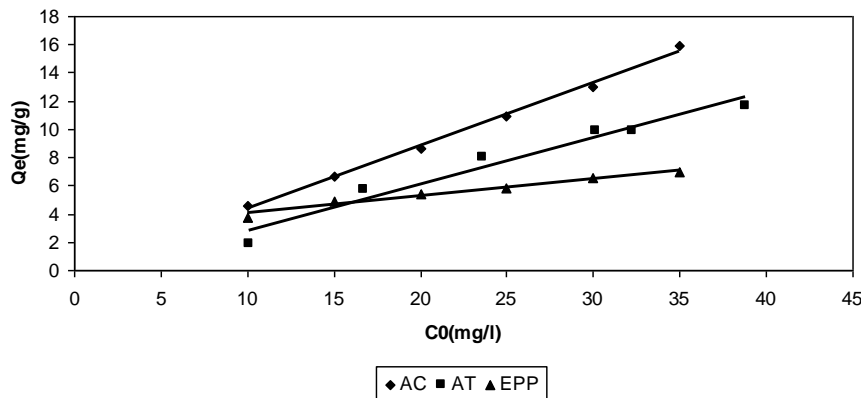


Figure 72. L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de AC, AT et EPP sur la BTEAC

On remarque que la capacité d'adsorption de chaque composé augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, contrairement à la BN, la BTEAC montre une affinité élevée pour l'AC que pour l'AT et EPP. La capacité d'adsorption s'est nettement améliorée, elle est 10 fois plus grande pour l'AC sur BTEAC que sur la BN ($Q_e(\text{AC}_{\text{BTEAC}})=16\text{mg/g}$, $Q_e(\text{AT}_{\text{BTEAC}})=12\text{mg/g}$, $Q_e(\text{EPP}_{\text{BTEAC}})=7\text{mg/g}$). De cette manière on peut dire que la modification de la BN a bien eu lieu et l'argile hydrophile est devenue organophile, et a plus d'affinité pour les composés organiques faiblement solubles dans l'eau. Dentel et al. (1998) ont réalisé l'adsorption de l'acide tannique sur la bentonite modifiée par le Chlorure de triméthylammonium (TMAC) avec une concentration initiale de 10mg/l et la masse d'argile de 1g/l, ils ont trouvé une capacité d'adsorption maximale de 5mg/g.

IV.2. Effet du pH

La **figure 73** présente la capacité d'adsorption des composés phénoliques sur la bentonite modifiée TEAC dans l'intervalle de pH de 2,0-10,0. La concentration initiale pour les trois matrices est de 10mg/l, la masse d'argile utilisée est 2g/l, les expériences sont menées à température constante de 25°C . Cette figure montre que l'adsorption de l'AT et EPP est légèrement affectée par le changement de pH, elle est maximale à 4,3 pour l'AT et à 3,5 pour l'EPP, l'AC présente une adsorption maximale à $\text{pH}=4,5$. A faible valeur de pH les acides organiques se trouvent sous leur forme indissociable, ils sont hydrophobes et par conséquent plus adsorbés que lorsqu'ils sont sous la forme ionisée puisque c'est la liaison hydrophobe qui contrôle le processus d'adsorption sur l'argile modifiée. A pH basique la solubilité de ces acides augmente, traduisant ainsi une baisse de la rétention sur la BTEAC car le pouvoir d'adsorption et la solubilité sont inversement proportionnels.

Le même comportement a été observé par Anirudhan et Ramachandran, (2006) et An et al. (2007) dans leur étude d'adsorption des tannins sur une bentonite modifiée par un surfactant cationique.

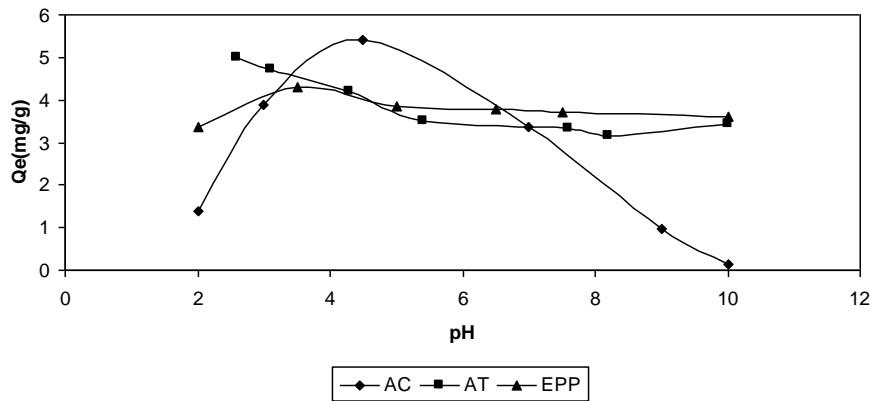


Figure 73. L'effet du pH sur l'adsorption de AC, AT et EPP sur la BTEAC

IV.3. Effet de la masse de l'adsorbant

Sur la figure 74 nous avons présenté la variation de deux paramètres, la capacité et le pourcentage d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant qu'on varie de 2 à 12g/l, on observe la diminution de la capacité d'adsorption des acides phénoliques lorsque la masse de l'argile augmente, et inversement le pourcentage d'adsorption augmente. Cette réponse est logique du fait que le nombre de sites vacants augmente et par conséquent les molécules de soluté sont totalement adsorbées, aussi la densité de ces molécules par 1g d'adsorbant diminue.

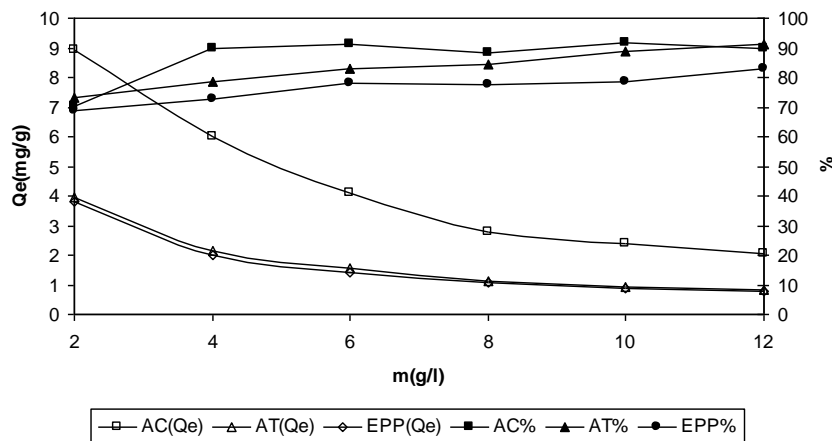


Figure 74. L'effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité et le pourcentage d'adsorption de AC, AT et EPP

IV.4. Effet de la température

Comme pour la bentonite naturelle, nous avons étudié l'effet de la température sur l'adsorption des acides phénoliques sur la bentonite modifiée. Les résultats sont illustrés dans la figure 75, il paraît évident que l'augmentation de la température a un effet positif sur la capacité

d'adsorption et ceci pour l'AC, l'AT et l'EPP. Le processus d'adsorption dans ce cas est endothermique.

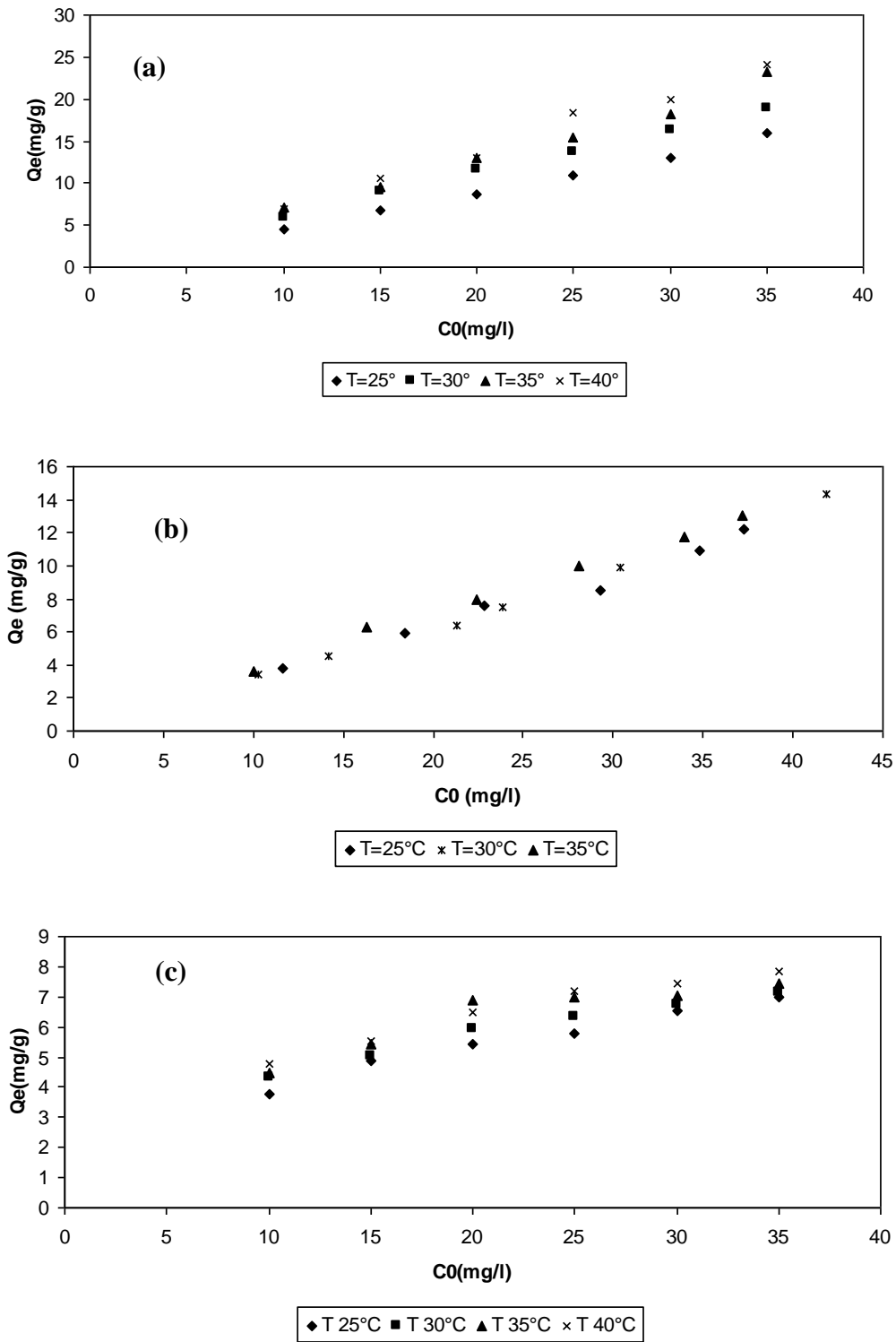


Figure 75. L'effet de la température sur la capacité d'adsorption de AC (a), AT (b) et EPP(c) sur la BTEAC

IV.5. La cinétique d'adsorption

La **figure 76.** montre que l'adsorption se fait rapidement pendant la première heure, puis devient relativement lente durant les heures qui suivent pour atteindre l'équilibre après 6h de contact entre la solution et le solide. La concentration résiduelle à l'équilibre diminue lorsqu'on augmente la quantité d'argile dans la solution, elle est minimale lorsque la masse d'argile est de 12g/l, ce qui signifie qu'il existe assez de sites vacants pour retenir toutes les molécules qui se trouvent dans la solution. Même comportement a été observé d'après les résultats de l'adsorption des polyphénols sur la BN exploités ci-haut.

