

Revue des sciences de l'eau

Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium.

Mounia Achak, Naaila Ouazzani, Abdelghani Yaacoubi et Laila Mandi

Volume 21, numéro 1, 2008

URI : id.erudit.org/iderudit/017930ar

DOI : [10.7202/017930ar](https://doi.org/10.7202/017930ar)

[Aller au sommaire du numéro](#)

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement
(INRS-ETE)

ISSN 0992-7158 (imprimé)
1718-8598 (numérique)

[Découvrir la revue](#)

Citer cet article

Achak, M., Ouazzani, N., Yaacoubi, A. & Mandi, L. (2008).
Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et
essais de leur traitement par coagulation-floculation par la
chaux et le sulfate d'aluminium.. *Revue des sciences de l'eau*, 21
(1), 53–67. doi:10.7202/017930ar

Résumé de l'article

L'objectif de ce travail est de réaliser une caractérisation complète des margines brutes et décantées et d'étudier la diminution de la charge organique et des polyphénols en utilisant les techniques de coagulation-floculation. Les essais de coagulation ont été réalisés à l'aide d'un banc de jar-test, constitué d'une série de six béchers. La série comporte une suspension témoin sans addition de coagulant ainsi que la même suspension soumise à des doses croissantes du coagulant (la chaux seule, le sulfate d'aluminium seul et la chaux combinée avec le sulfate d'aluminium). Les tests de coagulation-floculation montrent que l'application de sulfate d'aluminium à une dose de 1,5 g/L et à un pH entre 6,31-7,08 permet d'éliminer 40 % de la DCO, 27 % des MES et 41 % des polyphénols, tandis que l'application de la chaux à une dose de 20 g/L permet d'éliminer 43 %, 75 % et 50 % de la DCO, des polyphénols et des MES respectivement. La combinaison d'une dose de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et de 20 g/L de chaux permet de réduire 70,5 % des MES, 38 % de la DCO, 54 % des polyphénols et 61 % de la coloration. Il ressort de l'ensemble des résultats que le meilleur traitement par coagulation-floculation est obtenu par l'application de la chaux seule à une dose de 20 g/L et par la combinaison de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et de 20 g/L de chaux.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 2008
Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter en ligne. [<https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>]

Érudit

Cet article est diffusé et préservé par Érudit.

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. www.erudit.org



CARACTÉRISATION DES MARGINES ISSUES D'UNE HUILERIE MODERNE ET ESSAIS DE LEUR TRAITEMENT PAR COAGULATION-FLOCCULATION PAR LA CHAUX ET LE SULFATE D'ALUMINIUM.

Modern olive mill effluent characterization and their treatment by coagulation-flocculation using lime and aluminium sulphate.

Mounia ACHAK¹, Naaila OUAZZANI^{1*}, Abdelghani YAACOUBI², Laila MANDI¹

¹ Laboratoire d'Hydrobiologie, d'Écotoxicologie et d'Assainissement, Département de Biologie,
Faculté des Sciences Semlalia, BP 2390, Marrakech, Maroc.

² Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Unité d'Analyse et de Contrôle Qualité,
Département de Chimie, Faculté des Sciences Semlalia, BP 2390, Marrakech, Maroc.

* Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Département de Biologie,
Boulevard du Prince Moulay-Abdelah, BP 2890, Marrakech, Maroc.

Reçu le 4 janvier 2007, accepté le 6 août 2007

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est de réaliser une caractérisation complète des margines brutes et décantées et d'étudier la diminution de la charge organique et des polyphénols en utilisant les techniques de coagulation-flocculation.

Les essais de coagulation ont été réalisés à l'aide d'un banc de jar-test, constitué d'une série de six béchers. La série comporte une suspension témoin sans addition de coagulant ainsi que la même suspension soumise à des doses croissantes du coagulant (la chaux seule, le sulfate d'aluminium seul et la chaux combinée avec le sulfate d'aluminium).

Les tests de coagulation-flocculation montrent que l'application de sulfate d'aluminium à une dose de 1,5 g/L et à un pH entre 6,31-7,08 permet d'éliminer 40 % de la DCO, 27 % des MES et 41 % des polyphénols, tandis que l'application de la chaux à une dose de 20 g/L permet d'éliminer 43 %, 75 % et 50 % de la DCO, des polyphénols et des MES respectivement. La combinaison d'une dose de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et de 20 g/L de chaux permet de réduire 70,5 % des MES, 38 % de la DCO, 54 % des polyphénols et 61 % de la coloration.

Il ressort de l'ensemble des résultats que le meilleur traitement par coagulation-flocculation est obtenu par l'application de la chaux seule à une dose de 20 g/L et par la

combinaison de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et de 20 g/L de chaux.

Mots clés : margines, polyphénols, charge organique, sulfate d'aluminium, chaux.

ABSTRACT

Olive mill wastewaters (OMW) are a significant source of environmental pollution, especially in important olive oil producing countries such as Spain, Italy, Greece, Tunisia, Morocco, Turkey, Lebanon, Syria and Portugal. When discharged into the environment, olive mill wastewaters create serious environmental problems, such as colouring of natural waters, alteration of soil quality, phytotoxicity and nuisance odours.

Several methods have been reported for the removal of pollutants from these effluents. These technologies can be divided into three categories: biological, chemical and physical. Physical-chemical treatment is well known and has yielded promising results. Several authors have tested coagulation-flocculation techniques using different coagulants, such as aluminium sulphate, ferric chloride, ferric sulphate and lime, but there are few studies that have investigated the combined effect of a mixture of coagulants.

The objectives of this work were to carry out a complete characterization of the raw and decanted olive mill wastewater, resulting from a modern unit located in the Marrakesh region, and to study the reduction in organic load and phenol content achievable by coagulation-flocculation using two different coagulants (lime, aluminium sulphate) and their combination. The quantity of sludge produced by the different coagulants was also determined.

Coagulation tests were realized using jar test equipment in a series of six flasks. One flask corresponded to a control suspension without adding any coagulant. The other suspensions were treated with increasing coagulant concentrations of lime or aluminium sulphate, used separately (concentrations varying from 0 to 30 g/L and from 0 to 3 g/L, respectively) or in mixture. All solutions were stirred first for 3 min at 130 rpm, and then after the coagulant addition for 20 min at 30 rpm, followed by 1 h settling. Solution pH was adjusted to the desired value with sulphuric acid (4 N) or NaOH (5 N) before the coagulant was added. The supernatant was separated from the precipitate for analysis and the sludge was determined gravimetrically after drying at 100°C for 4h.

Raw olive mill wastewaters are acidic (pH 4.55) and due to this low pH value biological treatment of OMW is limited. OMW are also highly saline (electric conductivity 8.4 mS/cm), due to the salting practiced to preserve olives during trituration. These effluents contain also high loads of Chemical Oxygen Demand (COD of 72 g/L) and toxic polyphenols (1.4 g/L). Comparison of the characteristics of the raw and decanted olive mill wastewater showed that decantation for 3 months did not seem to affect the physical-chemical characteristics of the studies olive mill effluent, except for the concentration of the total suspended solids (TSS), which passed from 57 to 32 g/L.

Coagulation-flocculation tests showed that the application of aluminium sulphate without correction of the pH caused a small decrease of the pH from 4.67 to 4.54. The optimal elimination of the polyphenols (23%), TSS (24%) and colour (15%) was obtained with an amount of 1.5 g/L, whereas the optimum for elimination of COD (50%) was obtained with an amount of 1.8 g/L. These abatements demonstrate that the studied pH range did not allow very important elimination of the polluting loads, in particular for polyphenols. Adjust of the pH to 6.31-7.08 led to a slight improvement in the percentage of reduction of TSS (27%) and COD (40%), and the abatement of polyphenols passed from 23% to 41%. This application of aluminium sulphate alone generated only a small quantity of sludge, corresponding to the low degree of TSS removal. Lime application involved an increase in pH up to an addition of 15 g/L, after which the pH stabilized around 12. A lime application of 20 g/L resulted in the reduction of COD (43%), TSS (50%) and an important elimination of polyphenols (75%); sludge produced sludge after coagulation was significant (35 g/L).

