



HAL
open science

Emploi de nouveaux adsorbants biosourcés pour le traitement des effluents de l'industrie oléicole par infiltration-percolation : étude du comportement hydrodynamique et performance de filtration

Soufiane Bakri Alaoui

► **To cite this version:**

Soufiane Bakri Alaoui. Emploi de nouveaux adsorbants biosourcés pour le traitement des effluents de l'industrie oléicole par infiltration-percolation : étude du comportement hydrodynamique et performance de filtration. Génie des procédés. Université de Technologie de Compiègne; Université Chouaïb Doukkali (El Jadida, Maroc), 2023. Français. NNT : 2023COMP2769 . tel-04655258

HAL Id: tel-04655258

<https://theses.hal.science/tel-04655258v1>

Submitted on 21 Jul 2024

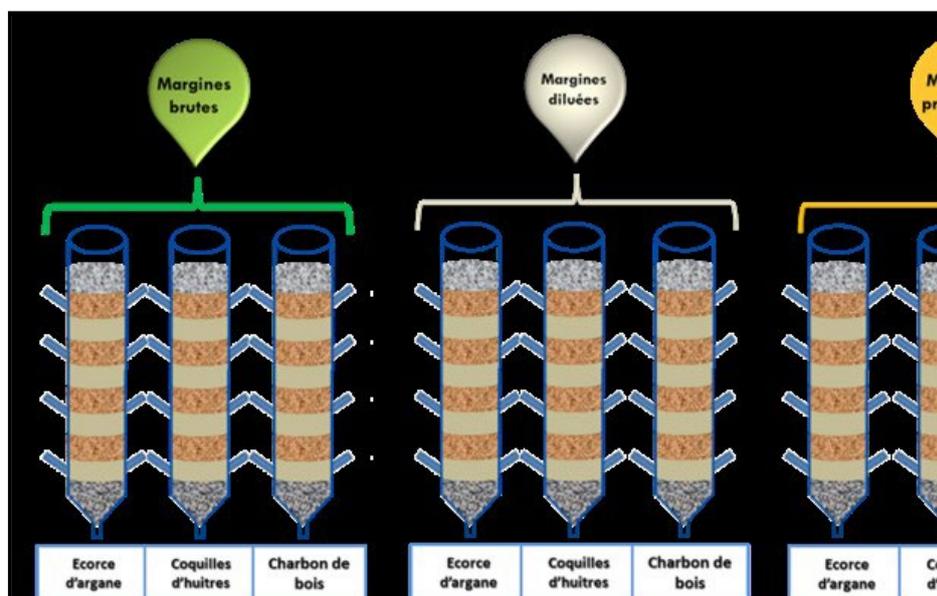
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Par **Soufiane BAKRI ALAOUI**

Emploi de nouveaux adsorbants biosourcés pour le traitement des effluents de l'industrie oléicole par infiltration-percolation : étude du comportement hydrodynamique et performance de filtration

Thèse présentée en cotutelle
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 31 octobre 2023

Spécialité : Génie des Procédés : Transformations intégrées de la matière renouvelable (EA-4297)

D2769

**THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE
DE L'UNIVERSITE CHOUAIB DOUKKALI EL JADIDA
ET DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE**

Présentée par Monsieur
Soufiane BAKRI ALAOUI

en vue d'obtenir le grade de
Docteur de l'Université Chouaib Doukkali El Jadida
et de l'Université de Technologie de Compiègne

Spécialité : Génie des Procédés

**Emploi de nouveaux adsorbants biosourcés pour le traitement des
effluents de l'industrie oléicole par infiltration-percolation :
étude du comportement hydrodynamique et performance de filtration**

Thèse soutenue à la Faculté des Sciences d'El Jadida

Le mardi 31 octobre 2023

Devant le Jury composé de

Civilité, Nom et Prénom	Titre	Institution	Qualité
M. JAMA Charafeddine	PU	Centrale Lille Institut, Lille	Président
M. CHAFIK Tarik	PES	Faculté des Sciences et Techniques, Tanger	Rapporteur
M. SINITI Mostapha	PES	Faculté des Sciences, El Jadida	Rapporteur
M. ABOULKAS Adil	PH	Faculté Polydisciplinaire ,Béni Mellal	Rapporteur
M. SALEH Khashayar	PU	Université de Technologie, Compiègne	Examineur
Mme ELFELS Loubna	PH	Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech	Examineur
Mme. LAMY Edvina	MC	Université de Technologie, Compiègne	Directrice de thèse
Mme. ACHAK Mounia	PH	Ecole Nationale des Sciences Appliquées, El Jadida	Directrice de thèse
Mme M'HAMDI Fatima Ezzahrae	PH	Université Abdelmalek Essaâdi, Tétouane	Invitée



Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénierie pour l'Energie (LabSIPE) de l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'El Jadida-Maroc et du laboratoire Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR) de l'Université de Technologie de Compiègne-France et ont été bénéficiés d'un financement de la région haut de France et du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique CNRST du Maroc.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse. Tout d'abord, je voudrais remercier mes directrices de thèse, Professeur **Mounia ACHAK** et Professeur **Edvina LAMY**, pour leur soutien constant, ses conseils éclairés et leur patience. Leur supervision attentive et leur expertise ont été essentiels pour la réussite de ce projet. Je suis reconnaissant pour la confiance qu'elles ont placée en moi, pour m'avoir encouragé à explorer différentes approches et pour m'avoir guidé à travers les moments difficiles. Leurs commentaires constructifs et leurs idées innovantes ont été d'une grande aide pour orienter mes recherches. J'apprécie également leur disponibilité pour répondre à mes questions et discuter de mes résultats, même en dehors des heures de travail normales. Pour tout ce que vous m'avez donné, je vous remercie très sincèrement, bien que mes remerciements ne soient jamais à la hauteur de ce que vous avez fait pour moi.

Mes remerciements s'adressent aussi au Professeur **Abdelwahed HAJJAJI** directeur du laboratoire LabSIPE de l'ENSAJ, et aux Professeur **Isabelle PEZRON** et Professeur **Khashayar SALEH** directeurs du laboratoire TIMR de l'UTC pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et de mettre à ma disposition le matériel nécessaire à la réalisation de ma thèse.