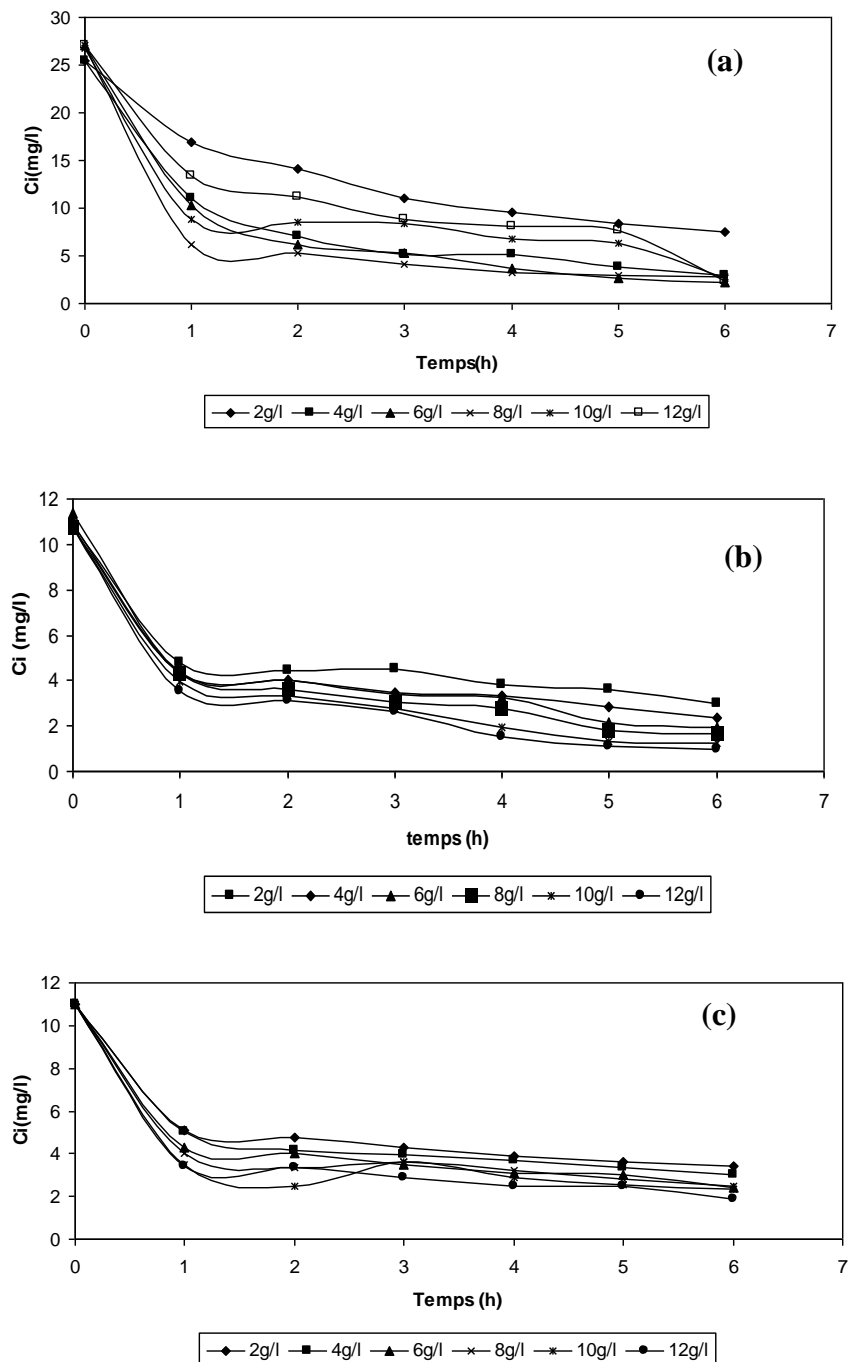


Figure 76. La cinétique d'adsorption de AC(a), AT(b) et EPP(c) sur la BTEAC

Dans les tableaux suivants nous avons rassemblé les paramètres de la cinétique de l'AC (Tableau 51), de l'AT (Tableau 52) et de l'EPP (Tableau 53), ces paramètres sont calculés à partir des équations de droites linéaires des deux modèles cinétiques : pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre.

Tableau 51. Cinétique d'adsorption de l'acide caféique sur la BTEAC

Pseudo-first-order constants	K_f (min^{-1})	Q_e Calculée (mg/g)	Q_e Expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
2g/l	0,009	9,350	8,93	0,9876
4g/l	0,005	3,430	6	0,7199
6g/l	0,004	2,980	4,126	0,8623
8g/l	0,009	2,060	2,8	0,9472
10g/l	0,012	2,137	2,48	0,9638
12g/l	0,012	1,126	2,029	0,9320
Pseudo-second-order constants	K_s (mg/g.min)	Q_e Calculée (mg/g)	Q_e Expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
2g/l	0,0007	11,82	8,93	0,9954
4g/l	0,003	6,203	6	0,9633
6g/l	0,002	4,53	4,126	0,9321
8g/l	0,007	3,09	2,8	0,9976
10g/l	0,008	2,74	2,48	0,9987
12g/l	0,029	2,11	2,029	0,9995

Tableau 52. Cinétique d'adsorption de l'acide Tannique sur la BTEAC

Pseudo-first-order constants	K_f (min^{-1})	Q_e Calculée (mg/g)	Q_e Expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
2g/l	0,007	2,321	3,975	0,8256
4g/l	0,008	1,292	2,130	0,8794
6g/l	0,010	1,275	1,570	0,8433
8g/l	0,011	0,987	1,140	0,8730
10g/l	0,012	0,932	0,950	0,9004
12g/l	0,010	0,685	0,820	0,9290
Pseudo-second-order constants	K_s (mg/g.min)	Q_e Calculée (mg/g)	Q_e Expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
2g/l	0,006	4,190	3,975	0,9847
4g/l	0,012	2,258	2,130	0,9925
6g/l	0,013	1,721	1,570	0,9847
8g/l	0,016	1,265	1,140	0,9891
10g/l	0,020	1,064	0,950	0,9931
12g/l	0,023	0,914	0,820	0,9891

Tableau 53. Cinétique d'adsorption de l'extrait des composés phénoliques sur la BTEAC

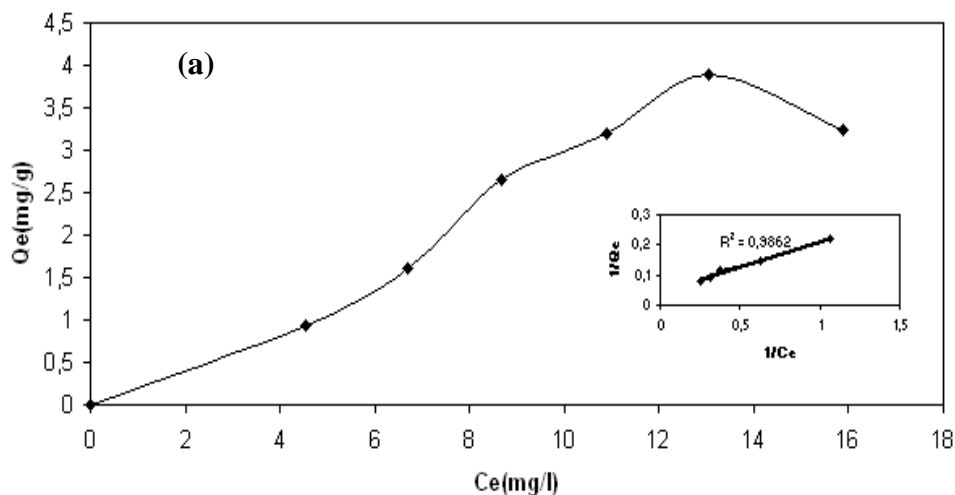
Pseudo-first-order constants	K_f (min^{-1})	Q_e Calculée (mg/g)	Q_e Expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R^2)
2g/l	0,008	1,7	3,79	0,961

4g/l	0,007	0,76	1,99	0,9415
6g/l	0,005	0,46	1,43	0,9739
8g/l	0,005	0,263	1,06	0,8164
10g/l	0,002	0,07	0,86	0,0632
12g/l	0,004	0,18	0,759	0,9659
Pseudo-second-order constants	Ks (mg/g.min)	Q _e Calculée (mg/g)	Q _e Expérimentale (mg/g)	Coefficient de corrélation (R ²)
2g/l	0,007	4,07	3,79	0,9971
4g/l	0,015	2,11	1,99	0,9969
6g/l	0,021	1,503	1,43	0,9937
8g/l	0,040	1,098	1,06	0,9945
10g/l	0,079	0,876	0,86	0,9910
12g/l	0,052	0,785	0,759	0,9947

D'après ces résultats on constate que la cinétique d'adsorption de l'AC, l'AT et EPP sur la BTEAC se fait selon le même modèle cinétique qui le modèle pseudo-second-ordre, les coefficients de corrélation pour ce modèle dépassent 0,98 et la capacité d'adsorption calculée est très proche de la capacité d'adsorption obtenu par expérimentation pour les trois matrices et pour toutes les masses d'argile utilisées, ce qui donne plus de signification à l'applicabilité de ce modèle. Les constantes de vitesse de ce modèle prouvent que l'adsorption de l'AT et de l'EPP se fait plus rapidement que celle de l'AC et plus on augmente la masse de l'argile plus la vitesse d'adsorption augmente, ceci est due à la disponibilité des sites vacants ce qui facilite la pénétration des molécules organiques dans l'espace interstitiel.

IV.6. L'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à 25°C, la masse d'argile est fixée à 2g/l et la concentration initiale à 10 mg/l. sur les graphiques suivants on a tracé l'isotherme et sa forme linéaire. L'isotherme de l'AC est représentée sur la **figure 77(a)**, l'isotherme de l'AT est représenté sur la **figure 77(b)** et l'isotherme de l'EPP est représenté sur la **figure 77(c)**.