The successive addition of lime to 1.5 g/L of aluminium sulphate raised the pH, starting from an amount of 10 g/L, and induced a removal of TSS (71%), COD (38%), polyphenols (54%) and colour (61%) at a dose of 20 g/L of lime. The successive addition of aluminium sulphate to 15 g/L of lime involved only a slight variation of the pH and allowed the elimination of TSS (48%), COD (36%), polyphenols (35%) and colour (70%) at a dose of 3 g/L of aluminium sulphate. Comparison between the two coagulant combinations indicated that the best TSS removal was obtained for an amount of 1.5 g/L of aluminium sulphate and 20 g/L of lime, but with a production of 40 g/L of sludge. In the case of the elimination of colour, the best combination was obtained for a dose of 3 g/L aluminium sulphate and 15 g/L of lime, with a production of only 30 g/L of sludge. All in all, the best coagulation-flocculation was obtained by application of 20 g/L of lime (used alone) and by the combination of 1.5 g/L of aluminium sulphate and 20 g/L of lime, which gave a better elimination of the colloidal particles, a good reduction of the organic matter causing colour and the toxic polyphenols. The

quantity of the sludge produced from the test with lime alone was 35 g/L, whereas the combination of lime and aluminium sulphate produced 40 g/L. Analysis of variance showed that the production of sludge for the two coagulants did not present statistically significant differences ($p > 0.05$).

Key words: olive mill wastewater, organic load, polyphenols, coagulation-flocculation, aluminium sulphate, lime.

1. INTRODUCTION

La production d'huile d'olive se concentre principalement dans les pays du pourtour méditerranéen : Espagne, Italie, Grèce, Turquie, Syrie, Tunisie et Maroc. La production de ces pays représente 94 % de la production mondiale. En 2001, la production mondiale atteignait les 2,5 millions de tonnes (COI, 2001).

Pour l'année 2003-2004, les estimations des productions d'olives et d'huile d'olives au Maroc sont de 1 000 000 tonnes et 100 000 tonnes respectivement pour une superficie de 580 000 ha.

En plus de sa production principale (huile d'olive vierge et huile de grignons) l'industrie oléicole génère deux résidus, l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). Les huileries dotées d'équipements relativement modernes ont des productions de margines pouvant atteindre 150 kg/100 kg d'olives dont la quantité d'eau ajoutée est de 110 kg (VITOLO *et al.*, 1999), tandis qu'avec des dispositifs d'extraction traditionnels la quantité des margines produites est de 40 kg/100 kg d'olives.

Les margines sont rejetées soit dans des cours d'eau, soit épandues sur le sol. Ces effluents, fortement chargés en matières organiques, affectent la qualité des eaux dans lesquelles elles sont déversées. En plus de la couleur (rouge brun), leur forte charge organique exige une forte consommation d'oxygène. Épandues sur les sols, les margines dégradent la qualité de ces derniers car elles contiennent des substances toxiques.

Différents procédés de traitements ont été proposés. D'une manière générale, ces traitements peuvent être subdivisés en trois grands groupes qui peuvent être utilisés séparément ou combinés :

- Les procédés thermiques : évaporation naturelle (BALICE *et al.*, 1986), évaporation forcée (FIESTAS ROS URSINOS *et al.*, 1983), concentration thermique (AMIRANTE et

MONTERVINO, 1996; VITOLO *et al.*, 1999), séchage (RANALLI, 1991b) et incinération (BACCIONI, 1981).

- Les procédés biologiques : traitement aérobie (BALICE *et al.*, 1988; HAMDI et GARCIA 1991a; SAYADI et ELLOUZ, 1995), traitement anaérobie (FIESTAS ROS URSINOS *et al.*, 1982a; HAMDI, 1992, 1993); HAMDI et GARCIA, 1991; SAYADI *et al.*, 2000) et traitement biologique et physico-chimique (RANALLI 1991a; FLOURI *et al.*, 1996; MANTZAVINOS et KALOGERAKIS, 2005).
- Les procédés physico-chimiques : coagulation-floculation (KISSI, 2002; JAOUANI *et al.*, 2005; SARIKA *et al.*, 2005), neutralisation avec la chaux (AKTAS *et al.*, 2001; FLOURI *et al.*, 1996; KHOUFI *et al.*, 2000; RANALLI, 1991b);, électro-coagulation (INAN *et al.*, 2004), adsorption sur charbon actif (ERSOY *et al.*, 1998; MORINO-CASTILLO *et al.*, 2001) et adsorption sur l'argile (AL-MALLAH *et al.*, 2000 AZZOUZI, 1997).

Parmi tous les procédés, testés pour la valorisation et le traitement des margines, très peu sont appliqués à l'échelle industrielle. Les traitements biologiques classiques aérobie ou anaérobie s'avèrent très difficiles en raison des teneurs élevées des margines en matières en suspension et en substances organiques comme les polyphénols, les sucres, les acides organiques et les tannins. Concernant les traitements thermiques, seuls quelques procédés utilisant les grignons comme source d'énergie ont été appliqués à l'échelle industrielle. Par contre, plusieurs technologies physico-chimiques connues ont déjà fait leurs preuves dans le domaine du traitement de ces effluents. Parmi celles-ci, figure la technique de coagulation-floculation avec différents coagulants chimiques (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, sulfate ferrique, chaux, etc.).

Le principe de la technique de la coagulation-floculation est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation. Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration.

Le but de la coagulation est de neutraliser les charges de ces particules afin de favoriser la formation d'un agglomérat. Pour ce faire, on introduit habituellement dans l'eau à traiter

un produit chimique nommé « coagulant », le plus souvent des sels d'aluminium ou de fer.

Les mécanismes conduisant à la déstabilisation des colloïdes ont été largement étudiés (AMIRTHARAJAH, 1988) et peuvent être récapitulés comme suit : la neutralisation des charges repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables. Ce mécanisme de coagulation ne se rencontre qu'en pH acide (<5,5) où les espèces dominantes du coagulant sont chargées positivement ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^+$, $\text{Al}_{13}(\text{OH}_{34})^{5+}$). Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut causer une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi restabilisées (AMIRTHARAJAH et O'MELIA, 1990).

L'emprisonnement et l'adsorption des colloïdes sur des floes d'aluminium se font lorsque des quantités suffisantes de $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O})$ sont ajoutées. Il se forme ainsi, en fonction du pH, un précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$, la forme floculante du coagulant, possédant généralement des propriétés intéressantes d'adsorption. Le pH de l'eau à traiter doit se situer dans une plage du pH *optimum* où on a une coexistence entre les formes coagulantes et la forme floc. Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation.

Les performances de la technique de coagulation-floculation ont été étudiées par plusieurs auteurs et sur différents coagulants (Tableau 1).

La plupart de ces travaux ont utilisé un seul coagulant. Peu de travaux ont essayé la combinaison de deux coagulants. Pour le traitement des effluents de textile, GEORGIUO *et al.* (2003) ont montré qu'à une concentration de 0,8 g/L de chaux et 1 g/L de sulfate ferrique, le taux d'élimination de la coloration et de la DCO est de 95 % et 70 % respectivement.

Pour le traitement des effluents des margines, KHOUFI *et al.* (2002) ont montré qu'à une concentration de 7,5 g/L de chaux et 10 g/L de sulfate d'aluminium, le taux d'abattement de la DCO, des MES, de la coloration et des polyphénols est de 50 %, 95 %, 40 %, et 81 % respectivement.