Je tiens également à remercier les membres de mon comité de thèse, Professeur **Charafeddine JAMA**, Professeur **Tarik CHAFIK**, Professeur **Adil ABOULKAS**, Professeur **Mostapha SINITI**, Professeur **Loubna ELFELS**, Professeur **Khashayar SALEH** et professeur **Fatima Ezzahrae M'HAMDI ALAOUI** d'avoir accepté à juger ce travail.

Je souhaite remercier également Pr. Erwann Guénin, Pr. Alla Nesterenko, Pr. Elia Daouk, Pr. Nadia Boussetta, M. Bruno Dauzat, M. Michaël Lefevre, M Adama Konate et bien-sûr Pr Nabil Grimi du laboratoire TIMR pour leur aide et leur soutien.

Je suis reconnaissant envers mes amis et mes collègues pour qui j'ai beaucoup d'estime, Je remercie Tarik Saghouri, Boutaina Moumni, Fatima Elayadi, Sabah Elamraoui, Nouhaila Asdiou, Fracno Otaola, Aoub Hassine, Rémi Bascou, Océane Adriaou, Wadii Arayedh et Xin Zheng pour leur collaboration et leur amitié. Leur soutien a été précieux tout au long de cette expérience de recherche.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes parents : Sidi Lakbir et Khadouja, pour leur amour, leur soutien et leur encouragement tout au long de mes études. Leurs sacrifices et leur dévouement ont été inestimables pour moi et je suis profondément reconnaissant pour tout ce qu'ils ont fait. Leur influence positive sur ma vie et mon travail restera toujours présente avec moi. Merci de m'avoir donné les bases nécessaires pour réaliser mes rêves et atteindre mes objectifs. Je n'oublierai pas à remercier ma petite sœur Loubna et mon petit frère Hicham et toute ma famille pour leur soutien inconditionnel, leur amour et leur encouragement ont été une source de motivation pour moi tout au long de cette aventure. Je suis reconnaissant pour leur compréhension, leur soutien moral et leurs encouragements, même lorsque j'étais submergé de travail et stressé.

Remerciements

Merci à tous pour votre soutien et votre contribution à cette thèse. Votre aide a été inestimable et a grandement contribué à la réussite de cette recherche.

Publications

Alaoui, S.B., Achak, M., Lamy, E. (2023). Hydrodynamic behavior of natural adsorbents filters for water treatment technology. **Chemical Engineering & Technology ceat.202200542**. <https://doi.org/10.1002/ceat.202200542>

Alaoui, S.B., Achak Mounia, Chhiti Younes, M Hamdi Alaoui Fatima Ezzahrae, Lamy Edvina (2022). Coupling the Infiltration-percolation and Solar Distillation Technologies for the Treatment of Olive Mill Wastewater. **Chemical Engineering Transactions 96, 103–108**. <https://doi.org/10.3303/CET2296018>

Alaoui, S.B., Lamy, E., Achak, M. (2022). Assessment of the impact of diluted and pretreated olive mill wastewater on the treatment efficiency by infiltration-percolation using natural bio-adsorbents. **Environmental Science and Pollution Research 30, 16305–16320**. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23373-2>

Achak, M., **Alaoui Bakri, S.**, Chhiti, Y., M'hamdi Alaoui, F.E., Barka, N., Boumya, W. (2021). SARS-CoV-2 in hospital wastewater during outbreak of COVID-19: A review on detection, survival and disinfection technologies. **Science of The Total Environment 761, 143192**. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143192>

Communications

Bakri Alaoui S., Achak M., Chhiti Y., M'Hamdi Alaoui F.E., Lamy E. (2022). Coupling the infiltration-percolation and solar distillation technologies for the treatment of olive mill wastewater, International Conference on Energy, Environment & Digital Transition, 23-26 October, 2022 - Milan, Italy. **(Communication Orale)**.

Bakri Alaoui S., Achak M., Lamy E. (2022). Emploi d'adsorbants naturels à faible coût pour le traitement des effluents liquides issus de l'extraction d'huile d'olive : étude hydrodynamique. SFGP 2022. 15-17 Octobre 2022, Toulouse. **(Poster)**.

Bakri Alaoui S., Achak M., Lamy E. (2022). Natural and low-cost adsorbents use for industrial wastewater treatment purposes. 25th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, August 21-25th, 2022. **(Communication Orale)**.

Bakri Alaoui S., Lamy E., Chhiti Y., M'Hamdi Alaoui F.E., Achak M. (2022). A hybrid system combined the infiltration-percolation and solar distillation process to treat olive mill wastewater and energetic valorization of the residue. 3rd International Conference in Industrial Systems and Processes – SPIIn2022 May, 11- 13, 2022 –ENSA, EL JADIDA – Morocco. **(Communication Orale)**.

Bakri Alaoui S., Achak M., Lamy E. (2022). Traitement des effluents liquides de l'industrie oléicole (margines) par distillation solaire. Journée des doctorants. 25 Février. UTC-Compiègne, France. **(Communication orale).**

Bakri Alaoui S., Achak M., Lamy E. (2021). Treatment of olive mill wastewater by infiltration-percolation using natural and low-cost adsorbents. 13th European Congress of Chemical Engineering, 20-23 September, 2021, Visio conference. **(Communication Orale).**

Bakri Alaoui S., Achak M., Chhiti Y., M'Hamdi Alaoui F.E., Lamy E. (2021). Couplage des technologies d'infiltration percolation et de distillation solaire pour le traitement des effluents liquides issus de l'extraction d'huile d'olive. 7ème Edition Wallonie/Hauts-de-France de la Journée des Jeunes Chercheurs. 25 novembre 2021. Dunkerque, France. **(Communication orale)**

Bakri Alaoui S., Achak M., Lamy E. (2021). Traitement des effluents liquides de l'industrie oléicole (margines) par distillation solaire. Workshop dédié à « **l'agroécologie au service** d'une bioéconomie durable, mythe ou réalité ? » 19 novembre. Beauvais, France. **(Communication orale).**