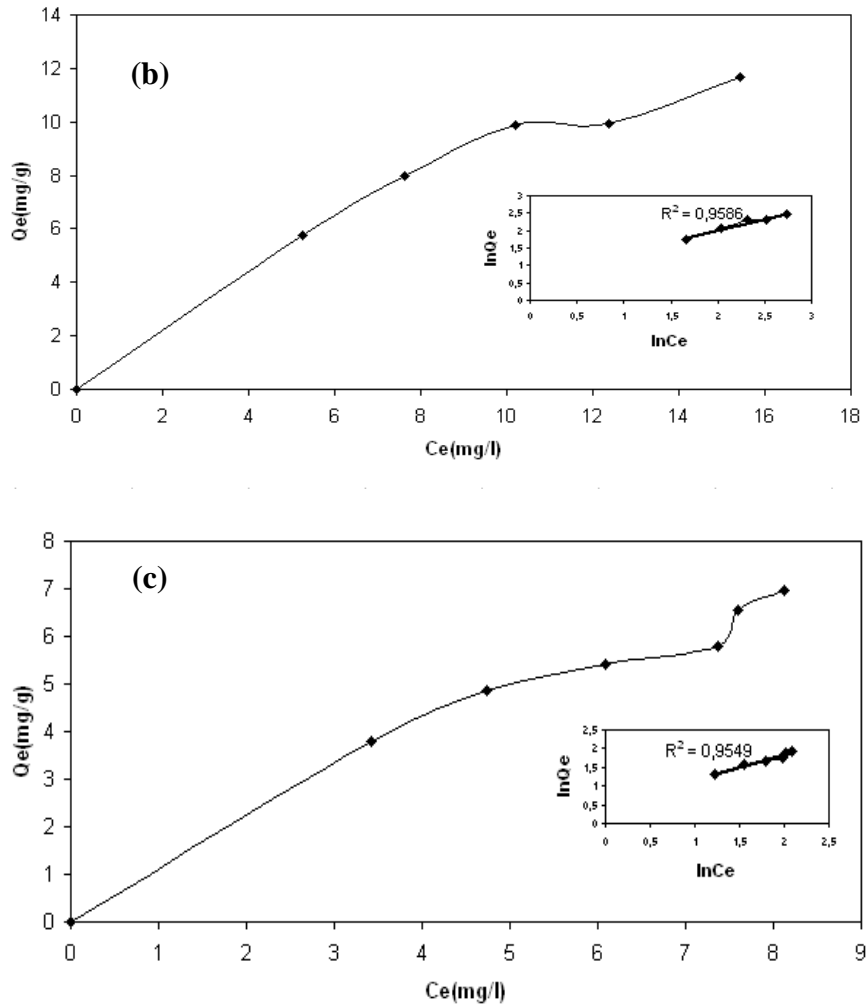


Figure 77. Les isothermes d'adsorption de AC(a), AT(b) et EPP(c) sur la BTEAC

Les coefficients de corrélation montrent que modèle de Langmuir est favorable pour l'adsorption de l'AC sur la BTEAC et que le modèle de Freundlich est favorable pour l'AT et l'EPP, ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour l'adsorption sur la BN des trois matrices.

Les constantes calculées à partir des droites de la forme linéaire des isothermes sont représentées sur le **tableau 54**. Le facteur $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable et se fait en monocouche sur les sites de même énergie et qu'il n'existe pas d'interactions entre les molécules de l'AC. Le facteur $1/n$ indicateur de l'intensité de l'adsorption est situé entre 0 et 1 ce qui montre l'efficacité de l'adsorption dans ce cas.

Tableau 54. Les constantes de l'isotherme de Langmuir et Freundlich

	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
	Q_L	K_L	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
AC	24,752	0,235	0,298	0,9862			
AT					2,093	0,637	0,9586
EPP					1,725	0,643	0,9549

CONCLUSION GENERALE

L'industrie de l'extraction de l'huile d'olive est d'une importance primordiale au Maroc comme aux autres pays méditerranéens. Cependant, elle génère un résidu liquide appelé margines, ce liquide de végétation présent essentiellement dans la pulpe de l'olive est caractérisé par sa forte charge organique, essentiellement due à la présence de composés phénoliques. Cette situation aggrave le problème environnemental engendré par le rejet non contrôlé de ces effluents ce qui rend nécessaire leur gestion et leur traitement. De même et en raison du besoin en eau de ces unités elles se plantent à proximité de l'Oued Loukkos et ses affluents. ceci contribue à l'accentuation de la pollution de des ressources en eau et du barrage en facilitant le transport des margines vers celui-ci.

La mise en place d'une solution fiable pour la dépollution des effluents de l'extraction de l'huile d'olive ne peut être réalisable que si l'on connaît de manière complète et précise l'ampleur de leur impact. C'est dans ce contexte qu'on s'est proposé de faire le diagnostic environnemental dans le Bassin versant du Barrage Oued Elmakhazine, et d'étudier la faisabilité et l'efficacité du traitement des composés phénoliques par adsorption sur les minéraux argileux vu la simplicité et le faible coût de cette méthode.

L'évaluation quantitative des rejets liquides des huileries diagnostiquées a permis de déduire que la quantité de margines rejetée ne dépend pas du nombre des unités mais du type de procédé. En effet, le volume de margines rejeté par les unités modernes atteint 42% du volume total rejeté par toutes les unités du bassin. C'est un volume très important si on le compare au nombre très faible des unités modernes existantes dans le bassin versant du Loukkos.

En réalisant le bilan de matière et la caractérisation physico-chimique des rejets liquides des huileries, nous avons abouti à quantifier le flux de margines et les ratios de pollution reçus par chaque milieu récepteur, les résultats montrent que l'oued Zendoula reçoit à lui seul 60% de DCO rejetée dans le bassin versant. Les milieux récepteurs les plus touchés par la pollution en margines sont les oueds et plus précisément oued Zendoula et oued Zaz.

Le diagnostic environnemental nous a permis en général de délimiter un périmètre dont la maîtrise permettra de réduire jusqu'à 90% la pollution générée dans tout le bassin versant. Ce périmètre contient les deux bassins Oued Zendoula et Oued Zaz. Ceux-ci contiennent respectivement 194 et 128 unités. Ces unités sont localisables sur la base de données avec leurs coordonnées Lambert, adresses, nom du propriétaire,

Nous pensons qu'en se basant sur ces résultats obtenus à partir du diagnostic

environnemental, les autorités locales, notamment l'Agence du Bassin Hydrauliques du Loukkos peuvent concevoir une stratégie de gestion des rejets liquides des huileries et l'adapter au contexte socio-économique de la région. Ainsi ils peuvent focaliser leurs efforts de dépollution seulement sur un périmètre plus restreint qui ne contient que deux sous-bassins versants : Zendoula et Zaz, considérés comme les plus vulnérables à cette pollution.

En ce qui concerne le traitement des margines, nous avons proposé dans ce travail une méthode qui nous semble la plus adéquate, en termes de coût et d'efficacité. Elle consiste à étudier l'adsorption des composés phénoliques contenus dans les margines sur les minéraux argileux. Ces minéraux ont été dans un premier temps caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques, les résultats de ces analyses ont révélé qu'il s'agit d'une montmorillonite qui appartient à la famille des smectites, contenant des impuretés telles que le quartz, le feldspath et le mica, d'un mélange d'Illite-kaolinite. Nous avons par ailleurs et par une étude ultérieure modifié la bentonite naturelle hydrophile en une bentonite organophile. Les analyses de DRX, de la spectroscopie infra-rouge et du MET ont confirmé cette modification.

Dans une première partie du chapitre de l'adsorption des composés phénoliques sur les minéraux argileux, nous avons réalisé une comparaison entre la Bentonite brute et la Kaolinite-Illite brute en ce qui concerne leur pouvoir d'adsorption des composés phénoliques totaux contenus dans les margines huileries fonctionnant à trois phases. Cette comparaison a confirmé l'efficacité et la capacité de la BN à adsorber les composés phénoliques mieux que la K-I. le pourcentage d'adsorption atteint 96% et la capacité d'adsorption maximale atteint 25,3 mg/g à 1g/l de BN et à 30mg/l de concentration initiale de l'adsorbat. Ce pouvoir d'adsorption est attribué à la capacité d'échange cationique et la surface spécifique totale qui sont connues être plus élevés pour la BN que pour la K-I. Grace à ces résultats nous avons opté pour le choix de la BN pour l'étude des mécanismes d'adsorption de l'acide caféique, l'acide tannique et l'extrait des polyphénols.

Les résultats de l'étude de l'adsorption de l'acide caféique, de l'acide tannique et de l'extrait des polyphénols sur la bentonite naturelle, la bentonite modifiée ont pu mettre en évidence leur efficacité d'élimination élevé des composés phénoliques qui peut atteindre jusqu'à 95% pour des masses d'argiles élevée. La sélectivité de la bentonite pour les composés phénoliques selon leur solubilité et leur poids moléculaire a été également étudiée. Les résultats de cette étude montrent que l'acide tannique qui est très soluble dans l'eau, présente une grande affinité pour la bentonite naturelle, par contre l'acide caféique moins soluble dans l'eau, a une affinité élevée vis-à-vis de la bentonite modifié.

On peut donc confirmer que la modification de l'argile améliore le rendement d'adsorption puisque la capacité d'adsorption de l'acide caféique sur la bentonite modifiée a augmenté environ de dix fois par rapport à la bentonite naturelle.

L'influence de la variation du pH et de la température sur la capacité d'adsorption de ces trois types d'argiles a été étudiée. Les résultats ont montré que le pH le plus adéquat est situé à 4,5 pour tous les composés testés sur la BN et sur la BTEAC. La réaction d'adsorption est endothermique.

L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que le processus se fait selon le modèle de pseudo second ordre. L'augmentation de la quantité de l'adsorbant affecte positivement la vitesse d'adsorption. L'équilibre est atteint après 6h de contact.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption ont montré que la fixation de l'acide caféique sur les deux bentonites suit l'isotherme de Langmuir, tandis que l'adsorption de l'acide tannique et de l'extrait des polyphénols suit l'isotherme de Freundlich.

De tous ces résultats on peut conclure que l'argile qui est un adsorbant peut répondre à la problématique environnementale posée par les rejets de margines, vu sont abondance dans la nature et par conséquent sont faible coût et la simplicité de la méthode de traitement, son rendement d'élimination des polluants organiques est très prometteur surtout pour les argiles modifiées.