L'objectif de cette étude est d'une part, de réaliser une caractérisation complète des margines brutes et décantées issues d'une huilerie moderne et d'autre part, de chercher les conditions optimales pour mettre en œuvre deux différents coagulants chimiques (la chaux, le sulfate d'aluminium) et leur combinaison. Une attention particulière sera portée sur la quantité de boues produites après le traitement par l'action des différents coagulants.

Tableau 1. Performances de différents coagulants dans l'élimination de la charge organique (MES, DCO, polyphénols et coloration).

Table 1. Coagulants performances in the removal of organic loads (TSS, COD, polyphenols and color).

Effluents	Coagulants	DCO (%)	MES (%)	Polyphénols (%)	Coloration (%)	Références
Textile	Chaux	60	**	**	80	GEORGIUO <i>et al.</i> , 2003
	Sulfate ferrique	50	**	**	80	GEORGIUO <i>et al.</i> , 2003
Margines		**	63	65	**	AKTAS <i>et al.</i> , 2001
	Chaux	50	70	37	**	KISSI 2002
	Chaux	40	**	70	**	JAOUANI <i>et al.</i> , 2005
	Chaux	35	40	18	**	KISSI 2002
	Sulfate d'aluminium	**	**	**	40-50	FLOURI <i>et al.</i> , 1996
	Chlorure ferrique	40	**	58	**	JAOUANI <i>et al.</i> , 2005

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Rejet industriel étudié

Les margines utilisées ont été prélevées dans une huilerie moderne à Marrakech. La caractérisation physico-chimique de ces eaux a été réalisée sur des margines brutes et décantées pendant trois mois.

2.2 Essais de traitement des margines

2.2.1 Méthodes de jar-test

Les essais de coagulation ont été réalisés au laboratoire à une température ambiante avec des échantillons de margines de la campagne oléicole 2004/2005. Ces essais ont été effectués en utilisant un ban de Jar-test.

Cette méthode consiste à introduire un coagulant dans une série de 6 béchers d'un litre contenant 500 mL de margines sous agitation pendant une courte durée (3 min) mais avec une vitesse très rapide (130 tr/min) permettant ainsi d'assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes. L'agitation rapide est suivie d'une agitation lente (30 tr/min) pendant 20 min par un agitateur à pales dans le but de favoriser la mise en contact des particules contiguës et éviter de briser les floes formés. Après une heure de décantation, le surnageant est siphonné afin d'être analysé. Les doses de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) (solution 2 %) utilisées varient de 0 à 3 g/L avec et sans ajustement du pH. Cet ajustement a été effectué par l'ajout d'acide sulfurique (4N) ou d'hydroxyde de sodium (5N).

En suivant les mêmes conditions d'agitation, la même série de béchers contenant la même suspension des margines (500 mL) est soumise à des doses croissantes de chaux vive, soit des doses de 0 à 30 g/L. Les flocons sont laissés au repos pendant une heure et le surnageant est siphonné pour être analysé.

L'influence de la combinaison des deux coagulants a aussi été étudiée sur la même suspension des margines et sous les mêmes conditions d'agitation par l'ajout :

- des doses croissantes de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) (0 à 3 g/L) avec fixation de la dose de la chaux à 15 g/L.
- des doses croissantes de chaux (0 à 30 g/L) avec fixation de la dose de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) à la dose optimale trouvée (1,5 g/L).

L'efficacité du traitement a été appréciée visuellement et analytiquement par le suivi du taux d'abattement des MES, de la DCO, de la coloration et des polyphénols. Le calcul du taux d'abattement d'un paramètre X, exprimé en pourcentage, est basé sur la formule suivante :

$$\% \text{ abattement (X)} = \frac{C_i(\text{X}) - C_f(\text{X})}{C_i(\text{X})} * 100 \quad (1)$$

C_i : concentration initiale de X dans les margines.

C_f : concentration finale dans les margines traitées.

2.2.2 Quantification des boues

Le traitement par coagulation-floculation, utilisant le sulfate d'aluminium seul, la chaux seule et la combinaison de chaux et de sulfate d'aluminium, génèrent un précipité solide appelé « boues ».

Les boues produites sont déterminées par la mesure du poids du précipité solide restant dans un bécher après coagulation-floculation et selon trois répétitions. Le bécher contenant le précipité est séché à l'étuve à 100 °C pendant 4 h (RODIER, 1984) et pesé. La quantité des boues produites est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Boues produites (g/L)} = \frac{P_1 - P_0}{V} \quad (2)$$

P_1 : poids du bécher avec le précipité solide (g)

P_0 : poids du bécher vide (g)

V : volume de la prise d'essai (L).

Concernant l'analyse statistique, nous avons adopté une analyse de la variance ANOVA à un seul critère au seuil de 5 %.

2.3 Méthodes de dosage utilisées

- le potentiel d'hydrogène (pH) a été mesuré par un pH-mètre type 716 DMS Titrimo.
- la conductivité électrique (CE) a été mesurée à l'aide d'un conductivimètre de type Tacussel (RODIER, 1984).
- les matières en suspension (MES) sont déterminées par filtration sur des membranes à 0,45 µm de diamètre de

pore. La teneur en MES est déterminée par différence de poids du filtre avant et après filtration et séchage à l'étuve à 105°C pendant 4 h (AFNOR T 90-105).

- les matières sèches totales (MST), les matières sèches minérales (MSM) et les matières sèches volatiles (MSV) ont été mesurées par les méthodes normalisées (RODIER, 1984).
- la demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée selon la méthode standard (APHA 1992) par une oxydation de la matière organique contenue dans l'échantillon à 150°C par un excès de bichromate de potassium en milieu acide et en présence de sulfate d'argent. L'excès de bichromate de potassium est dosé par colorimétrie à 620 nm.
- la demande biologique en oxygène (DBO₅), intègre la fraction biodégradable de la matière organique des eaux, mettant en jeu les bactéries. Elle est déterminée selon la méthode respirométrique dans une enceinte thermostatée à 20°C (AFNOR, T 90-103), les échantillons de margines ont été préalablement dilués,ensemencés par des eaux usées urbaines et leur pH a été ajusté.
- l'azote Kjeldahl (NTK) est déterminé par la minéralisation de l'azote organique des échantillons dans l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur (K₂SO₄, sélénium). L'azote ammoniacal ainsi formé est ensuite dosé par acidimétrie, après distillation, en présence d'indicateur coloré (rouge de méthyle et bleu de méthylène), selon la norme (AFNOR T90-110).
- l'orthophosphate (PO₄) est déterminé selon la méthode colorimétrique, par la formation en milieu acide d'un complexe phosphomolybdique, qui se réduit par l'acide ascorbique en un complexe de coloration bleue dont l'intensité est déterminée par spectrophotométrie à 700 nm (AFNOR T 90-023).
- le phosphore total est obtenu après minéralisation en milieu acide, en présence de persulfate de sodium à 150°C pendant deux heures. Les formes organiques et combinées du phosphore sont ainsi transformées en orthophosphates solubles. Ces derniers sont dosés comme les orthophosphates.
- les polyphénols ont été dosés selon la méthode élaborée par MACHEIX *et al.*, (1990). En présence de polyphénols, le mélange d'acide phosphotungstique (H₂PW₁₂O₄₀) et le réactif de Folin (H₃PW₁₂O₄₀) est réduit en oxyde bleu tungstène (W₈O₂₃), la coloration présente un maximum d'absorption à 760 nm. Les résultats sont exprimés en équivalent acide catéchique utilisé dans la gamme étalon.
- les chlorures sont déterminés selon la norme (AFNOR T90-014), ils ont été dosés par la méthode de titrimétrie de Mohr avec le nitrate d'argent et les chromates de potassium.
- le sodium (Na⁺), le potassium (K⁺) et le calcium (Ca²⁺) ont été dosés par spectrométrie à flamme (appareil type Jenway PFP7).
- la coloration a été mesurée par spectrophotométrie à 395 nm.
- les sucres totaux ont été dosés par la méthode DUBOIS *et al.*, (1956). Les sucres simples, oligosaccharides, polysaccharides et leurs dérivées réagissent avec le phénol et l'acide sulfurique concentré et donnent une coloration jaune-orange. Le dosage se fait par colorimétrie à 490 nm.
- l'alcalinité a été déterminée selon la norme (AFNOR T90-036).