Bakri Alaoui S., Achak M., Lamy E. (2021). The effect of the dilution and the pretreatment by lime on the efficiency of the treatment of olive mill wastewater by infiltration percolation using natural and low-cost adsorbents, 4th international conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Conversion Energy Applications, 27-29 October, 2021. Marrakech, Morocco. **(Poster)**

Bakri alaoui S., Lamy E, Achak M. (2021). Treatment of olive mill wastewater by infiltration-percolation through filter bed. 9th International Conference on Water Resources in the Mediterranean Basin, 26-28 Mai, 2021, Marrakech, Morocco/Visio conference. **(Communication Orale).**

Bakri Alaoui S., Achak M., Lamy E. (2021). Traitement des effluents de l'industrie oléicole (margines) par infiltration-percolation en utilisant de nouveaux adsorbants issus d'agro-ressources. Les Journées Jeunes Chercheurs Condorcet J2C2, en webinar, 14-15 Janvier 2021. **(Communication flash + Poster)**

Résumé

L'oléiculture est très répandue dans les pays méditerranéens. Toutefois, l'extraction de l'huile d'olive est considérée comme une véritable activité polluante à cause de la production des effluents liquides oléicoles (margines), qui se caractérisent par une forte charge en matière organique et en polyphénols, d'où la nécessité de traitement.

Notre étude s'est concentrée initialement sur l'évaluation des performances d'un système à massif filtrant pour traiter les margines brutes. Pour améliorer l'efficacité de ce système, des adsorbants bio sourcés et moins coûteux, tels que le charbon de bois, les coquilles d'huîtres et l'écorce d'argan ont été ajoutés. De plus, nous avons évalué l'impact des margines diluées par les eaux usées et des margines traitées par la chaux sur la performance de traitement. Les résultats montrent que les colonnes alimentées par les margines diluées ont une meilleure efficacité que celles alimentées par les margines brutes ou prétraitées.

Le comportement hydrodynamique des adsorbants a été étudié en employant des techniques de traçage à l'échelle de laboratoire. L'injection des margines dans les colonnes d'infiltration-percolation ainsi que la modélisation descriptive des données expérimentales a permis d'élucider les mécanismes de transport et d'interaction des margines avec les milieux poreux utilisés et d'étudier leur performance. Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation des adsorbants seuls en colonne conduit à un écoulement uniforme et ceci permet de traiter les effluents liquides d'une manière plus efficace de point de vue de rendement et de pourcentage d'abattement. En fonction de l'adsorbant impliqué, le système stratifié constitué d'une des couches successives de matériaux différents, peut légèrement diminuer l'uniformité de l'écoulement, mais il évite les phénomènes de colmatage qui sont observés pour les colonnes remplies de 100% d'adsorbants. Ainsi, du point de vue durabilité de vie des filtres, l'utilisation des milieux stratifiés qui se caractérisent par un écoulement régionalisé serait plus avantageux. Le choix de l'adsorbant approprié, ainsi que la configuration de la structure des filtres est essentiel pour améliorer l'efficacité du traitement.

Enfin, un couplage des technologies d'infiltration-percolation et de la distillation solaire pour traiter les margines a été proposé dans ce travail. Les résultats ont montré une meilleure réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) et des polyphénols. De plus, la valorisation énergétique des résidus solides récupérés après la distillation a montré que ces derniers ont un pouvoir calorifique intéressant.

Mots clés : *Effluents liquides oléicoles, Infiltration-percolation, filtre multicouche, hydrodynamique, adsorbants, polyphénols, distillation solaire*

Abstract

Olive growing is widespread in the Mediterranean countries. However, the extraction of olive oil is considered a real polluting activity because of the production of Olive Mill Wastewater (OMW), which are characterized by a high load of organic matter and polyphenols, hence the need for treatment.

Our study focused initially on the evaluation of the performance of a filter bed system to treat raw OMW. To improve the efficiency of this system, low-cost natural adsorbents such as charcoal, oyster shells and argan nut shell have been added. In addition, the effect of the dilution of the OMW at 50% with domestic wastewater and the pretreatment with lime was also investigated. The results show that columns fed with diluted OMW have a better efficiency than those fed by raw or pretreated OMW.

The hydrodynamic behavior of adsorbents was studied using laboratory-scale tracing techniques. The injection of the OMW into the infiltration-percolation columns and the descriptive modelling of the experimental data made it possible to elucidate the mechanisms of transport and interaction of the OMW with the porous media used and to study their performance. The results showed a more uniform flow in the columns that were packed with 100% adsorbents leads to uniform flow, and this makes it possible to treat liquid effluents more efficiently in terms of efficiency and removal rate. Depending on the adsorbent involved, the stratified system consisting of one of the successive layers of different materials may slightly decrease the uniformity of the flow, but it avoids the clogging phenomena that were observed for the columns filled with 100% adsorbents. Thus, from the point of view of the durability of filters, the use of stratified media characterized by a less uniform flow would be more advantageous. The choice of the appropriate adsorbent, as well as the configuration of the filter structure, is crucial to improve treatment efficiency.

Finally, a combination of infiltration-percolation and solar distillation technologies to treat the OMW has been proposed in this work. The results showed a better removal of the chemical oxygen demand (COD) and polyphenols with these technologies combined. In addition, the high heating value of the solid residues recovered after distillation has shown that they have an interesting calorific value.