Références bibliographiques

- Aboutaib F.**, 1998. Diagnostic des eaux d'une huilerie d'olives et traitement physico-chimique de ses margines. Mémoire de troisième cycle en IAA, IAV Hassan II, Rabat, Maroc, 135 p.
- Adhoum N., Monser L.**, 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing*. 43, 1281-1287.
- Ahmaruzzaman Md.**, 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 143, 48-67.
- Aissam H.**, 2003. Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase. Thèse de doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès, Maroc, 182p.
- Akçay M.**, 2004. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-Cp adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 280, 299-304.
- Al-Malah K., Azzam O.J.M., Abu-lail N.I.**, 2000. Olive mill effluent (OME) wastewater post treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology*. 20, 225-234.
- Altieri R., Esposito A.**, 2010. Evaluation of the fertilizing effect of olive mill waste compost in short-term crops. *International Biodeterioration&Biodegradation*. 64, 124-128.
- Amirante P., Montervino A.**, 1996. Epuration par concentration thermique des effluents des huileries d'olives et compostage du concentré. Une expérience appliquée dans les puilles. *Olivae*. 63, 64-69.
- An J.H., Dultz S.**, 2007. Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. *Applied Clay Science*. 36, 256-264.
- Anirudhan T.S., Ramachandran M.**, 2006. Adsorptive removal of tannin from aqueous solution by cationic surfactant-modified bentonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*. 299, 116-124.
- Annadurai G., Krishnan M.R.V.**, 1997. Adsorption of acid dye from aqueous solution by chitin : batch kinetic studies. *Indian Journal of Chemical Technology*. 3, 345-349.
- Annaki A., Chaouch M., Rfiq M.**, 1999a. Elimination des margines par évaporation naturelle. *L'eau, l'industrie, les nuisances*. 1, 99-107.
- Antonacci R., Brunetti A., Rozzi A. & Santori M.**, 1981. Trattamento anaerobico di acque di vegetazione di frantoio, I, Risultati preliminari. *Ingegneria sanitaria*. 6, 257-262.
- Aouidi F., Gannouch H., Ben Othmane N., Ayed L., Hamdi M.**, 2009. Improvement of fermentative decolourization of olive mill wastewater by *Lactobacillus Paracesei* by cheese whey's addition. *Process Biochemistry*. 44, 597-601.

- Aragon J.M., Palancar M.C.,** 2001. *Improlive 2000*. present and future of alperujo; Editorial Computense, S.A., Madrid.
- Assas N., Ayed L., Bouallagui H., Sayadi S., Hamdi M.,** 2009. Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum Candidum*. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 63, 407-413.
- Assas N., Ayed L., Marouani L., Hamdi M.,** 2002. Decolourization of fresh and stored-black olive mill waste waters by *Geotrichum Candidum*. *Process Biochemistry*. 38, 361-365.
- Atanassova D., Kefalas P., Petrakis C., Mautzavinos D., Kalogerakis N., Psillakis E.,** 2005. Sonochemical reduction of the antioxidant activity of olive mill wastewater. *Environment International*. 31, 281-287.
- Attayebi H.,** 2011. Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par Rhéospectroscopie. Thèse de doctorat, université Laval, Quebec, 153 p.
- Ayed L., Hamdi M.,** 2003. Fermentative decolourization of olive mill wastewater by *Lactobacillus plantarum*. *Process Biochemistry*. 39, 59-65.
- Azbar N., Bayram A., Filibeli A., Muezzinoglu A., Sengul F. et Ozer A.,** 2004 A review of wastes management options in olive oil production. *Critical Reviews on Environmental Science and Technology* , 34 (3), 209-247.
- Azbar N., Keskin T., Cokay Catalkay E.,** 2008. Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pre-treatment using batch systems. *Biochemical Engineering Journal*. 38, 379-383.
- Balice V., Carrieri C., Cera O. & Rindone B.,** 1988. The fate of tannin like compounds from olive mill effluents in biological treatment. In *Proceedings of the fifth international Symposium on anaerobic digestion*. Ed. E.R. Hall&P.N. Hobson. Academic Press, New York, 275-279.
- Bellakhal N., Oturan M.A., Oturan N., Dachraoui M.,** 2006. Olive mill wastewater treatment by the Electro-Fenton Process. *Environmental Chemistry*. 3, 345-349.
- Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.,** 2006. *Handbook of clay science*. 1^{ère} edition, Elsevier, Amstersdam, 1248 p.
- Bertin L., Berselli S., Fava F., Petrangelipapini M., Marchetti L.,** 2004. Anaerobic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with granular activated carbon and "Manville" silica beads. *Water Research*. 38, 3167-3178.
- Bertin L., Majone M., Di Gioia D., Fava F.,** 2001. Anaerobic fixed-phase biofilm reactor system for the degradation of the low-molecular weight aromatic compounds occurring in the effluents of anaerobic digestors treating olive mill wastewaters. *Journal of Biotechnology*. 87, 161-177.
- Boari G., Brunetti A., Passino R. & Rozzi A.,** 1984. Anaerobic digestion of olive oil mill wastewaters. *Agric.wastes*. 10, 161-175.
- Bonfili L., Cecarini V., Amici M., Cuccioloni M., Angeletti M., Keller J.N., Eleuteri A.M.,** 2008. Natural Polyphenols as protasome modulators and their role as anti-cancer compounds. *FEBS J*. 275, 5512-5526.

- Borja Padilla R., Martín A.,** 1995. Influence of different aerobic pretreatment on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Research*. 29 (2), 489-495.
- Bouras O.,** 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, université de Limoges, France, 162p.
- Cabello L., Fiestas Ros De Ursinos J.A.,** 1981. Différentes utilisations des margines. Séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier.FAO, Tunis. Tunisie.
- Caillère S., Henin S., Rautereau M.,** 1982. Minéralogie des argiles, classification et nomenclature. Masson, Paris, 189 p.
- Canizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M.A., Saez C.,** 2007. Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*. 67, 832-838.
- Capasso R., Cristinzio G., Evidente A., Scognamiglio F.,** 1992. Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphénols from vegetable waste waters. *Phytochemistry*, 31, 4125 - 4128.
- Caputo A. C., Scacchia F., Pelagagge P. M.,** 2003. Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions. *Applied Thermal Engineering*, 23, 197-214.
- Cegarra C., Paredes A., Roig M., Bernal P., Garcia D.,** 1996. Use of olive mill wastewater compost for crop production. *Intl Biodet Biodeg*. 38, 193-203.
- Centre d'activités régionales pour la production propre,** 2000. Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive. Centre d'activités régionales pour la production propre, CAR/PP 08036 Barcelona, Espagne, 141p.
- Cereti C. F., Rossini F., Federici F., Quaratino D., Vassilev N., Fenice M.,** 2004. Reuse of microbially treated olive mill wastewater as fertilizer for wheat (*Triticum durum* Desf.). *Bioresource Technology*. 91, 135-140.
- Cermola F., Dellagreca M., Rosaria I. M., Montella S., Pollio A., Temussi F.,** 2004. A mild photochemical approach to the degradation of phenols from olive oil mill wastewater. *Chemosphere*, 55, 1035-1041.
- Chamkha M., Patel B.K.C., Garcia J.L., Labat M.,** 2001. Isolation of *Clostridium* biofermentans from oil mill wastewaters converting cinnamic acid to 3-phenylpropionic acid and emendation of the species. *Anaerobe*. 7, 189-197.
- Chatjipavlidis I., Antonakou M., Demou D., Flouri F., Balis C.,** 1996. Bio-fertilization of olive oil mills liquid wastes. The pilot plant in Messinia, Greece. *Intl.Biodet Biodeg*. 38, 183-187.
- Cheng H., Yang J., Liu Q., Zhang J., Frost R.L.,** 2010. A spectroscopic comparison of selected chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite-A mid-infrared and near infra-red study. *Spectrochimica Acta Part A*. 77, 856-861.
- Coudounis M., Katsaboxakis K., Papanicolaou D.,** 1983. Progress in the extraction and purification of anthocyanin pigment from the effluents of olive-oil extracting plants. *Lebensm wissensch Technol*. 7, 567-572.

- Cofrades S., Salcedo Sandoval L., Delgado-Pando G., Lopez-Lopez I., Ruiz-Capillas C., Jimnez-Colmenero F.**, 2011. Antioxidant activity of hydroxytyrol in Frankfurters enriched with n-3 polyunsaturated Fatty acids. *Food Chemistry*. 129 (2), 429-436.
- Comminellis C., Nerini A.**, 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *J Appl Electrochem*. 25, 23.
- Conseil Oleicol International**, 1990. Amélioration de la qualité de l'huile d'olive. Conseil oléicole international, COI, Madrid.
- Corbridge D.E.C.**, 1956. Infra-red analysis of phosphorus compounds. *Journal of Applied Chemistry*. 6 (10), 456-465.
- Crozier A., Clifford M.N., Ashihara H.**, 2006. Plant secondary metabolites: occurrence, structure and role in the human diet. Black Well Publisher Ltd., Singapore.
- Dabrowski A., Podkoscelny P., Hubicki Z., Barczak M.**, 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review. *Chemosphere*. 58,1049-1070.
- D'Annibale A., Ricci M., Quaratino D., Federici F., Fenice M.**, 2004. *Panus tigrinus* efficiently removes phenols, color and organic load from olive-mill wastewater. *Research in Microbiology*. 155, 596-603.
- D'Annibale A., Casa R., Pieruccetti F., Ricci M., Marabottini R.**, 2004. *Lentinula Edodes* removes phenols from olive-mill wastewater : impact on durum wheat (*Friticum durum* Desf.). germinability. *Chemosphere*. 54, 887-894.
- D'Annibale A., Stazi S.R., Vinciguerra V., Sermanni G. G.**, 2000. Oxirane-immobilized *Lentinula edodes* Laccase : stability and phenolics removal efficiency in olive mill wastewater. *Journal of Biotechnology*. 77, 265-273.
- D'Annibale A., Stazi S.R., Vinciguerra V., Di Mattia E., Sermanni G. G.**, 1999. Characterization of immobilized laccase from *Lentinula edodes* and its use in olive-mill wastewater treatment. *Process Biochemistry*. 34, 697-706.
- D'Annibale A., Crestini C., Vinciguerra V., Giovannozzi Sermani G.**, 1998. The biodegradation of recalcitrant effluents from an olive mill by a white-rot fungus. *Journal of Biotechnology*. 61, 209-218.
- Davis L.C., Navais J.M., Martins-Dias S.**, 2004. Influence of salts and phenolic compounds on olive mill wastewater detoxification using superabsorbent polypers. *Bioresource Technology*. 95, 259-268.
- De Marco E., Savarese M., Paduano A., Sacchi R.**, 2007. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill waste waters. *Food Chemistry*. 104, 858-867.
- Dellagrecia M., Monaco P., Pinto G., Pollio A., Previtiera L., et Temussi F.**, 2001. Phytotoxicity of low-molecular weight phenols from olive mill waste waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67, 352-359.