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation physico-chimique des margines

Le tableau 2 présente les caractéristiques physico-chimiques moyennes des margines étudiées. Elles ont un pH acide (4,55); cette faible valeur rend le traitement biologique des margines brutes très difficile vu les conditions de développement des micro-organismes (KHOUFI *et al.*, 2000). La valeur élevée de la conductivité électrique est due au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à trituration. La concentration en matières sèches totales est relativement élevée, soit 56,75±2,51 g/L. Cette valeur reste moyenne en la comparant à la valeur maximale des margines de centrifugation rapportés par DI GIOVACCHINO *et al.* (1988), et qui est de 161,2 g/L. Ceci peut être expliqué par le fait que la dilution des pâtes d'olives avec de l'eau chaude, requises par le système de centrifugation, se traduit par une dilution des eaux de végétation produites. La matière polluante exprimée en termes de demande chimique en oxygène (DCO) et demande biologique en oxygène (DBO₅) est de l'ordre de 71,56±2,31 g/L et 41,71±2,71 g/L respectivement. Enfin, la teneur en composés phénoliques est de l'ordre de 1,4±0,1 g/L. Cette valeur est dans la fourchette (0,4-7,1) rapportée par DI GIOVACCHINO *et al.* (1988) pour des margines de centrifugation.

La comparaison entre les caractéristiques des margines brutes et celles décantées, montre que la concentration des matières sèches totales a diminué (tableau 2). Ceci serait dû à l'adsorption des grosses molécules sur les particules qui décantent (AL-MALLAH *et al.*, 2000).

Les autres caractéristiques restent pratiquement similaires dans les deux cas avec un faible abattement dans le cas de la DCO et de la DBO₅. La décantation passive durant 3 mois ne semble pas affecter les caractéristiques physico-chimiques moyennes des margines étudiées.

Tableau 2. Composition physico-chimique moyenne des margines brutes et décantées (moyenne (3) ± écart type).Table 2. *Physical-chemical characteristics of the raw and settled olive mill effluent (mean (3) ± standard deviation).*

Paramètres	Unités	Margines brutes	Margines décantées (3mois)
pH	-	4,55	4,67
Conductivité	ms/cm à 20°C	8,4	9,6
Matière sèche totale	g/L	56,75 ± 2,51	32,29 ± 0,18
Matière sèche minérale	g/L	8,07 ± 0,37	7,15 ± 0,06
Matière sèche volatile	g/L	50,66 ± 2,31	26,28 ± 1,14
Alcalinité	g/L	3,72 ± 0,09	2,95 ± 0,03
NTK	g/L	1,40 ± 0,28	0,84 ± 0,28
Polyphénols	g/L	1,42 ± 0,10	1,39 ± 0,15
DCO brute	g O ₂ /L	71,56 ± 2,31	65,31 ± 2,45
DCO dissoute	g O ₂ /L	39,4 ± 2,00	36,8 ± 2,10
DBO ₅	g O ₂ /L	41,82 ± 2,71	38,82 ± 2,35
Orthophosphate	mg/L	30,43 ± 1,43	26,99 ± 0,59
Phosphore total	mg/L	62,17 ± 3,70	60,46 ± 4,35
Chlorure	g/L	6,15 ± 0,74	5,68 ± 0,60
Potassium	g/L	2,97 ± 0,00	2,27 ± 0,00
Calcium	g/L	0,60 ± 0,00	0,55 ± 0,00
Sodium	g/L	0,37 ± 0,00	0,23 ± 0,00
Sucres totaux	g/L	0,22 ± 0,02	0,14 ± 0,03
Densité	g/L	1,1	1

3.2 Essai de traitement des margines par coagulation-floculation

3.2.1 Application du sulfate d'aluminium

Optimisation de la dose sulfate d'aluminium

Les résultats des essais de coagulation utilisant le sulfate d'aluminium sont illustrés sur les figures 1 et 2. D'après la figure 1, on constate que l'addition progressive de sulfate d'aluminium aux margines décantées a provoqué une petite baisse du pH de 4,67 à 4,54.

La figure 2 montre deux phases de variation : une phase d'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante suivie d'une phase de diminution de ce taux.

L'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante dans le domaine du pH obtenu (4,67-4,54) est expliquée par le phénomène de neutralisation de charge par les espèces cationiques de l'aluminium (Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺) qui prédominent dans ce domaine du pH (figure 3). Tandis

que la diminution du taux d'abattement pourrait être due à l'inversion de la charge des colloïdes qui devient positive lorsqu'on augmente la dose du coagulant, les particules seraient ainsi restabilisées.

La dose de 1,8 g/L de sulfate d'aluminium permet une meilleure élimination de la DCO (50 %). Par contre, l'optimum de l'élimination des polyphénols (23 %), des MES (24 %) et de la coloration (15 %), est obtenue à une dose de 1,5 g/L.

D'après les figures 1 et 2, on conclut que le domaine de pH obtenu ne permet pas d'avoir de très bonnes éliminations des charges polluantes, notamment pour les polyphénols.

Cette faible élimination dans ces conditions (faible concentration en Al³⁺ et un pH entre 4,67 et 4,54) pourrait être attribuée soit à l'absence de la forme floculante du coagulant Al(OH)₃ qui emprisonnerait les espèces neutralisées, soit à la fonction OH liée aux polyphénols qui semble avoir tendance à diminuer le pouvoir complexant vis-à-vis de l'aluminium

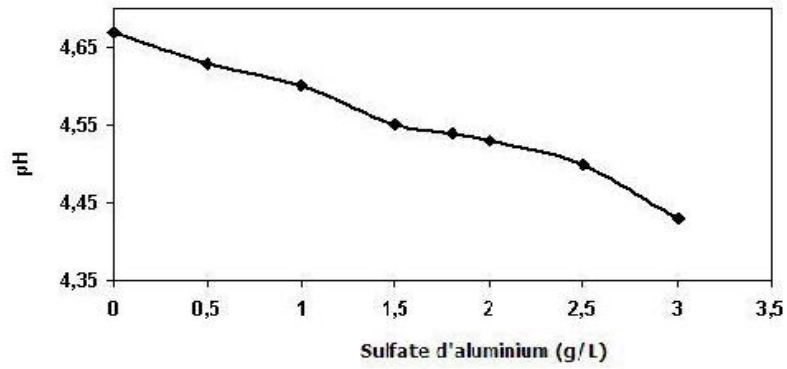


Figure 1. Variation du pH en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium.

pH variation as a function of aluminium sulphate concentration.

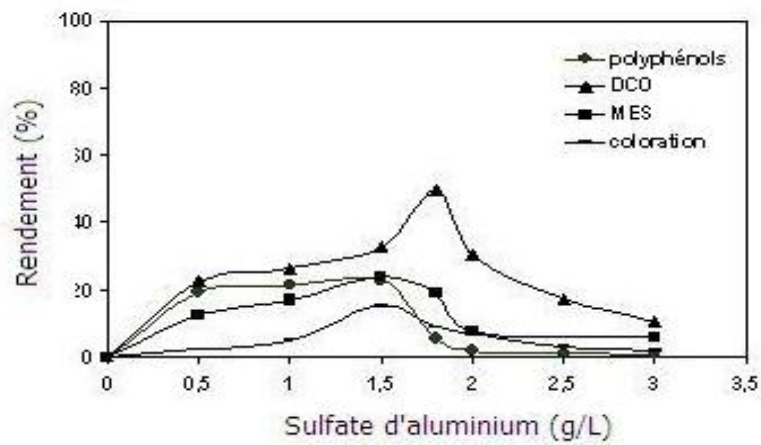


Figure 2. Evolution du pourcentage (%) de réduction des MES, de la DCO, des polyphénols et de la coloration en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium sans ajustement du pH.