Keywords: *Olive Mill Wastewater, Infiltration-percolation, Multi-Soil-Layering, Hydrodynamics, Adsorbants, Polyphenols, Solar distillation.*

Table de matière

Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	5
I. Situation oléicole internationale.....	6
I.1 Secteur oléicole à l'échelle mondiale.....	6
I.2 Secteur oléicole à l'échelle nationale.....	8
II. Procédés d'extraction d'huile d'olive	8
II.1 Procédé d'extraction en discontinu (système à presses)	9
II.2 Procédés d'extraction en continu (systèmes de centrifugation)	10
II.2.1 Procédé continu à trois phases	10
II.2.2 Procédé continu à deux phases.....	11
III. Sous-produits de l'industrie oléicole.....	11
III.1 Résidus solides de l'industrie oléicole : Grignons	12
III.2 Résidus liquides de l'industrie oléicole : Margines	12
III.3 Composition chimique des margines	12
III.3.1 Fraction organique	13
III.3.2 Fraction minérale	15
III.3.3 Caractérisation physico-chimique des margines.....	16
IV. Problématiques environnementales des margines.....	17
IV.1 Impact des margines sur le sol	17
IV.2 Impact des margines sur la nappe et les cours d'eaux	18
IV.3 Impacts des margines sur les plantes	18
V. Procédés de traitement des effluents de l'industrie oléicole	19
V.1 Procédés physico-chimiques	19
V.1.1 Filtration membranaire.....	19
V.1.2 Coagulation-floculation	19
V.1.3 Adsorption.....	20
V.2 Procédés thermiques	21
V.2.1 Evaporation naturelle	21
V.2.2 Evaporation forcée	21
V.2.3 Incinération	21
V.3 Procédés biologiques	21
V.3.1 Traitement aérobie	21
V.3.2 Traitement anaérobie.....	22
VI. Traitement des margines par infiltration percolation	22
VI.1 Rôle du substrat.....	23

VI.2	Elimination de la matière organique	24
VI.3	Elimination de la matière azotée	24
VI.3.1	Ammonification	25
VI.3.2	Nitrification	25
VI.3.3	Dénitrification	26
VI.4	Elimination du phosphore	26
VI.5	Colmatage du système d'infiltration-percolation.....	26
VI.5.1	Colmatage physique.....	26
VI.5.2	Colmatage biologique	27
VI.6	Amélioration du système d'infiltration-percolation.....	27
VI.6.1	Amélioration de la composition des filtres	28
VII.	Distillation solaire	28
VII.1	Principe de la distillation solaire.....	29
VII.2	Types de distillateur solaire	29
VII.2.1	Distillateur solaire à pente unique.....	30
VII.2.2	Distillateur solaire à double pente.....	30
VII.2.3	Distillateur solaire à cascade.....	30
VII.2.4	Distillateur solaire pyramide.....	31
VII.3	Paramètres influençant le fonctionnement d'un distillateur solaire	31
VII.3.1	Paramètres internes	31
VII.3.2	Paramètres externes.....	32
VIII.	Caractérisation d'un milieu poreux.....	32
VIII.1	Porosité et distribution de taille de pores du milieu poreux	33
VIII.2	Milieu à double porosité	34
VIII.3	Propriétés chimiques du milieu poreux.....	35
VIII.4	Teneur en eau des sols	35
IX.	Ecoulement en milieu poreux	37
IX.1	Volume élémentaire représentatif	37
IX.2	Équation de Darcy.....	37
IX.3	Equation de continuité	39
IX.4	Test de traçage et caractérisation de l'écoulement dans un milieu poreux	39
IX.5	Mécanisme de transport	40
IX.6	Modélisation du transport de solutés	42
IX.6.1	Equation de Convection-Dispersion	42
IX.6.2	Equation Mobile-IMmobile Modèle (MIM) pour les milieux poreux hétérogènes	42
IX.6.3	Modélisation du transport et de la rétention des polyphénols des margines	44
X.	Conclusion	47

XI.	Références.....	49
Chapitre II : Etude de l'effet des adsorbants sur la réduction de la charge polluante des margines par la technique d'infiltration-percolation59		
I.	Introduction.....	60
II.	Matériels et méthodes	62
II.1	Echantillonnage et origine des margines et des eaux usées	62
II.2	Récolte et préparation des adsorbants	62
II.3	Caractérisation physico-chimique des effluents oléicoles	63
II.3.1	Potentiel d'hydrogène (pH).....	63
II.3.2	Conductivité électrique	63
II.3.3	Turbidité.....	64
II.3.4	Demande chimique en oxygène (DCO)	64
II.3.5	Polyphénols.....	64
II.3.6	Orthophosphates.....	65
II.3.7	Phosphore total.....	65
II.3.8	Ions d'ammonium	65
II.3.9	Nitrate	65
II.4	Caractérisation physico-chimique des adsorbants	66
II.4.1	Potentiel d'hydrogène (pH).....	66
II.4.2	Conductivité.....	66
II.4.3	Matière sèche	66
II.4.4	Matière minérale	66
II.4.5	Matière organique	66
II.4.6	Distribution de tailles de particules.....	66
II.4.7	Distribution de taille de pores	67
II.4.8	Masse volumique apparente et spécifique.....	67
II.4.9	Microscope Electronique à balayage (MEB)	68
II.5	Prétraitement des margines par la chaux.....	69
II.6	Essais préliminaires d'infiltration-percolation.....	69
II.7	Dispositif expérimental.....	70
II.8	Analyse en composante principale (ACP)	73
III.	Résultats et discussions.....	75
III.1	Caractérisation physico-chimique des margines.....	75
III.2	Caractérisation des adsorbants	78
III.2.1	Caractérisation physico-chimique des adsorbants	78
III.2.2	Microscope électronique à balayage (MEB).....	80
III.2.3	Diffraction des Rayon X DRX.....	80