- Della Monica M., Agostizno A., Ceglie A.,** 1980. An electrochemical sewage treatment process. *J appl Electrochem.* 10, 527-533.
- Dengis P.,** 1996. Méthodologie appliquée de prélèvements dirigés en vue de l'identification et l'évaluation des sites pollués et des sites à risques. Séminaire échantillonnage et environnement, FUL, 26 et 27 février, Arlon, Belgique, compte rendu, pp. 113-121.
- Dentel S.K., Jamrah A.I., Sparks D.L.,** 1998. Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays. *Water Research.* 32(12),3689-3697.
- Dias A.A., Bezerra R.M., Nazaré Pereira A.,** 2004. Activity and elution profile of laccase during biological decolourization and dephenolization of olive mill wastewater. *Bioresource Technology.* 92, 7-13.
- Di Gioia D., Bertin L., Fava F., Marchetti L.,** 2001. Biodegradation of hydroxylated and metoxylated benzoic, phenylacetic and pnenylpropenoic acids present in olive mill wastewaters by two bacterial strains. *Res. Microbiol.* 152, 83-93.
- Drouiche M., Le Mingnot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A., Mameri N.,** 2004. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H₂O₂ techniques. *Desalination.* 169, 81-88.
- Drouin S.,** 2007. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière organique pétrologène. Thèse de doctorat, Université d'Orleans, France, 216p.
- Dursun A.Y., Kalayci C.S.,** 2005. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. *Journal of Hazardous Materials.* 123, 151-157.
- Ehaliotis C., Papadopoulou K., Kotsou M., Mari I., Balis C.,** 1999. Adaptation and population dynamics of *Azotobacter vinelandii* during aerobic biological treatmentof olive-mill wastewater. *FEMS Microbiology Ecology.* 30, 301-311.
- El-Abbassi A., Kiai H., Hafidi A.,** 2012. Phenolic profile and antioxidant activities of olive mill wastewater. *Food Chemistry.* 132, 406-412.
- El Bakouri H.,** 2006. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat, université Abdelmalek Essaâdi, Maroc, 200p.
- El Hadrami A., Belaqziz M., El Hassni M., Hanifi S., Abbad A., Capasso R., Gianfreda L., El Hadrami I.,** 2004. Physico-chemical characterization and effects of olive oil mill wastewaters fertirrigation on the growth of some Mediterranean crops. *Journal of Agronomy.* 3(4), 247-254.
- Ely A.,** 2010. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans les alginates: application au traitement des eaux. Thèse de doctorat, Université de Limoge, France, 156.
- Eslinger E., Pevear D.,** 1988. Clay minerals for petroleum geologists and engineers. SEPM short course. 22, Soc Econ Paleonto Mineral, 420pp.
- Ettayebi K., Errachidi F., Jamai L., Tahri-Jouti M.A., Sendide K., Ettayebi M.,** 2003. Biodegradation of polyphenols with immobilized *Candida tropicalis* under metabolic induction. *FEMS Microbiology letters.* 223, 215-219.

- Evagelia T., Harris N.L., Konstantinos B.P.**, 2006. Olive mill wastewater treatment. In:V. Oreopoulou (Ed.), Utilization of By-Products and Treatment of waste in the Food Industry. Springer, New York, Ny. pp. 133-154.
- Fadil K., Chahlaoui A., Ouahbi A., Zaid A., Borja R.**, 2003. Aerobic biodegradation and detoxification of wastewater from the olive oil industry. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 51, 37-41.
- Fenice M., Sermanni G.G., Federici F., D'Annibale A.**, 2003. Submerged and solid-state production of laccase and Mn-peroxidase by *Panus tigrinus* on olive mill wastewater-based media. *Journal of Biotechnology*. 100, 77-85.
- Fernandez Diaz M.J.**, 1983. Olives. In Rehm H J, Reed G (eds). *Biotechnology vol. 5*. Verlag Chemie, Weinheim. 379-397.
- Fezzani B., Ben Cheikh R.**, 2008. Optimisation of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewaters with olive mill solid waste in a batch digester. *Desalination*. 228, 159-167.
- Fiestas Ros De Ursinos J., A., Borja R.**, 1992. Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*. 2, 101-106.
- Fiestas Ros De Ursinos J.A.**, 1981. Differentes utilisations des margines. In *Porc. Séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier*. FAO. Tunisie. Décembre.
- Fiorentino A., Gentili A., Isidori M.**, 2003. Environmental effects caused by olive mill wastewaters, toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components. *J Agricult Food Chem*. 51, 1005-1009.
- Fki I., Allouche N., Sayadi S.**, 2005. The use of polyphenolic extract purified by hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenyl acetic acid from olive mill wastewater for the stabilisation of refined oils: a potential alternative to synthetic antioxidants. *Food Chemistry*. 93, 197-204.
- Fki I., Bouaziz M., Sahnoun Z., Sayadi S.**, 2005. Hypocholesterolemic effects of phenolic rich extracts of Chemali olive cultivar in rats fed a cholesterol rich diet. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 13, 5362-5370.
- Flouri F., Chatjipavlidis I., Balis C., Servis D., Tjerakis C.**, 1990. Effect of olive oil wastes in soil fertility. *Tratamiento de Alpechines*. Cordoba.
- Francesco G.L.**, 1993. Evaluations économiques sur l'innovation technologique. Les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie. *Olivae*. 43, 15-20.
- García García I., Jiménez Peña P. R., Bonilla Venceslada J. L., Martín Martín A., Martín Santos M. A. and Ramos Gómez E.**, 2000. Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Proc. Biochem.*, 35, 751- 758.
- García García P., Fernández G., Chakman A., Lemonier J. P., Overend R.P., Chornet E.**, 1989. Purification of polyphenolic-rich wastewaters: application of the wet oxidation to the aqueous effluents from the olive industries. *Grasas y aceites*, 40, 291-295.

- Garrido Hoyos S.E., Martinez Nieto L., Camacho Rubio F., Ramos Cormenzana A., 2002.** Kinetics of aerobic treatment of olive-mill wastewater (OMW) with *Aspergillus terreus*. *Process Biochemistry*. 37, 1169-1176.
- Gavin P., Chevrier V., 2010.** Thermal alternation of nontronite and montmorillonite: Implications for the martian surface. *Icarus*. 208(2), 721-734.
- Geng X., Ren P., Pi G., Shi R., Yuan Z., Wang C., 2009.** High selective purification of flavonoids from natural plants based on polymeric adsorbent with hydrogen bonding interaction. *Journal of Chromatography*. A1216, 5331-8338.
- Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D., 1960.** Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of solids. *J. Chem. Soc.* 10, 3973-3993.
- Ginos A., Manios T., Mantzavinos D., 2006.** Treatment of olive mill effluents by coagulation-flocculation-hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*. B133, 135-142.
- Gogev S., Versali M.F., Thiry E., 2003.** Les chitosanes-Nouveau adjuvants pour la vaccination par voie muqueuse chez les animaux. *Annales de Médecine Vétérinaire*. 147, 343-350.
- Gunasekaran S., Anbalagan G., 2007.** Spectroscopic characterization of natural calcite minerals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 68, 656-664.
- Hajjaji M., Kacim S., Alami A., El Bouadili A., El Mountassir M., 2001.** Chemical and mineralogical characterization of taken from the Moroccan Maesta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue. *Applied Clay Science*. 20, 1-12.
- Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeuloen T., 1966.** Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212-223.
- Halleux J.M., 1999.** Articulation entre valeur foncière et croissance spatiale de l'urbanisation: mise au point d'une méthode de collecte de données et premiers résultats. *Bulletin de la société géographique de Liège*. 36, 65-80.
- Hamdi M., 1995.** Anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochemistry*. 31, 105-110.
- Hamdi M., Ellouz R., 1991.** Optimization of *Aspergillus niger* growth on olive mill wastewaters. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 36, 285-288.
- Hamdi M., 1991.** Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille I, France, 190p.
- Hang P.T., Brindley G.W., 1970.** Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clay and Clay Minerals*. 18, 203-212.
- Harbourne J.B., 1989.** *Methods in plant biochemistry*, 1: Plant Phenolics. Academic Press, London.

- Harti S., Cifredo G., Gtica J.M., Vidal H., Chafik T.,** 2006. Physicochemical characterization and adsorptive properties of some Moroccan clay minerals extruded as lab-scal monoliths. *Applied Clay Science*. 36, 287-296.
- Hedley C.B., Saggarr S., Theng B.K.G., Whitton J.S.,** 2000. Surface area of soils of contrasting mineralogies using para-nitrophenol adsorption and its relation to air-dry moisture content of soils. *Australian Journal of Soil Research*. 38, 155-167.
- Helmy A. K., Ferreiro E.A., Bussetti S.G.,** 1999. Surface area evaluation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 210, 167-171.
- Ho Y.S., McKay G.,** 1999. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water research*. 33(2), 578-584.
- Huang J., Liu Y., Wang X.,** 2008. Selective adsorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite caly. *Journal of Hazardous Materials*. 160, 382-387.
- Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M.,** 2004. Olive oil mill waste water treatment by means of electro-coagulation. *Separation and Purification Technology*. 36, 23-31.
- Ioannidou O., Zabaniotou A.,** 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-a review. *Renewable and Sustainable Energy reviews*. 11, 1966- 2005.
- Jail A., Boukhoubza F., Nejmeddine A., Sayadi S., Hassani L.,** 2010. Co-treatment of olive mill and urban wastewaters by experimental stabilization ponds. *Journal of Hazardous Materials*. 176, 893-900.
- Jaouani A., Sayadi S., Vanthourhout M., Penninckx M.J.,** 2003. Potent Fungi for decolourization of olive mill wastewaters. *Enzyme and Microbial Technology*. 33, 802-809.
- Jenkins R., Snyder R.L.,** 1996. Introduction to X-ray powder diffraction. *Chemical Analysis A*. 138.
- Jones D.A., Lelyveld T.P., Mavrofidis S.D., Kingman S.W., Miles N.J.,** 2002. Microwave heating applications in environmental engineering-a review. *Resource conservation and recycling*. 34, 75-90.
- Juarez B., Martinez-Toledo M.V., Gonzalez-Lopez J.,** 2005. Growth of *Azotobacter Chroococcum* in chemically defined media containing p-hydroxybenzoic acid and protocatechuic acid. *Chemosphere*. 59, 1361-1365.
- Kachouri S., Halaouli S., Lomascolo A., Asther M., Hamdi M.,** 2005. Decolourization of black oxidized olive mill wastewater by a new tannase-producing *Aspergillus flavus* strain isolated from soil. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. 21, 1465-1470.
- Kallel M., Belaid C., Boussahel R., Ksibi M., Montiel A., Elleuch B.,** 2009a. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*. 163, 550-554.
- Kallel M., Belaid C., Mechichi T., Ksibi M., Elleuch B.,** 2009b. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Chemical Engineering journal*. 150, 391-395.