Percent removal of TSS, COD, polyphenols and color as a function of aluminium sulphate concentration, without pH adjustment.

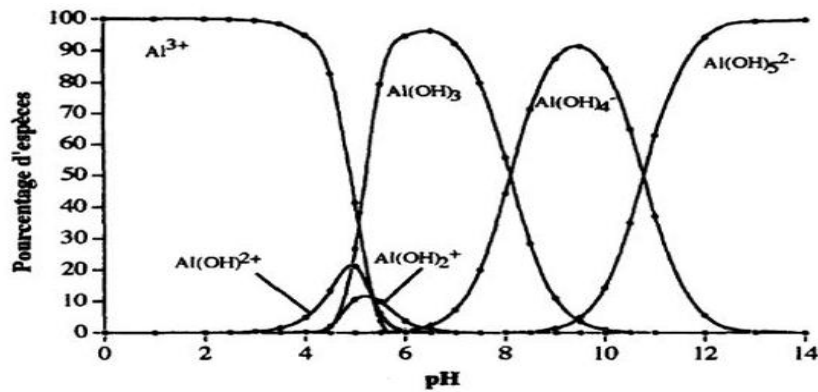


Figure 3. Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH. Concentration totale en Al^{3+} = $1,85 \times 10^{-6}$ mol/L (0,5 mg/L) (BLACK et WILLEMS, 1961).

Aluminium hydrolysis species as a function of pH. Total Al concentration = 1.85×10^{-6} mol/L (0.5 mg/L) (BLACK et WILLEMS, 1961).

à pH=4,6. Le même phénomène a été remarqué par CHATALIFAUD *et al.* (1997). FEDERICO *et al.* (2004) ont attribué cette faible élimination aux conditions de répartition des ions Al^{3+} et à la concentration de phénoxyde.

Optimisation du pH avec la dose optimale du sulfate d'aluminium

L'évolution des MES, de la DCO et des polyphénols des margines en fonction du pH à la concentration optimale de sulfate d'aluminium est représentée sur la figure 4.

L'analyse des résultats obtenus montre que la correction du pH apporte une légère amélioration du pourcentage de réduction des MES (27 %) et de la DCO (40 %). Cela pourrait être du à la dominance des fractions colloïdales dans les matières en suspension et des fractions dissoutes de la DCO totale qui représente 56 % (tableau 1), tandis que le taux d'abattement des polyphénols passe de 23 % à 41 % pour un pH entre 6,31-7,08. Ceci peut être attribué au changement de mécanisme de coagulation; il passe d'un phénomène de neutralisation de charge négative à un phénomène d'adsorption des colloïdes sur des floes $Al(OH)_3$. À un pH entre 6,31-7,08, les mécanismes d'adsorption sont favorisés en raison de l'espèce $Al(OH)_3$ qui prédomine dans ce domaine du pH (figure 3).

Au delà de ce domaine du pH (Figure 3), la présence de la forme $Al(OH)_4^-$ et l'absence des espèces polychargées

positivement limitent probablement le phénomène d'adsorption.

3.2.2. Application de la chaux

La figure 5 montre que l'augmentation de la concentration de la chaux entraîne une augmentation du pH jusqu'à une dose de 15g/L de la chaux. Après le pH se stabilise autour de 12.

La figure 6 montre que pour une concentration de chaux de 20 g/L, l'élimination des MES, de la DCO et de la coloration devient optimale. Elle est de l'ordre de 50 %, 43 % et 50 % respectivement. Cette même dose permet d'éliminer un taux très important des polyphénols (75 %). Cette élimination se fait par une précipitation en présence de $Ca(OH)_2$ par emprisonnement et adsorption de la matière dissoute sur les floes.

L'étude chromatographique faite par AKTAS *et al.* (2001) a montré que l'application de la chaux à 20 g/L permet d'éliminer 28 % des phénols volatile responsables de la toxicité des margines et de la forte concentration de la DCO, alors que les phénols qui ont deux fonctions OH en position ortho sont éliminés totalement (catéchine), les phénols qui ont une fonction OH et une fonction carboxylique sont éliminés partiellement (acide vanilique, acide syringique) et les phénols

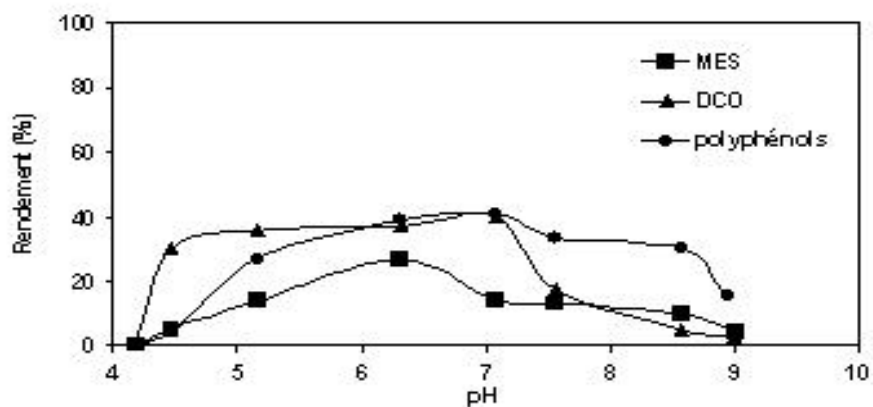


Figure 4. Evolution du pourcentage (%) de réduction des MES, de la DCO, des Polyphénols et de la coloration en fonction du pH de coagulation par le sulfate d'aluminium à la dose optimale 1,5 g/L.
Percent removal of TSS, COD and polyphénols as a function of pH, using aluminium sulphate at the optimal concentration 1,5 g/L.

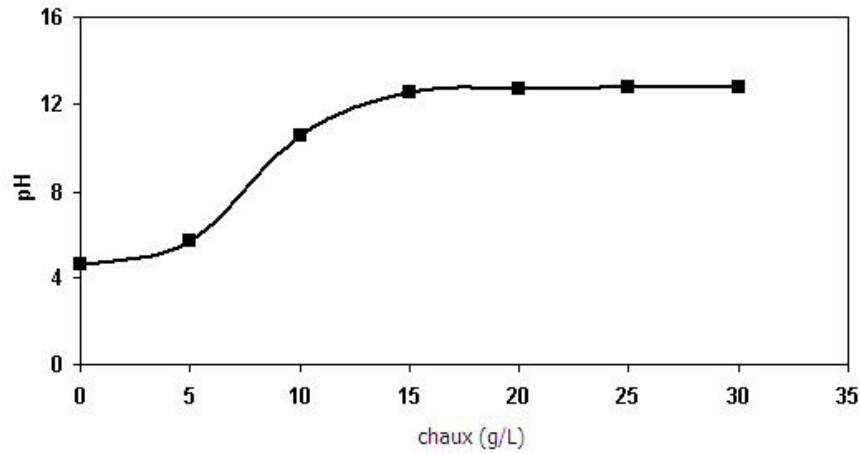


Figure 5. Évolution du pH en fonction de la dose de la chaux ajoutée.
Changes in pH as a function of the quantity of lime added.