III.3	Prétraitement des margines par la chaux.....	82
III.3.1	Evolution du pH.....	83
III.3.2	Evolution de la DCO.....	83
III.3.3	Evolution des polyphénols.....	84
III.3.4	Conclusion.....	85
III.4	Traitement des margines par infiltration-percolation.....	85
III.4.1	Evolution du pH.....	86
III.4.2	Evolution de la conductivité électrique (CE).....	88
III.4.3	Evolution de la DCO totale.....	90
III.4.4	Evolution de la DCO dissoute.....	94
III.4.5	Evolution des polyphénols.....	98
III.4.6	Evolution d'orthophosphate et du phosphore total.....	103
III.4.7	Evolution de l'azote.....	108
IV.	Synthèse générale par analyse en composantes principales (ACP).....	114
IV.1	Distribution de l'inertie par les valeurs propres (Eigen values).....	115
IV.2	Graphique des variables.....	116
IV.3	Graphique des individus.....	118
IV.4	Biplot.....	119
V.	Conclusion.....	120
VI.	Références.....	123
Chapitre III : Hydrodynamique et transport de polluants dans les milieux poreux adsorbants.....		129
I.	Introduction.....	130
II.	Matériels et méthodes.....	134
II.1	Préparation des échantillons.....	134
II.2	Dispositif expérimental.....	134
II.3	Préparation des colonnes.....	136
II.4	Percolation du traceur et des composés phénoliques des margines.....	139
II.5	Analyse des courbes d'élution.....	139
II.6	Modélisation du transfert de solutés non réactifs et détermination des paramètres hydrodispersifs.....	142
II.7	Transfert de polluants : mécanismes de transport et de dépôt des margines.....	144
III.	Résultats et discussion.....	145
III.1	Caractérisation de l'écoulement dans les milieux poreux.....	145
III.1.1	Caractéristiques physiques des colonnes des matrices poreuses constituées de 100% milieu poreux (colonnes témoins).....	145
III.1.2	Écoulement dans les matrices poreuses constituées de 100% milieu poreux (colonnes témoins).....	148

III.1.3	Estimation de l'uniformité d'écoulement à l'aide des courbes d'élution et du modèle MIM des matrices poreuses constituées de 100% milieux poreux (colonnes témoins).....	151
III.2	Caractérisation de l'écoulement dans les matrices poreuses agrégats (colonnes de mélange)	158
III.2.1	Caractéristiques physiques des colonnes remplies des matrices poreuses agrégats (20% d'adsorbant+ 10% sciure de bois +70% sable).....	158
III.2.2	Écoulement dans les matrices poreuses agrégats (colonnes de mélange).....	160
III.2.3	Estimation de l'uniformité d'écoulement à l'aide des courbes d'élution et du modèle MIM des matrices poreuses agrégats (colonnes de mélange).....	161
III.3	Caractérisation de l'écoulement dans les colonnes stratifiées	166
III.3.1	Caractéristiques physiques des colonnes stratifiées.....	166
III.3.2	Écoulement dans les colonnes stratifiées	166
III.3.3	Estimation de l'uniformité d'écoulement à l'aide des courbes d'élution et du modèle MIM des colonnes stratifiées	167
III.4	Effet de la vitesse sur l'écoulement dans les milieux poreux	172
III.4.1	Bilans de masse et facteurs de retard	172
III.4.2	Effet de la vitesse sur l'uniformité l'écoulement dans les milieux adsorbants	178
III.5	Synthèse de la quantification de l'écoulement dans les milieux poreux et effet de configuration de mise en place du system filtrant.....	185
III.6	Etude du transfert des margines	188
III.6.1	Transport et rétention des polyphénols des margines dans les colonnes témoins.....	190
III.6.2	Transport et rétention des polyphénols des margines dans les colonnes stratifiées	197
III.7	Synthèse générale.....	205
IV.	Références.....	208
Chapitre IV : Amélioration de la performance de traitement des effluents de l'industrie oléicole par un système hybride composé d'infiltration-percolation et distillation solaire.....		215
I.	Introduction.....	216
II.	Matériels et méthodes	217
II.1	Origine et caractérisation physico-chimique des effluents de l'industrie oléicole.....	217
II.2	Conception du distillateur solaire	218
II.3	Protocole expérimental	219
II.4	Analyses élémentaires des résidus solides	220
II.5	Pouvoir calorifique supérieur.....	221
III.	Résultats et discussion	222
III.1	Evolution de la température, du débit et du volume de distillat récupéré.....	222
III.2	Traitement des margines par distillation solaire	227
III.2.1	Traitement des margines brutes par distillation solaire.....	227
III.2.2	Traitement des margines brutes filtrées par distillation solaire (Système hybride)	228

Liste des matières

III.2.3	Traitement des margines diluées et filtrées par distillation solaire (Système hybride)	
	231	
III.3	Analyses élémentaires et pouvoir calorifique supérieur (PCS) des résidus solides	233
IV.	Conclusion	234
	Conclusions générales et perspectives	239

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Production d'huile d'olive en 1000 Tonnes selon le conseil oléicole international (COI 2021).....	7
Tableau I.2: Valeurs minimales et maximales des minéraux et métaux lourds des margines selon le système d'extraction (Sounni, 2021)	16
Tableau II.1: Composition des couches de mélange et des couches perméables dans les colonnes d'infiltration-percolation	71
Tableau II.2 : Caractérisation physico-chimique des margines brutes, diluées et prétraitées par la chaux	78
Tableau II.3: Caractérisation physico-chimique des substrats.....	79
Tableau II.4: Analyse de la composition des adsorbants, du sable et de la pozzolane par DRX	81
Tableau II.5: Concentration moyenne de tous les paramètres physico-chimiques des margines avant et après traitement par toutes les colonnes	115
Tableau II.6. Tableau d'abréviation des colonnes	115
Tableau II.7: Valeurs propres des différentes composantes principales.....	116
Tableau III.1 : composition des colonnes d'éluion utilisées.....	137
Tableau III.2:Résumé des caractéristiques physiques moyennes pour chaque milieu poreux	146
Tableau III.3: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne et valeurs obtenus du bilan de masse et facteur de retard des colonnes 100% adsorbant	150
Tableau III.4: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus par le calage du modèle sur les données expérimentales grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D des matrices poreuses constituées de 100% milieux poreux (colonnes témoins).....	155
Tableau III.5: Résumé des caractéristiques physiques moyennes des colonnes de mélanges	159
Tableau III.6: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne et valeurs obtenues du bilan de masse et facteur de retard des milieux homogènes	161
Tableau III.7: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D des milieux agrégats (colonnes de mélanges).....	165