- Kavvadias V., Doula M.K., Komnitsas K., Liakopoulou N.,** 2010. Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: effects on soil properties. *Journal of Hazardous Materials*. 182, 144-155.
- Kennedy J. F., Kosseva M. R., Niaounakis M. and Halvadakis C.P.,** 2007. *Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey* (second ed.) , Waste Management vol. 5, Elsevier, Amsterdam (2006) ISBN 0-08-044851-8 xvi + 498 pp.
- Khalfaoui M., Knani S., Hachicha M. A., Ben Lamine A.,** 2003. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment . *Journal of Colloid and Interface Science*. 163, 350-356.
- Khoufi S., Aloui F., Sayadi S.,** 2008. Extraction of antioxidants from olive mill wastewater and electro-coagulation of exhausted fraction to reduce its toxicity on anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*. 151, 531-539.
- Khoufi S., Feki F., Sayadi S.,** 2007. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 142, 58-67.
- Komolis D. P., Karatzas E., Halvadakis C. P.,** 2005. The effect of olive mill waste water on seed germination after various pretreatment techniques. *Journal of Environmental Management*. 74, 339-348.
- Kozaki T., Sato Y., Nakajima M., Kato H., Sato S., Ohashi H.,** 1999. Effect of particle size on the diffusion behaviour of some radionuclides in compacted bentonite. *Journal of Nuclear Materials*. 270, 265-272.
- Lagaly G.,** 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*. 22, 43-51.
- Lanciotti R., Gianotti A., Baldi D., Angrisani R., Suzzi G., Mastrocola D., Guerzoni M.E.,** 2005. Use of *Yarrowia lipolytica* strains for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*. 96, 317-322.
- Lepage C.,** 1999. *Bien gérer l'environnement. Une chance pour l'entreprise*. Paris, Le Moniteur, 474p.
- Legodi M.A., De Waal D., Potgieter J.H., Potgieter S.S.,** 2001. Technical note rapid determination of CaCO₃ in mixtures utilizing FT-IR Spectroscopy. *Minerals Engineering*. 14(9), 1107-1111.
- Li A., Zhang Q., Chen J., Fei Z., Long C., Li W.,** 2001. Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4. *Reactive and Functional Polymers*. 49, 225-233.
- Lin J., Zhan Y., Zhu Z., Xing Y.,** 2011. Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 193, 102-111.
- Littinga G.,** 1995. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie Van Leeuw*. 67, 3-28.

- Lutwin B., Fiestas Ros De Ursisnos J.A., Geissen K., Kachouri M., Klimm E., De Ladorde Monpezat G., Xanthaulis D.,** 1996. Les expériences méditerranéennes dans le traitement et l'élimination des eaux résiduaires des huileries d'olives. Editions (GTZ) GmbH Eschborn. République Fédérale d'Allemagne.
- Mac Atee J.L.,** 1959. Inorganic organic cation exchange on montmorillonite. *Am. Mineral.* 44, 1230-1236.
- Madéjova J.,** 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy.* 31, 1-10.
- Manios M., Kalogeraki M., Terzakis M., Mikros A., Manios V.,** 2004. Co-composting olive residuals and green waste on crete. *Biocycl Intl.* 45 (2), 67-70.
- Marsal A., Bautista E., Ribosa I., Pons R., Garcia M.T.,** 2009. Adsorption of polyphenols in wastewaters by organo-bentonites. *Applied clay science.* 44, 151-155.
- Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.,** 2006. Activated carbon. Elsevier, Oxford. UK.
- Martin A., Borja R., García I. and Fiestas J. A.,** 1991. Kinetics of methane production from olive mill wastewater. *Proc. Biochem,* 26, 101 – 107.
- Mechichi T., Sayadi S.,** 2005. Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochemistry.* 40, 139-145.
- Menendez Y.A., Arenillas A., Fidalgo b;? Fernandez Y., Zubizareta L., Calvo E.G., Bermudez J.M.,** 2010. Microwave heating processes involving carbon materials, *Fuel Processing Technology.* 91, 1-8.
- Mering J.,** 1946. On the hydration of montmorillonite. *Transactions of the Faraday Society.* 42B, 205-219.
- Meunier A.,** 2006. *Clays.* Springer, Berlin, 476p.
- Mezni M., Hamzaoui A., Hamdi N., Srasra E.,** 2011. Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. *Applied clay science.* 52, 209-218.
- Miranda M. A., Galindo F., Amat A. M., Arques A.,** 2001. Pyrylium salt-photosensitised degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light. Part II. Benzoic acid derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental.* 30, 437-444.
- Mockovciakova A., Orolinova Z., Skvarla J.,** 2010. Enhancement of the bentonite sorption properties. *Journal of Hazardous Materials.* 180, 274-281.
- Mohanty K., Jha M., Meikap B.C., Biswas M.N.,** 2005. Preparation and characterization of activated carbon from *Terminalia arguna* nut with Zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry research.* 44, 4128-4138.
- Monteagudo J.M., Carmona M., Duran A.,** 2005. Photo-Fenton-Assisted ozonation of p-Coumaric acid in aqueous solution. *Chemosphere.* 60, 1103-1110.

- Monteagudo J.M., Duran A., Aguirre M., San Martin I.,** 2011. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials.* 185, 131-139.
- Moraetis D., Stamati F.E., Nikolaidis N.P., Kalogeraki N.,** 2011. Olive mill waste water irrigation of maize: impact on soil and groundwater. *Agricultural water Management.* 98, 1125-1132.
- Mousavi S.M., Alemzadeh I., Vossoughi M.,** 2006. Use of modified bentonite for phenolic adsorption in treatment of olive oil mill wastewater. *Iranian Journal of Science and Technology, Transaction B, Engineering.* 30(B5), 613-619.
- Mudog H.L., Yucel H., Kincal N.S.,** 2008. Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. *Bioresource Technology.* 99, 3528-3533.
- Murray H.,** 2006. Chapter 2 structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. *Developments in clay science.* 2, 7-31.
- Murray H.,** 2006. Chapter 6 Applied clay Mineralogy-occurrences, preprocessing and application of kaolins, bentonites, palygroskyte-sepiolite, and common clays. *Developments in Clay Science.* 2, 111-130.
- Nabais J.M.V., Gomes J.A., Suhas, Carrolt P.J.M., Laginhas C. Roman S.,** 2009. Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic presursors : influence of surface properties. *Journal of Hazardous Materials.* 167, 904-910.
- Nefzaoui A.,** 1987. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. *Olivae,* 19, 17-21.
- Nefzaoui A.,** 1991. Valorisation des sous-produits de l'olivier. *CIHEAM-Options Méditerranéennes.* 16, 101-108.
- Niaounakis M. et Halvadakis C.P.,**2004. Olive mill waste management literature review and patent survey. *Typoshito-George Dardamos Publication, ATHENS,* ISBN 960-402-123-0.
- Obied H.K., Bedgood D.R.JR., Prenzler P.D., Robards K.,** 2007. Bioscreening of Australian olive mill waste extracts: Biophenol content, antioxidant, antimicrobial and molluscicidal activities. *Food and Chemical Toxicology.* 45, 1238-1248.
- Obeid H.K., Prenzler P.D., Robards K.,** 2008. Potent antioxidant biophenols from olive mill waste. *Food Chemistry.* 111, 172-178.
- Paluskiewicz C., Holtzer M., Dabrowski A.,** 2008. FTIR analysis of Bentonite in moulding sands. *Journal of molecular structure.* 880(1-3), 109-114.
- Paraskeva P., Kalderis D., Dianadopoulos E.,** 2008. Production of activated carbon from agricultural by products. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 83, 581-592.
- Paredes C., Cegarra J., Roig A.,** 2005. Influence of olive mill wastewater in composting and impact of the compost on a swiss chard crop and soil properties. *Environment International.* 31, 305-312.

- Paredes C., Cegarra J., Roig A., Sanchez-Mondero M. A., Bernal M.P.,** 1999. Characterization of olive mill wastewater (Alpechin) and its sludge for agricultural purposes. *Bioresource Technology*. 67, 111-115.
- Paredes M.J., Moreno E., Ramos-Comenzana A., et Martinez J.,** 1987. Characteristics of soil after pollution with wastewaters from olive oil extraction plants. *Chemosphere*, 16 (7), 1557-1564.
- Parfitt R.L., Whitton J.S., Theng B.K.G,** 2001. Surface reactivity of a horizons towards polar compounds estimated from water adsorption and water content. *Australian Journal of Soil Research*. 39, 1105-1110.
- Parida K.M., Pradhan A.C.,** 2010. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by adsorption onto manganese nodule leached residue. *Journal of Hazardous Materials*. 173, 758-764.
- Peredes M. J., Monteoliva-Sanchez M., Moreno E., Perez J., Ramos-Cormenzana A., Martinez J.,** 1987. Effect of wastewaters from olive oil extraction plants on the bacterial population of soil. *Chemosphere*. 15, 659-664.
- Perez J. D., Esteban E., Gomez M., Gallardo-Lara F.,** 1986. Effects of waste water from olive processing on seed germination and early plant growth of different vegetable species. *J. environ. Sci; Health*. B21-4, 349-357.
- Petalas A.V., Elia E., Stasinakis A.S., Halvadakis C.P.,** 2007. Use of a low cost agricultural by product for the adsorption of total phenols contained in olive mill wastewater. *Proceeding of the 10th international conference on environmental science and technology*. Kos Island, Greece.
- Piotrowska A., Rao M.A., Scotti R., Gianfreda L.,** 2011. Changes in soil chemical and biochemical properties following amendment with crude and dephenolized olive mill waste water (OMW). *Geoderma*. 161, 8-17.
- Pozo C., Martinez-Toledo M.V., Rodelas B., Gonzalez-Lopez J.,** 2002. Effects of culture conditions on the production of polyhydroxyalkanoate by *Azotobacter chroococum* H23 in media containing a high concentration of alpechin (wastewaters from olive mills) as primary carbon source. *Journal of Biotechnology*. 97, 125-131.
- Ramos-Comenzana A., Monteolica-Sanchez M. and Lopez M.J.,** 1995. Bioremediation of Alpechin. *J. Biodeter. Biodegr.*, 35, 249-268.
- Rana G., Rinaldi M., et Introna M.,** 2003. Volatilisation of substances after spreading olive oil waste water on the soil in a mediterranean environment. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 96, 49-58.
- Ranalli A.,** 1991a. The effluent from olive mills : proposals for re-use and purification with reference ti Italian legislation. *Olivae*. 37, 30-39.
- Rinaldi M., Rana G., Introna M.,** 2003. Olive mill wastewater spreading in southern Italy : effects on a durum wheat crop. *Field Crops Research*. 84, 319-326.
- Rizzo L., Lofrano G., Grassi M., Belgiorno V.,** 2008. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*. 63, 648-653.