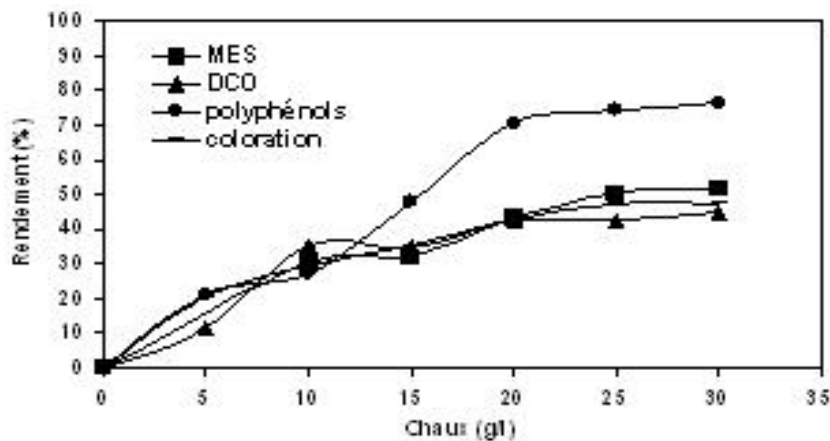


Figure 6. Évolution du pourcentage (%) de réduction des MES, de la DCO et des polyphénols en fonction de la concentration de la chaux.
Percent removal (%) of TSS, COD, and polyphénols as a function of the lime concentration.

qui ont soit une fonction OH soit une fonction carboxylique ne sont pas affectés par la chaux (tyrosol, acide veratrique).

3.2.3. Application de la combinaison de la chaux et du sulfate d'aluminium

Variation du sulfate d'aluminium avec une dose constante de chaux (15 g/L)

Dans le but de minimiser la quantité des boues produites, on fixe la dose de chaux à 15 g/L au lieu de la dose optimale qui est de 20 g/L. Le pourcentage de la réduction des MES, de la DCO, des polyphénols et de la coloration est calculé par rapport aux teneurs des margines non traitées à pH initial 4,67.

La figure 7 montre que l'addition de sulfate d'aluminium entraîne une faible variation du pH du mélange, et que

l'augmentation de la dose de sulfate d'aluminium affecte peu le pH du mélange. La figure 8 indique que l'optimum de traitement par coagulation se situe autour de 3 g/L de sulfate d'aluminium. À cette concentration, on obtient une très importante élimination de la coloration qui est de l'ordre de 70 % et une réduction de l'ordre de 48 %, 36 % et 35 % des MES, de la DCO et des polyphénols respectivement.

La comparaison entre la coagulation par le sulfate d'aluminium seul (figure 4) et le sulfate d'aluminium ajusté par la chaux (figure 8) montre que la correction du pH par la chaux n'affecte pas le taux d'abattement de la DCO et des polyphénols mais améliore la réduction des MES d'un pourcentage de l'ordre de 21 %.

La comparaison entre la coagulation par la chaux seule (figure 6) et le sulfate d'aluminium ajusté par la chaux (figure 8)

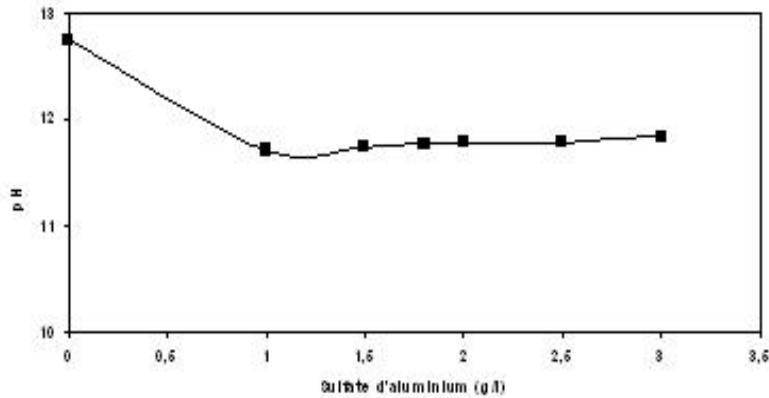


Figure 7. Variation du pH en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium (chaux 15 g/L).

pH variation as a function of the aluminium sulphate concentration (lime 15 g/L).

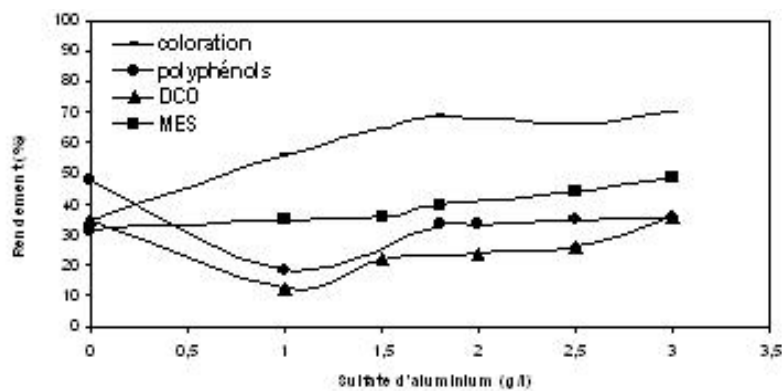


Figure 8. Evolution du pourcentage (%) de réduction des MES, de la DCO, des polyphénols et de la coloration en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium (chaux 15 g/L).

Percent removal (%) of TSS, COD, polyphenol and color as a function of the aluminium sulphate concentration (lime 15 g/L).

montre que la correction du pH par la chaux n'affecte pas le taux d'abattement de la DCO et des polyphénols mais améliore la réduction des MES et de la coloration d'un pourcentage de l'ordre de 16 % et 35 % respectivement.

Variation de la chaux combinée à une dose constante de sulfate d'aluminium (1,5 g/L)

Le pourcentage de la réduction des MES, de la DCO, des polyphénols et de la coloration est calculé par rapport aux teneurs des margines non traitées à pH initial de 4,67. Les résultats de cette combinaison permettent de constater une évolution importante du pH à partir d'une dose de 10 g/L de la chaux (figure 9) et une élimination très importante des MES (70,5 %) ainsi une réduction de la DCO, des polyphénols et de la coloration de l'ordre de 38 %, 54 % et 61 % respectivement à une dose de 20 g/L de la chaux (figure 10).

La comparaison entre la coagulation par le sulfate d'aluminium (figure 4) seul et la chaux avec le sulfate d'aluminium (figure 10) montre que la correction du pH par la chaux n'affecte pas le taux d'abattement de la DCO et des polyphénols mais améliore la réduction des MES d'un pourcentage de l'ordre de 43 %.

La comparaison entre la coagulation par la chaux seule à une dose de 20 g/L (figure 6) et la chaux avec le sulfate d'aluminium (figure 10) montre que la correction du pH par la chaux n'affecte pas le taux d'abattement de la DCO et des polyphénols mais améliore la réduction des MES et de la coloration d'un pourcentage de l'ordre de 30,5 % et 11 % respectivement.

Il ressort de l'ensemble des résultats obtenus que la correction du pH par la chaux pour les deux combinaisons

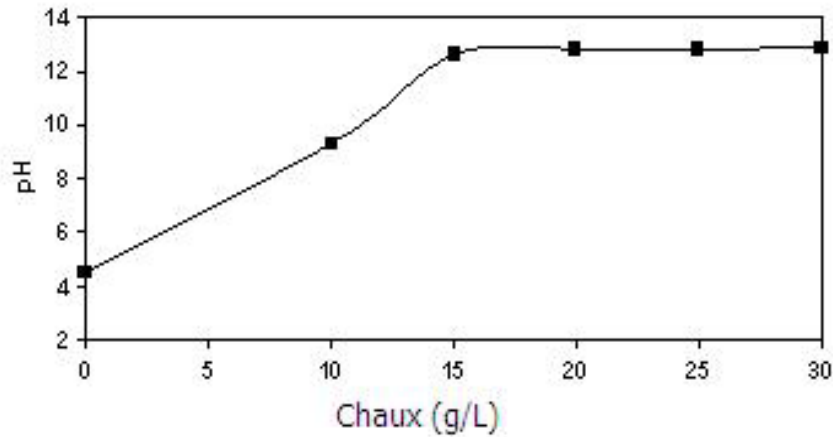


Figure 9. Évolution du pH en fonction de la dose de la chaux ajoutée ($Al_2(SO_4)_3, 18H_2O = 1,5$ g/L).
pH variation as a function of the lime concentration ($Al_2(SO_4)_3, 18H_2O = 1,5$ g/L).