Liste des tableaux

Tableau III.8: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne et valeurs obtenus du bilan de masse et facteur de retard des colonnes stratifiées à faible vitesse	167
Tableau III.9: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D des colonnes stratifiées MSL	171
Tableau III.10: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne et valeurs obtenues du bilan de masse et du facteur de retard dans les milieux hétérogènes à deux vitesses	175
Tableau III.11: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D des milieux hétérogènes à deux vitesses	183
Tableau III.12 : Résumé des conditions opératoires pour l'étude de transfert des polyphénols sur colonne et valeurs obtenus du bilan de masse et facteur de retard des colonnes témoins à faible vitesse.....	193
Tableau III.13: Récapitulatif des paramètres de transfert de polyphénols des margines obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D des colonnes témoins à faible vitesse	196
Tableau III. 14: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de transfert des polyphénols des sur colonne et valeurs obtenus du bilan de masse et facteur de retard des colonnes stratifiées à faible vitesse.....	199
Tableau III. 15: Récapitulatif des paramètres de transfert de polyphénols des margines obtenus grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D des colonnes stratifiées à faible vitesse .	204
Tableau IV. 1: composant de distillateur solaire	219
Tableau IV. 2: Résultats de la distillation solaire des trois types des margines utilisées	227
Tableau IV. 3: Caractérisation physico-chimique des margines avant et après filtration et distillation	230
Tableau IV. 4: Pouvoir calorifique supérieure des résidus solides du distillateur solaire	233

Liste des Figures

Figure I.1: Pourcentage de production d'huile d'olive dans les pays méditerranéens en 2019/2020	6
Figure I.2: Pourcentage de production d'huile d'olive dans le monde en 2019/2020.	7
Figure I.3: Extraction de l'huile d'olive par le système de presse traditionnel.	10
Figure I.4: Extraction de l'huile d'olive par le système moderne en continu.....	11
Figure I.5: Cycle de l'eau	23
Figure I.6: Schéma d'un distillateur solaire simple	30
Figure I.7: Distillateur solaire à double pente.....	31
Figure I.8: Distillateur solaire à cascade.....	31
Figure I.9: Différents types de pores.....	33
Figure I.10: Représentation schématique d'un milieu granulaire avec inter et intra porosité (a) et porosité de fissure (b).....	35
Figure I.11: Concept du REV : transition de l'échelle microscopique à un niveau macroscopique continu.....	37
Figure II.1: Points d'échantillonnage des margines (noir), des eaux usées, sable, sciure de bois et charbon de bois (jaune), coquilles d'huîtres (blanc), écorce d'argan (vert) et la pouzzolane (gris) au Maroc.....	63
Figure II. 2: Granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument Ltd.....	67
Figure II. 3: Porosimètre à intrusion de mercure « AutoPore IV 9500 V1.07 Micromeritics » (a), principe de la porosimétrie à intrusion de mercure (b).....	67
Figure II. 4: Densitap Granuloshop (a), pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de Micromeritics (b).....	68
Figure II. 5 : Microscope Electronique à Balayage MEB XL-30, Philips (a), principe de fonctionnement du MEB (b)	69
Figure II. 6: Dispositif expérimental d'infiltration percolation	72
Figure II. 7: Colonnes expérimentales d'infiltration-percolation.....	72
Figure II. 8 : Construction des trois premières composantes principales dans l'espace des individus.....	73
Figure II. 9: Distribution des individus dans l'espace des variables (Score Plot) et la distribution des variables dans l'espace des individus (Loading Plot)	75
Figure II. 10: Distribution de taille des particules pour les couches de mélange	79

Figure II. 11: Images MEB représentatives du sable (a), sciure de bois (b), pouzzolane (c), charbon de bois (d), coquilles d’huitres (e) et d’écorce d’argan (f).....	80
Figure II. 12: Spectres de DRX du sable (a), pouzzolane (b), charbon de bois (c), coquilles d'huitres (d), écorce d'argan (e) et sciure de bois (f).....	82
Figure II. 13: Evolution de pH en fonction de la dose de la chaux ajoutée	83
Figure II. 14: Evolution du pourcentage de rétention de polyphénols et de la DCO en fonction de la dose de la chaux ajoutée.....	85
Figure II. 15 : Evolution du pH dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d’huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d’écorce d’argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i).....	87
Figure II. 16 : Evolution de la conductivité électrique (CE) dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d’huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d’écorce d’argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)	89
Figure II. 17 : Evolution de la demande chimique en oxygène (DCO) dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.B) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d’huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d’écorce d’argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i).....	93
Figure II. 18 : Evolution de la demande chimique en oxygène dissoute (DCO dissoute) dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d’huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d’écorce d’argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)	97
Figure II. 19 : Evolution des polyphénols dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d’huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d’écorce d’argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i).....	102
Figure II. 20 : Evolution d’orthophosphate PO_4^{3-} dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et	

dans les colonnes des coquilles d’huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d’écorce d’argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i).....	104
Figure II. 21 : Evolution du phosphore totale (PT) dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d’huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d’écorce d’argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i).....	106
Figure II. 22: Evolution d’azote ammoniacale NH_4^+ dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d’huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d’écorce d’argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i).....	110
Figure II. 23: Evolution des nitrates NO_3^- dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d’huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d’écorce d’argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)	113
Figure II. 24: Décomposition de l’inertie de chaque composante principale (les valeurs propres).	116
Figure II. 25: Cercle de corrélation des variables selon le premier plan factoriel (CP1 et CP2)	117
Figure II. 26: Qualité de représentation des variables sur le 5 premières CP	118
Figure II. 27 : Représentation des individus dans le 1er plan factoriel (CP1(73,34 %), CP2(20,10 %))	119
Figure II. 28 : Biplot selon le premier plan factoriel (CP1(73,34 %), CP2(20,10 %)).....	120
Figure III. 1: Dispositif expérimental du test de traçage	136
Figure III. 2: Configurations de remplissage de colonnes utilisées durant les expériences d’écoulement et de transport des margines	137
Figure III. 3: Schéma de saturation et conditionnement de chaque colonne	138
Figure III. 4: Exemple des courbes d’élution dimensionnés (a) et courbes d’élution adimensionnées (b)	140