- Robles A., Lucas R., De Cienfuegos G.A., Galvez A., 2000.** Biomass production and detoxification of wastewaters from the olive oil industry by strains of *Penicilium* isolated from waste waters disposal ponds. *Bioresource Technology*. 74(3), 217-221.
- Rodier J., Beuffe H., Bournaud M., Broutin J.P., Geoffray Ch., Kavacsik G., Laporte J., Pattee E., Plissier M., Rodi L., Vial J., 1984.** L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Bordas (7^{ème} édition), Paris, 989 p.
- Roig A., Cayuela M.L., Sanchez-Monedro M.A., 2006.** An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Wastes management*, 26 (9), 960-969.
- Ryan D., Antolovich M., Prenzler P., Robards K., Lavee S., 2002.** Biotransformations of phenolic compounds in *olea europaean L.* *Sientia Horticulturae*. 92, 147-176.
- Sabbah I., Marsook T., Basheer S., 2004.** The effect of pre-treatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. *Process Biochemistry*. 39, 1947-1951.
- Salvemini F., 1985.** Composizione chimica e valutazione biologico di un mangime ottenuto essicando tercemente le acque di vegetazione delle olive. *Riv Delle Sostanze grasse*. 112, 559-564.
- Samuel S.M., Thirunavukkarasu M., Penumathsa S.V., Paul D., Maulik N.J., 2008.** AKt/FOXO3a/SIRT 1-mediated cardioprotection by tyrosol against ischemic stress in rat in vivo model of myocardial infraction : switching gears toward survival and longevity. *Journal of agricultural and Food Chemistry*. 56, 9692-9698.
- Sarik R., Kalogerakis N., Mantzavinos D., 2005.** Treatment of olive mill effluents Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes. *Environment International*. 31, 297-304.
- Sayadi S., Allouche N., Jaoua M., Aloui F., 2000.** Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment. *Process Biochemistry*, 35, 725-735.
- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F., Zahraa O., 1996.** Cinétique et catalyse. 1^{ère} édition, Tec et doc, Paris.
- Shen Y.H., 2002.** Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite. *Waterresearch*. 36, 1107-1114.
- Shopova N., Minkova V., Markova K., 1997.** Evaluation of the thermochemical changes in agricultural by-products and in the carbon adsorbents obtained from them. *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*. 48, 309-320.
- Sierra J., Marti E., Montserrat G., Cruanas G., Garau M.A., 2001.** Characterization and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal. *The science of the total environment*. 279, 207-214.
- Sinha Ray S., 2006.** Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites. *Ind. Eng. Chem*. 34, 811-842.
- Soto M.L., Moure A., Dominguez H., Parajo J.C., 2011.** Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption : A Review. *Journal of Food Engineering*. 105, 1-27.

- Talidi A.**, 2006. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat, université Mohammed V-AGDAL, Rabat, 160 p.
- Tertre E.**, 2005. Adsorption de Cs^+ , Ni^{2+} et des Lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : Etude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, université Toulouse III-Paul Sabatier, France, 259 p.
- Theng B.K.G.**, 1995. On measuring the specific surface area of clays and soils by adsorption of para-nitrophenol: use and limitations. In: **Churchman, G.I., Fitzpatrick R.W., Eggleton R.A.** (Eds), clays: controlling the environment. Proceeding of the 10th International clay conference, Adelaide, Australia, 1993. CSIRO Publishing, Melbourne, 304-310.
- Thorez J.**, 2003. L'argile, minéral pluriel. Bulletin de la société royale des sciences de Liège. 72 (1), 19-70.
- Torrecilla J.S., Mena M.L., Yenez-Sedeno P., Garcia J.**, 2007. Application of artificial neural network to the determination of phenolic compounds in olive mill wastewater. Journal of Food Engineering. 81, 544-552.
- Toscano G., Maremonti M., Greco G.**, 1997. Enzymatic treatment of olive mill wastewaters. International Symposium Environmental Biotechnology, du 23 au 31 Avril, Oostende, Part II, pp. 315 – 317.
- Tseng R.L., Tseng S.K.**, 2006. Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid phase adsorption. Journal of Hazardous Materials. 136, 671-680.
- Tsioulpas A., Dimou D., Iconomou D., Aggelis G.**, 2002. Phenolic removal in olive mill wastewater by strains of *Pleurotus spp.* In respect to their phenol oxidase (laccase) activity. Bioresource Technology. 84, 251-257.
- Tuck K.L., Hayball P.J.**, 2002. Major phenolic compounds in olive oil:metabolism and health effects. Journal of Nutritional Biochemistry. 13, 636-644.
- Turano E., Curcio S., De Paola M.G., Calabro V., Iorio G.**, 2002. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill waste water. Journal of Membrane Science. 209, 519-531.
- Ugurlu M., Hazirbulan S.**, 2007. Removal of some organic compounds from pretreated olive mill wastewater by sepiolite. Fresenius Environmental Bulletin. 16, 887-895.
- Vásquez Roncero A., Graciani Constante E., Maestro Durán R.**, 1974. Phenolic compounds in olive fruits : polyphenols in pulp. Grasas y aceites, 25, 269 – 279.
- Vermerris W., Nicholson R.**, 2006. Families of phenolic compounds and means of classification. In: Phenolic Compound Biochemistry. Springer, Netherlands.
- Walker D.J., Pilar Bernal M.**, 2008. The effects of olive mill waste compost and poultry manure on the availability and plant uptake of nutrients in a highly saline soil. Bioresource Technology. 99, 396-403.

- Wang J., Zheng S., Liu J., Xu Z.,** 2010. Tannic acid adsorption on amino-functionalized magnetic mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*. 165, 10-16.
- Wang S., Peng Y.,** 2009. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 156, 11-24.
- Wang J., Qian Y., Nigel H., Stentiford E.,** 2000. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*. 75, 157-161.
- Yaakoubi A., Chahlaoui A., Rahmani M., Elyachioui M., Oulhote Y.,** 2009. Effet de l'épandage des margines sur la microflore du sol. *Agrosolutions*. 20 (1), 35-43.
- Yin C.Y., Aroua M.K., Daud W.M.A.W.,** 2007. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and purification technology*. 52, 403-415.
- Yuan P., Bergaya F.A., Tao O., Fan M., Liu Z., Zhu J., He H., Chen T.,** 2008. A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid Interface Science*. 324, 142-149.
- Yuen F.K., Hameed B.H.,** 2009. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Advances in Colloid and Interface Science*. 149, 19-27.
- Yukselen Y., Abidin K.,** 2008. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*. 102, 38-45.
- Yun H.S.,** 2002. Estimation of surface area of montmorillonite by ethylene oxide chain adsorption. *Chemosphere* 48, 1075-1079.
- Yun-Hwei S.,** 2001. Preparations of organobentonite using non-ionic surfactants. *Chemosphere*. 44(5), 989-995.
- Zabkova M., Otero M., Minceva M., Zabka M., Rodriguez A.E.,** 2006. Separation of synthetic Vanillin at different pH onto polymeric adsorbent sephabeads SP206. *Chemical Engineering Process: Process Intensification*. 45, 598-607.
- Zenjari B., Najmeddine A.,** 2001. Impact of spreading olive mill wastewater on soil characteristics: laboratory experiments. *Agronomie*. 21, 749-755.
- Zhang W., Du Q., Pan B., Lu L., Hong C., Jiang Z., Kong D.,** 2009. Adsorption equilibrium and heat of phenol onto aminated polymeric resins from aqueous solution. *Colloids surface A*. 346, 34-38.

Annexe I

Grille simplifiée pour l'évaluation de la qualité globale des eaux de surface

Eau de rivière

Qualité	O ₂ dissous mg/l	DBO5 mg O ₂ /l	DCO mg O ₂ /l	NH ₄ mg NH ₄ /l	Pt mg P/l	CF par 100 ml
Excellente	>7	<3	<20	≤0,1	≤0,1	≤20
Bonne	7-5	3-5	20-25	0,1-0,5	0,1-0,3	20-2.000
Moyenne	5-3	5-10	25-40	0,5-2	0,3-0,5	2.000-20.000
Mauvaise	3-1	10-25	40-80	2-8	0,5-3	>20.000
Très mauvaise	<1	>25	>80	>8	>3	-

Annexe II

Formulaire d'audit

Nom auditeur :

Date :/....../2006

1- Identification et localisation du site :

Province :

Cercle :

Commune :

Douar :

Type d'unité :

Nombre de dispositifs :

Dénomination	Nom propriétaire	CIN	Adresse	Téléphone	Personne enquêtée

Coordonnées Lambert :

X_usine	Y_usine	Altitude usine	Longitude usine	Longitude négative usine

2- Description du site

Structure de l'ouvrage :

Nature du sol :

Source d'eau utilisée:

Energie utilisée :

Bilan de matière :

Capacité de l'unité t/j	Tonnage maximum olive t/j	Tonnage minimum olive t/j	Tonnage max eau t/j	Tonnage min eau t/j	Sel ajouté kg/q

Source d'approvisionnement en eau :

Source eau	Si un puit indiquer la profondeur (m)

Organisation :

Nombre d'ouvriers permanents	Nombre d'heures de travail/j	Durée de la campagne

Point de rejet :

Nature du point de rejet	X point de rejet	Y point de rejet	Altitude point de rejet	Longitude point de rejet

3- Nature du milieu récepteur :

Oued :

Sol :

Châaba/ khandaq :

Bassin d'accumulation :

Directement dans le barrage Oued Elmakhazine :

4- Type d'accès à l'unité :

Goudron :

Piste carrossable :

Piste non carrossable :

Autre :

5- Description de l'environnement du site

Activité secondaire :

Date de réalisation :

6- Remarques

N° photo :

7- Personnes rencontrées

Kaid / Cheikh / Mkaddam

Annexe III

1- Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

Définition

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène consommée par les matières existant dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies.

Principe

Consiste à oxyder la matière organique ou minérale contenue dans l'eau par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure.

Réactifs

- Eau distillée fraîchement préparée.
- Sulfate de mercure cristallisé.
- Solution sulfurique de sulfate d'argent 6.6 g/l.
- Solution de sulfate de fer et d'ammonium 0.25 N (le titre de cette solution doit être vérifié tous les jours).
- Solution de dichromate de potassium 0.25 N.
- Solution de ferroïne.

Mode opératoire

Introduire 10 ml d'échantillon à analyser ou la même quantité de dilution, dans un ballon. Ajouter 0.2 g de sulfate de mercure cristallisé et 1 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Bien dissoudre, chauffer si nécessaire. Ajouter 5 ml de solution de dichromate de potassium 0.25 N puis 14 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter à ébullition pendant 2 heures sous réfrigérant à reflux adapté au ballon. Laisser refroidir. Diluer à 70 ml avec de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne. Déterminer la quantité nécessaire de solution de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage au rouge violacé. Procéder aux mêmes opérations sur 10 ml d'eau distillée.

Expression des résultats

La demande chimique en oxygène exprimée en mg/l est :

$$DCO = 8000(V_0 - V_1) T / V$$

V₀ : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml).

V₁ : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml).

T : titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium.

V : volume de la prise d'essai.

2- dosage de l'azote kjeldhal

Principe :

La détermination de l'azote kjeldhal est réalisée par une digestion à chaud de l'échantillon en présence d'acide sulfurique concentré et de catalyseur de Sélénium. Cette étape permet la

minéralisation de l'azote totale sous forme de sulfate d'ammonium ; par la suite, le milieu est rendu alcalin (NaOH 15N) afin de libérer l'ammoniac. Ce dernier est entraîné par la vapeur vers un solution de Borate (2%) où il sera fixé et titré par une solution d'acide (H₂SO₄ 0,02N).