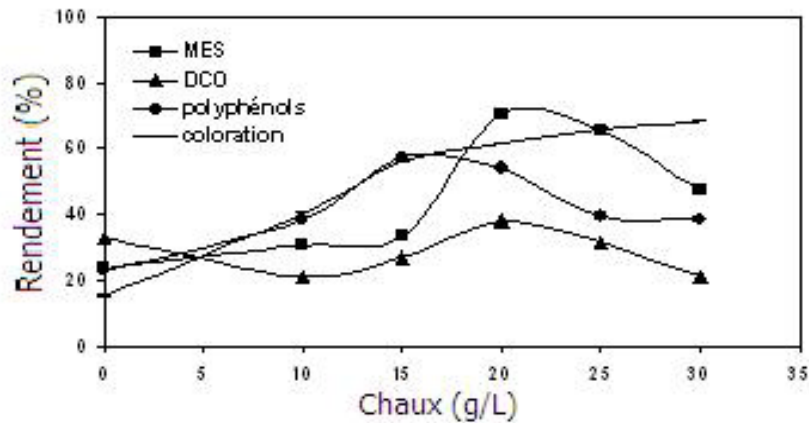


Figure 10. Évolution du pourcentage (%) de réduction des MES, de la DCO, des polyphénols et de la coloration en fonction de la concentration de la chaux ajoutée ($Al_2(SO_4)_3, 18H_2O = 1,5$ g/L).
Percent removal (%) of TSS, COD, polyphenol and color as a function of the lime concentration ($Al_2(SO_4)_3, 18H_2O = 1,5$ g/L).

n'affecte pas la réduction de la DCO et des polyphénols par coagulation-floculation. La concentration de la DCO reste constante dans tous les cas de traitement et l'optimum d'abattement des polyphénols est obtenu dans le cas de la chaux seule à une dose de 20 g/L. Étant donné que l'intérêt de la coagulation porte essentiellement sur la séparation des particules fines ou extra-fines et des colloïdes de la phase interstitielle par précipitation, les faibles taux d'abattement de la DCO qui ne dépassent pas 43 % dans tous les cas de traitement, peuvent être expliqués par la dominance de la fraction soluble qui représente 56 % de la DCO totale (tableau 2).

La comparaison entre les deux combinaisons concernant l'évolution de la réduction des MES permet de conclure

que la meilleure combinaison est obtenue pour une dose de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et de 20 g/L de chaux. Tandis que dans le cas de l'élimination de la coloration, la meilleure combinaison est obtenue pour une dose de 3 g/L de sulfate d'aluminium et de 15 g/L de chaux.

En résumé, les résultats obtenus montrent que le traitement par la chaux seule et la combinaison de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium avec 20 g/L de chaux est le meilleur traitement par coagulation-floculation qui donne une meilleure élimination des particules colloïdales causant la turbidité, une bonne réduction des matières organiques causant la coloration et des substances toxiques responsable de l'effet inhibiteur des margines.

3.3 Production de la boue

La coagulation-floculation des margines permet d'éliminer une bonne part des charges polluantes des margines, mais elle génère une boue physico-chimique qu'il faudra sécher et éliminer par la suite. La quantité des boues produites par les différents coagulants est représentée sur le tableau 3:

Les résultats montrent que l'application de sulfate d'aluminium seul ne génère qu'une faible quantité des boues mais ne permet d'avoir qu'un faible taux d'abattement des MES (27 %) malgré l'optimisation du pH.

L'application de la chaux seule permet d'avoir une meilleure élimination des polyphénols (75 %) et des MES (50 %) par adsorption de la matière dissoute sur les floccs avec une production de 35 g/L des boues.

La combinaison des deux coagulants montre que le meilleur taux d'élimination des MES (70,5 %) et des polyphénols (54 %) est donné par une dose de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et de 20 g/L de chaux mais avec une production de 40 g/L des boues.

Le choix de la chaux à une dose de 20 g/L ou la combinaison de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium avec 20 g/L de chaux comme meilleurs coagulants pour le traitement des margines présentent presque les mêmes quantités de boues. La quantité de boues produites dans le cas de la chaux seule est de 35 g/L et dans le cas de la combinaison de chaux et de sulfate d'aluminium, elle est de 40 g/L. Le test ANOVA montre que la production de boues pour les deux coagulants ne présente pas de différences statistiquement significatives ($p > 0,05$).

Les boues produites contiennent en plus d'une quantité de réactifs chimiques utilisés sous forme de précipité, une fraction particulière et colloïdale décantable enlevée des margines,

notamment de la matière organique et des polyphénols (substances toxiques). Une valorisation en agriculture s'avérant très difficile, il faudrait envisager d'autres modes d'élimination comme l'incinération et la mise en décharge. Bien que l'incinération aboutisse à une réduction optimale des boues tant en volume qu'en poids et l'obtention d'un produit inerte (cendre), elle nécessite une déshydratation plus poussée et par conséquent une forte consommation d'énergie, d'où le problème du coût et des moyens à mettre en œuvre. Concernant la mise en décharge, elle peut se heurter aux problèmes de siccité qui risquent d'être imposés aux produits réceptionnés en décharge.

4. CONCLUSION

La caractérisation physico-chimique des margines étudiées montre qu'il s'agit d'un effluent acide fortement polluant et nuisible. En effet, des valeurs élevées en matière organique polluante (DCO et DBO_5) et des concentrations importantes en composés phénoliques ont été obtenues. Ces derniers constituent de forts inhibiteurs de la flore d'où la toxicité élevée de ces rejets.

Les essais de traitement par coagulation-floculation ont montré que les quatre essais de coagulations utilisés permettent de débarrasser les margines brutes de leurs matières en suspension et de diminuer leur charge organique en DCO et en polyphénols. Le meilleur traitement est enregistré avec de la chaux seule à une dose de 20 g/L ainsi que la combinaison de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium et de 20 g/L de chaux.

Le traitement par la chaux seule aboutit à des abattements de respectivement 75 %, 50 %, 43 % et 50 % pour les polyphénols, les MES, DCO et la coloration avec une production de 35 g/L des boues.

Tableau 3. Boues produites (g/L) par les différents coagulants et pourcentage d'abattement de chaque paramètre.
Table 3. Sludge produced (g/L) from different coagulants and percent removal for each parameter.

sulfate d'aluminium (g/L)	chaux (g/L)	pH	DCO (%)	polyphénols (%)	MES (%)	coloration (%)	boues produites (g/L)
1,5	0	6,31-7,08	40	41	27	****	26
0	20	12,74	43	75	50	50	35
1,5	20	12,76	38	54	70,5	61	40
3	15	11,78	36	35	48	70	30

Le traitement par combinaison de chaux et de sulfate d'aluminium aboutit à des abattements de respectivement 71 %, 61 %, 38 % et 54 % pour les MES, la coloration, DCO et les polyphénols avec une production de 40 g/L des boues.

Si l'on tient compte du coût de traitement, on constate que le choix de la chaux pour un traitement complémentaire des margines décantées constitue une solution praticable vu son pouvoir épurateur et sa disponibilité. En plus, son avantage est lié au fait que le chaulage entraîne une élévation du pH et par conséquent l'arrêt de la croissance bactérienne assurant ainsi une inhibition du pouvoir fermentescible des boues. Ceci limiterait considérablement les odeurs dégagées par les boues produites et augmenterait leur aptitude à subir une déshydratation mécanique.