Figure III. 5: Distribution de la taille des particules pour les milieux poreux témoins (100% sable, 100% sciure de bois, 100% charbon de bois, 100% coquilles d’huitres et 100% écorce d’argan)	147
Figure III. 6 : Distributions représentatives de tailles de pores pour les milieux poreux témoins (100% sable, 100% pouzzolane, 100% sciure de bois, 100% charbon de bois, 100% coquilles d’huitres et 100% écorce d’argan) estimées via prosimètre à intrusion de mercure	148
Figure III. 7 : Courbes d’élution du traceur dans les colonnes témoins de sable (a), de sciures de bois (b) et de pouzzolane (c) à une vitesse de Darcy $0,57 \pm 0,03$ cm/min.....	154
Figure III. 8 : Courbes d’élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes des adsorbants : 100% charbon de bois (a), 100% coquilles d’huitres (b) et 100% écorce d’argan (c) à une vitesse de darcy de $0,56 \pm 0,01$ cm/min.....	158
Figure III. 9: Distribution de taille des particules pour les milieux poreux agrégats (colonnes de mélange) obtenue par des mesures au granulomètre laser	159
Figure III. 10 : Courbes d’élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes de mélange : mélange de charbon de bois (a), mélange de coquilles d’huitres (b) et mélange d’écorce d’argan (c) à une vitesse de Darcy de $0,56 \pm 0,01$ cm/min.....	163
Figure III. 11 : Courbes d’élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes stratifiées MSL : MSL charbon de bois (a), MSL coquilles d’huitres (b) et MSL écorce d’argan (c) à une vitesse de Darcy de $0,56 \pm 0,03$ cm/min.....	169
Figure III. 12: Effet de la vitesse d’écoulement sur le bilan de masse du traçage dans les colonnes témoins, colonnes de mélange et colonnes stratifiées à 0,56 cm/min (orange) et 0,88 cm/min (vert hachuré).....	172
Figure III. 13: Effet de la vitesse d’écoulement sur le facteur de retard dans les colonnes témoins, de mélange et stratifiées à 0,56 cm/min(orange) et 0,88 cm/min (vert hachuré)....	173
Figure III. 14: Courbes d’élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes témoins : sable (a), pouzzolane (b), sciure de bois (c), charbon de bois (d), coquilles d’huitres (e) et écorce d’argan (f) à deux vitesses de Darcy 0,56 cm/min (rouge) et 0,88 cm/min (vert)	176
Figure III. 15: Courbes d’élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes de mélange : de charbon de bois (a), des coquilles d’huitres (b) et d’écorce d’argan (c) à deux vitesses de Darcy 0,56 cm/min (rouge) et 0,88 cm/min (vert).....	177
Figure III. 16: Courbes d’élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes stratifiées : MSL charbon de bois (a), MSL coquilles d’huitres (b) et MSL écorce d’argan (c) à deux vitesses de Darcy 0,56 cm/min (rouge) et 0,88 cm/min (vert).....	178

Figure III. 17: Effet de la vitesse sur le pourcentage de la fraction mobile θ_m/θ (%).....	182
Figure III. 18: Effet de la vitesse sur la dispersivité (cm).....	182
Figure III. 19 : Effet de la structure utilisée (milieux poreux à 100%, mélange et stratification) sur la fraction d'eau mobile	186
Figure III. 20: Effet de structure des colonnes sur la dispersivité (cm) du milieu.....	187
Figure III. 21 : Courbes d'élutions expérimentales et modélisées des polyphénols dans les colonnes de 100% charbon de bois (a), 100% coquilles d'huitres et 100% écorce d'argan..	191
Figure III. 22: Courbes d'élutions expérimentales et modélisées des polyphénols dans les colonnes stratifiées : MSL charbon de bois (a), MSL coquilles d'huitres (b) et MSL écorce d'argan (c)	198
Figure III. 23: Diamètre des molécules des polyphénols.....	203
Figure III. 24 : Comparaison du pourcentage des polyphénols retenue en colonne en fonction de la fraction mobile (a) et la dispersivité d'écoulement (b)	207
Figure III. 25 : Coefficient d'attachement K_{Att} et de détachement K_{Det} pour toutes les colonnes témoins et stratifiées (a) et un zoom sur les colonnes de charbon de bois et d'écorce d'argan témoins et stratifiées (b).....	207
Figure IV. 1: Schéma de distillateur solaire (a) et dispositif expérimental du distillateur solaire utilisé (b).....	218
Figure IV. 2: Système d'acquisition 34972A LXI (a) et « Benchlink data logger 3 » logiciel (b)	220
Figure IV. 3: Points de mesure de température dans le distillateur solaire : température ambiante (1), température de la vapeur dans le distillateur (2), température des margines dans le bassin (3) et la température de la vitre (4) (Points en rouge).....	220
Figure IV. 4: Analyseur élémentaire CHNS-O Flash 2000	221
Figure IV. 5: Bombe calorimétrique IKA C2000 Calorimeter Basic	222
Figure IV. 6: Volume cumulé (a), débit du distillat récupéré (b) et évolution de la température dans le distillateur solaire durant les 3 jours de la distillation pour les margines brutes (c) .	223
Figure IV. 7: Volume cumulé (a), débit du distillat récupéré (b) et évolution de la température dans le distillateur solaire durant les 3 jours de la distillation pour les margines brutes et filtrées (c)	224

Figure IV. 8: Volume cumulé (a), débit du distillat récupéré (b) et évolution de la température dans le distillateur solaire durant les 3 jours de la distillation pour les margines diluées et filtrées (c)	225
Figure IV. 9: Dispositif expérimental du système de traitement des margines par distillation solaire	227
Figure IV. 10: Dispositif expérimental du système hybride de traitement des margines par infiltration-percolation et distillation solaire	229
Figure IV. 11 : le pH et la conductivité électrique des margines brutes avant et après filtration, des margines diluées avant et après filtration et du distillat des margines brutes, des margines brutes filtrées et des margines diluées filtrées	232
Figure IV. 12: Pourcentage de rétention (%) de la DCO et des polyphénols des margines brutes et diluées par les systèmes d'infiltration-percolation, distillation solaire et système hybride	233