Mode opératoire :

Dans un matras de Kjeldhal on met :

- 1g de catalyseur
- 10ml de l'échantillon préalablement dilué
- 5ml d'H₂SO₄ concentré

Placer les matras dans la rampe de chauffage placée sous la haute et chauffer avec une intensité moyenne jusqu'à ce que le contenu devienne clair.

Laisser refroidir jusqu'à température ambiante, ajouter 30ml d'eau distillée et laisser refroidir de nouveau.

Préparer l'acide borique pour recueillir l'ammoniaque dans un erlen de 125ml, ajouter 5ml d'acide borique 2%, 50ml d'eau distillée et 5 à 6 gouttes de l'indicateur de Tashiro. Placer ces erlens sous les réfrigérants de la rampe de distillation, s'assurer que l'extrémité des réfrigérants plonge dans la solution, ajouter 5 à 6 billes de verre dans chaque matras puis verser très doucement 15ml de NaOH 15N.

Connecter les matras avec les réfrigérants le plus vite possible. Laisser distiller pendant 15min.

Titrer le contenu avec H₂SO₄ 0,02N.

Les résultats sont exprimés par la formule :

$$C = (V_0 - V_1) * 14.10^3 * N * D / V$$

Avec :

V₁ : le volume de H₂SO₄ utilisé pour doser l'échantillon

V₀ : volume de H₂SO₄ utilisé pour doser le blanc

V : volume de l'échantillon dilué (ml)

N : normalité exacte de l'acide sulfurique utilisé dans les dosages

D : taux de dilution.

3-Dosage des polyphénols totaux par réactif de Folin Denis

Principe

Les polyphénols réduisent l'acide phosphomolybdique en donnant une coloration bleue susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs

-Réactif Folin-Denis

- Tungstate de sodium (Na₂WO₄, 2H₂O) 100g
- Acide phosphomolybdique (20 Mo O₃, 2H₃PO₄, 48H₂O) 20g

- Acide phosphorique (85%) 50ml
- Eau distillée 1000ml

Dissoudre le tungstate de sodium et l'acide phosphomolybdique dans 750ml d'eau distillée, ajouter l'acide phosphorique. Porter à ébullition sous reflux pendant 2 heures.

Laisser refroidir, ajuster le volume à 1 litre.

- solution saturée de carbonate de sodium
 - carbonate de sodium (Na_2CO_3) 200g
 - eau distillée 1000ml

dissoudre la carbonate de sodium dans 500ml d'eau chaude, compléter à 1 litre pour obtenir une solution saturée.

- solution mère étalon d'acide tannique à 1g/l
 - acide caféique 1g
 - eau distillée 1000ml

- solution fille étalon à 50mg/l

Amener 50ml de solution mère à 1l.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 100ml, procéder aux dilutions suivantes :

Solution étalon de l'acide caféique à 50 mg/l (ml)	0	2	5	10	20
Eau distillée (ml)	100	100	100	100	100
Correspondance en mg d'acide caféique/l	0	1	2.2	5	10

Poursuivre comme pour le mode opératoire. Construire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire

Introduire dans une fiole conique 50ml d'eau, ajouter 2ml de réactif Folin-Denis, mélanger. Laisser en attente 5 minutes puis ajouter 10ml de solution de carbonate de sodium. Agiter vigoureusement. Attendre 10 minutes. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 729 nm. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats

Pour une prise d'essais de 50ml, la courbe donne directement la teneur en polyphénols exprimée en mg d'acide caféique/l de margines.

Annexe IV

Traitement statistique des résultats du test de germination																			
PARAMETRE	TEMPS		Témoïn	OZ12	OZ25	OZ50	OMT75	OZ100	OZ12	OZ25	OZ50	OZ75	OZ100	OMM12	OMM25	OMM50	OMM75	OMM100	
POURCENTAGE	24,00	Moyenne	3,3333	42,2222	58,8889	43,3333	40,0000	37,7778	1,1111	1,1111	,0000	,0000	,0000	1,1111	2,2222	,0000	,0000	,0000	
		Ecart-type	5,00000	28,62594	26,66667	35,70714	20,00000	15,63472	3,33333	3,33333	,00000	,00000	,00000	3,33333	6,66667	,00000	,00000	,00000	
	48,00	Moyenne	78,8889	88,8889	97,7778	91,1111	88,8889	96,6667	57,7778	52,2222	,0000	,0000	,0000	78,8889	67,7778				
		Ecart-type	13,64225	12,69296	4,40959	7,81736	9,27961	5,00000	31,92874	24,88864	,00000	,00000	,00000	15,36591	26,35231				
	72,00	Moyenne	81,1111	95,5556	97,7778	93,3333	95,5556	98,8889	85,5556	85,5556	80,0000	60,0000	,0000	96,6667	74,4444	,0000	,0000	,0000	
		Ecart-type	15,36591	7,26483	4,40959	10,00000	7,26483	3,33333	20,06932	14,24001	31,22499	24,49490	,00000	7,07107	29,20236	,00000	,00000	,00000	
	96,00	Moyenne	81,1111	95,5556	97,7778	93,3333	95,5556	98,8889	85,5556	85,5556	80,0000	60,0000	,0000	96,6667	74,4444	,0000	,0000	,0000	
		Ecart-type	15,36591	7,26483	4,40959	10,00000	7,26483	3,33333	20,06932	14,24001	31,22499	24,49490	,00000	7,07107	29,20236	,00000	,00000	,00000	
	Total	Moyenne	61,1111	80,5556	88,0556	80,2778	80,0000	83,0556	57,5000	56,1111	40,0000	30,0000	,0000	68,3333	54,7222	,0000	,0000	,0000	
		Ecart-type	36,07752	27,56234	21,62267	28,63426	26,29503	27,75602	40,52336	38,26806	45,73214	34,64102	,00000	41,02264	38,87607	,00000	,00000	,00000	
	LONGUEUR DES RACINES	48,00	Moyenne	1,3000	1,7556	1,7667	1,7444	1,7222	2,0333	1,1111	,5778	,0000	,0000	,0000	1,3444	,0000			
			Ecart-type	,22913	,42459	,48990	,46934	,54493	,39686	,18333	,16415	,00000	,00000	,00000	,28771	,00000			
72,00		Moyenne	4,9444	5,6111	5,6667	5,3333	5,6111	4,5000	2,8889	2,6667	,0000	,0000	,0000	3,3889	,0000	,0000	,0000	,0000	
		Ecart-type	,80795	1,19315	1,08972	1,00000	,82074	,61237	1,08333	,61237	,00000	,00000	,00000	1,02402	,00000	,00000	,00000	,00000	
96,00		Moyenne	6,4545	7,5545	6,6727	7,5273	6,7182	5,4182	5,5455	2,9818	,0000	,0000	,0000	4,0273	1,5455	,0000	,0000	,0000	
		Ecart-type	3,00379	1,67593	1,68706	1,92826	1,40913	,99681	2,23489	1,32198	,00000	,00000	,00000	1,97134	,53919	,00000	,00000	,00000	
Total		Moyenne	4,3862	5,1517	4,8379	5,0517	4,8241	4,0828	3,3448	2,1379	,0000	,0000	,0000	2,9966	,5862	,0000	,0000	,0000	
		Ecart-type	2,87511	2,73948	2,44940	2,76142	2,38487	1,61667	2,38785	1,37514	,00000	,00000	,00000	1,74795	,82839	,00000	,00000	,00000	
LONGUEUR CAU		48,00	Moyenne	1,5611	2,7611	3,1556	2,2333	2,0222	2,1500	1,2944	,6056	,0000	,0000	,0000	1,5333	,0000			
			Ecart-type	,62322	,73974	,48047	,88517	,79820	,46050	,42492	,43720	,00000	,00000	,00000	,38957	,00000			
		72,00	Moyenne	3,4133	3,4511	4,5111	3,4000	3,5244	3,3600	2,4911	1,7311	,0000	,0000	,0000	2,1933	,0000	,0000	,0000	,0000
			Ecart-type	1,93492	1,93375	1,91729	1,94994	1,78238	1,59707	1,21988	1,04443	,00000	,00000	,00000	1,18617	,00000	,00000	,00000	,00000
	96,00	Moyenne	6,2265	5,8294	7,0235	5,7765	6,2588	4,8382	4,3265	2,5912	,0000	,0000	,0000	2,7912	1,3353	,0000	,0000	,0000	
		Ecart-type	2,29932	2,19952	2,31125	1,95108	3,01914	1,65145	1,28235	1,09859	,00000	,00000	,00000	,93074	,89642	,00000	,00000	,00000	
	Total	Moyenne	4,0557	4,1567	5,1402	4,0165	4,2041	3,6536	2,9124	1,8237	,0000	,0000	,0000	2,2804	,4680	,0000	,0000	,0000	
		Ecart-type	2,57512	2,25018	2,39629	2,24975	2,70308	1,76222	1,60047	1,19981	,00000	,00000	,00000	1,08173	,82847	,00000	,00000	,00000	

Total	24,00	Moyenne	3,3333	42,2222	58,8889	43,3333	40,0000	37,7778	1,1111	1,1111	,0000	,0000	,0000	1,1111	2,2222	,0000	,0000	,0000
		Ecart-type	5,00000	28,62594	26,66667	35,70714	20,00000	15,63472	3,33333	3,33333	,00000	,00000	,00000	3,33333	6,66667	,00000	,00000	,00000
	48,00	Moyenne	20,8278	24,0417	26,4639	24,3306	23,6639	25,7500	15,3694	13,5028	,0000	,0000	,0000	20,8250	16,9444			
		Ecart-type	34,62016	38,45875	41,81627	39,28690	38,45377	41,59500	29,15020	25,60657	,00000	,00000	,00000	34,78478	32,32155			
	72,00	Moyenne	14,7317	16,9175	18,0000	16,5238	16,9698	17,1698	14,4143	13,8397	11,4286	8,5714	,0000	15,8603	10,6349	,0000	,0000	,0000
		Ecart-type	27,92321	32,51913	32,91338	31,86418	32,48947	33,68088	30,17145	29,96854	30,36643	22,92042	,00000	33,37048	28,27703	,00000	,00000	,00000
	96,00	Moyenne	18,7537	21,1352	22,0778	20,7259	21,2352	20,6315	18,1130	16,4981	13,3333	10,0000	,0000	18,6889	13,5630	,0000	,0000	,0000
		Ecart-type	28,86182	33,77208	34,27156	33,05915	33,75791	35,37754	31,46205	31,67798	32,44734	24,49490	,00000	35,32862	29,74191	,00000	,00000	,00000
	Total	Moyenne	16,7938	21,3123	23,5117	21,1488	21,1586	21,3753	15,1204	13,9438	8,8889	6,6667	,0000	17,0870	12,5457	,0000	,0000	,0000
		Ecart-type	29,20608	34,33113	36,10777	34,46544	33,92763	35,54641	29,59514	28,82250	27,07248	20,43016	,00000	33,49832	28,99116	,00000	,00000	,00000