Malgré ce résultat, la coagulation-floculation reste un traitement partiel qui pourrait être complété par un traitement secondaire permettant de réduire la charge polluante au maximum.

REMERCIEMENTS

PROTARS II contract N° 21/34, 2005-2008.

MEDINDUS contract INCO-CT-2004, 509159.

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR (1983). Recueil de normes françaises : eau, méthodes d'essai, 2^e Édition, Paris, France, 621 p.
- AKTAS E.S., S. IMER, L. ERSOY (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Wat. Res.*, 35, 2336-2340.
- AL-MALLAH K., M.O.J. AZZAM, N.I. ABU-LAILM (2000). Olive mill effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Sep. Pur. Technol.*, 20, 225-234.
- AMIRANTE P., A. MONTERVINO (1996). Épuration par concentration thermique des effluents des huileries d'olives et compostage du concentré. Une expérience appliquée dans les pouilles. *Olivae*, 63, 64-69.
- AMIRTHARAJAH A. (1988). Some theoretical views of filtration. *JAWWA*, 146, 36-46.
- AMIRTHARAJAH A., C.R. O'MELLA (1990). Coagulation processes: destabilization, mixing, and flocculation. Dans : *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. A WWA. 4^e édition, p. 269-365.
- APHA (1992). American Public Health Association 1992. *Standard methods for analysis of waste and waste water*. APHA. Pub., 18th Ed. Washington, DC.
- AZZOUZI R. (1997). Traitement physico-chimique des margines par l'utilisation des sols argileux, mémoire d'ingénieur d'état option : industrie agro-alimentaires I.A.V. Hassan II, Rabat, Maroc, 73-102.
- BACCIONI L. (1981). Riciclo delle acque e loro incenerimento : una soluzione per la depurazione delle acque dei frantoi. *Riv. Ital. Sostanze Grass. L. V. III*, 34-37.
- BLACK A.P., D.G. Willems (1961). Electrophoretic studies of coagulation for removal of organic color. *J. Am. Water Works Assoc.*, 53-589.
- BALICE V., C. CARRIERI, O. CERA, A. DIFACIO (1986). Natural biodegradation in olive mill effluents stored in opened basins. In: *International symposium on olive by products valorization*, FAO, 101-108. Seville, Spain.
- BALICE V., C. CARRIERI, O. CERA, B. RINDON (1988). The fate of tannin-like compounds from olive mill effluents in biological treatment. In: *Proceedings of the Fifth International Symposium: On Anaerobic Digestion*. Hall E.R. and P.N. Hobson (Éditeurs). Bologna, Academic Press. Italy, 275-280.
- CATHALIFAUD G., J. AYELE, M. MAZET (1997). Aluminum ion/organic molecules complexation: formation constants and stoichiometry. Application to drinking water production. *Wat. Res.*, 31, 689-698.
- COI (2001). Le marché international de l'huile d'olive. *Olivae* 85, 22-25.
- DI GIOVACCHINO L., A. MASCOLO, L. SEGUETTI (1988). Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 71-587.
- DUBOIS M., F.A. GILLES, J.K. HAMILTON, P. ARBERS., F. SMITH (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350-356.
- ERSOY L., E.G. GONZALES, S. ESERM, S. IMER, (1998). Preparation of active carbons from OMW residua. *Science and technology of carbon congress 257*, Strasbourg, France.

- FEDERICO I.T.A., A. SALVATION, B. MARION (2004). Complexation of organic compound in the presence of Al^{3+} during micellar flocculation. *Wat. Res.*, 38, 1477-1483.
- FIESTAS ROS URSINOS J.A., G.R. NAVARRO, A.J. GARCIA, G.M. MAESTRO (1983). Épuration des margines par digestion anaérobie en vue de leur utilisation comme source d'énergie. *Val. sous-prod. olivier*, 131-139.
- FIESTAS ROS URSINOS J.A., G.R. NAVARRO, G.R. LEON, B.A. GARCIA, G.M. MAESTRO JUAN SAEZ DE JAURAGUI (1982). Depuración del apechin como fuente de energía. *Grasas y Aceites*, 33, 265-270.
- FLOURI F., D. SOTIRCHOS, S. IOUNNIDOU, C BALIS. (1996). Decolorization of olive mill liquid wastes by chemical and biological means, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 38, 189-192.
- GEORGIU D., A. AIVAZIDAS, J. HATIRAS, GIMOUHOPOULOS K., (2003). Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate, *Water Res.* 37, 2248-2250.
- HAMDI M. (1993). Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olive : l'utilité de la microbiologie industrielle. *Olivae*, 46, 20-24.
- HAMDI M. (1992). Toxicity and biodegradability of olive mill wastewater's in batch anaerobic digestion. *Appl. Biotechnol.*, 2, 155-163.
- HAMDI M., J.L. GARCIA, (1991). Comparison between anaerobic filter and anaerobic contact of olive mill wastewaters. *Appl. Microbial. Rev.*, 13, 125-135.
- INAN I., A. DIMOGLO, H. SIMSEK, M. KARPUZCU, (2004). Olive mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Sep. Pur. Technol.* 36, 23-31.
- JAOUANI A., M. VANTHOURNHOUT, MJ. PENNINGCKX, (2005). Olive oil mill wastewater purification by combination of coagulation-flocculation and biological treatments. *Environ. Technol.* 26(6), 633-41.
- KHOUI S., F. ALOUI, S. SAYADI, (2000). Anaerobic digestion of olive mill wastewater after $Ca(OH)_2$ pretreatment and reuse adapted, Proc. Internat. Conf. on wastewater treatment and reuse adapted to Mediterranean area (WATRAMA), 85-89.
- KISSI M., (2002). Étude des eaux résiduaires des huileries d'olives (margines) : Caractérisation et traitement. Thèse de doctorat, faculté des sciences El Jadida, Maroc, 74-84.
- MACHEIX J. J., A. FLAURIET, J.A. BILLOT, (1990). *Fruit phenolics*. CRC Press Inc, Boca Raton Florida, 378.
- MANTZAVINOS D., N. KALOGERAKIS, (2005). Treatment of olive mill effluents. Part. I. organic matter degradation by chemical and biological processes-an overview, *Environ. Int.* 31, 289-295.
- MORINO-CASTILLO C., F. CARRASCO-MARIN, M.V. LOPEZ-RAMON, M.A. ALVAREZ-MERINO (2001). Chemical and physical activation of olive mill wastewater to produce activated carbons, *Carbon*, 39, 1415-1420.
- RANALLI A. (1991a). L'effluent des huileries d'olive : Propositions en vue de son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. Première partie. *Olivae*, 37, 30-39.
- RANALLI A., (1991b). L'effluent des huileries d'olive : propositions en vue de son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. Troisième partie. *Olivae*, 39, 18-34.
- RODIER J. (1984). *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 7^e édition : DUNOD, BORDAS, Paris, France, 1365p.
- SARIKA R., N. KALOGERAKIS, D. MANTZARIROS, (2005). Treatment of olive mill effluents. Part II. Complete removal of solids direct flocculation with poly-electrolytes, *Environ. Int.* 31, 297-304.
- SAYADI S., N. ALLOUCHE, M. JAOUA, F. ALOUI, (2000). Detrimental effects of high molecular-mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment, *Process Biochem.* 35, 725-735.
- SAYADI S., R. ELLOUZ (1995). Roles of lignin peroxidase and manganese peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of olive mill wastewaters, *Appl. Environ. Microb.* 61, 1098-1103.
- VITOLO S., L. PETARCA, B. BRESCI (1999). Treatment of olive oil industry wastes, *Bioresour. Technol.*, 67, 129-137.