Liste des abréviations

ACP	Analyse en composante principale
BIM	BIModal advection model
CDE	Convection dispersion modèle
CE	Conductivité électrique
COI	Conseil Oléicole International
CP	Composante principale
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DRX	Diffraction des Rayon X
GC	Chromatographie gazeuse
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MES	Matière en suspension
MIM	Mobile-IMmobile Modèle
MSL	Multi-Sand-Layering
NTU	Nephelometric
OP	Orthophosphate
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieure
pH	Potentielle d'hydrogène
PT	Phosphore totale
S.E. Coeff.	Coefficient d'erreur standard
Span	Facteur caractérisant l'étalement de la distribution granulométrique
UE	Union Européen
TCD	Détecteur à conductibilité thermique
UV/VIS	Ultraviolet visible
VER	Volume élémentaire représentatif

Liste des symboles

A_s	m^2	Section du milieu poreux
BM	-	Bilan de matière
C	$mol.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$	Concentration du traceur/polyphénols de la solution
C_0	$mol.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$	Concentration initiale en traceur/ polyphénols
C_f	$g.L^{-1}$	Concentration finale
C_{im}	$g.L^{-1}$	Concentration en soluté dans la région immobile

Liste des abréviations et des symboles

C_i	$g.L^{-1}$	Concentration initiale
C_m	$g.L^{-1}$	Concentration en soluté dans la région mobile
$C_{soluté}$	$g.L^{-1}$	Concentration en soluté en phase liquide
$C(t)$	$g.L^{-1}$	Concentration en soluté en sortie de colonne
D_{ij}		Tenseur du coefficient de dispersion
D_{mo}	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion moléculaire
d_{10}	M	Diamètre pour lequel 10% des particules sont plus petites
d_{50}	M	Diamètre médian des grains
d_{60}	M	Diamètre pour lequel 60% des particules sont plus petites
d_m	M	Diamètre médian des grains
D_m	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de dispersion dans la région mobile
f_{im}	%	Fraction d'eau immobile
f_m	%	Fraction d'eau mobile
h	M	Hauteur piézométrique
H	M	Hauteur piézométrique totale
h_c	M	Distance entre la surface et l'extrémité du capillaire
$J_{convection}$	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	Flux convectif
$J_{dispersion}$	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	Flux dispersif
k	m^2	Perméabilité intrinsèque du milieu poreux
K	$m.s^{-1}$	Conductivité hydraulique du milieu poreux
k_{att}	s^{-1}	Coefficient de dépôt
k_d	s^{-1}	Coefficient de relargage
$l1$	-	Les coordonnées factorielles des individus dans l'espace des individus
L_c	M	Longueur de la colonne
m_{eau}	Kg	Masse d'eau
m_s	Kg	Masse de solide du milieu poreux
M_{tot}	g	Masse totale de soluté dans le sol
P	Pa	Pression
Pe	-	Nombre de Peclet
$P1$	-	Le poids factoriel des variables
q	$cm.min^{-1}$ ou $m.s^{-1}$	Vitesse de Darcy
Q	$m^3.s^{-1}$	Débit volumique moyen
qm	$kg.s^{-1}$	Débit massique du fluide
R	-	Facteur de retard
S	%	Degré de saturation
s	qté de soluté. g^{-1} milieu poreux	Concentration en soluté au sein du solide
s_{max}	qté de soluté. g^{-1} milieu poreux	Concentration maximale en surface du solide
t	s ou min	Temps
T	°C	Température
$t1$	-	Les coordonnées factorielles des individus dans l'espace des variables.
$t_{conv-disp}$	S	Le temps de convection-dispersion
t_{α}	s ou min	Le temps d'échange
t_s	s ou min	Temps de séjour du traceur ou des margines dans la colonne

Liste des abréviations et des symboles

u_i et u_j	$m.s^{-1}$	Vitesse de pore, respectivement dans les dimensions i et j
U_i	-	Indice d'uniformité
u_m	$m.s^{-1}$	Vitesse moyenne de l'eau dans les pores de la région mobile
u_p	-	Tenseur de la vitesse de pore
u_x	$m.s^{-1}$	Vitesse de ligne de courant du fluide
V_{eau}	m^3	Volume d'eau
V_{pores}	m^3	Volumes des pores
V_s	m^3	Volume du milieu poreux (phase solide)
V_{total}	m^3	Volume total du système
V_0	m^3	Volume poreux
w	-	Teneur massique en eau
x	M	Distance
X	-	La matrice des données contenant les variables et les individus
X^T	-	La matrice des données transposées
V_1	-	Le poids factoriel des individus
z_h	M	Coordonnée ou altitude
α	s^{-1} ou min^{-1}	Coefficient de transfert de matière du soluté entre les deux régions
α_s	-	Efficacité de collage total sur le solide
θ	-	Teneur volumique en eau
θ_m	-	Fraction volumique d'eau dans la région mobile
θ_{im}	-	Fraction volumique d'eau dans la région immobile
δ_{ij}	-	Symbole de Kronecker
δt	S	Temps d'injection du traceur ou des margines
η_0	-	Efficacité de collecteur de simple contact
λ	M	Dispersivité du milieu
λ_L	M	Dispersivité longitudinale
λ_T	M	Dispersivité transversale
λ_{vitre}	W/m. k	Conductivité thermique
μ	$Kg.m^{-2}.s^{-2}$	Viscosité dynamique du fluide
μ_0	S	Moment d'ordre zéro
μ_1	s^2	Moment d'ordre un
ρ	$g.mL^{-1}$	Densité du milieu poreux
ρ_d	$g.mL^{-1}$	La masse volumique apparente
ρ_s	$g.mL^{-1}$	La masse volumique réelle
τ_s	s ou min	Temps de séjour théorique de l'eau
τ_{tot}	(-)	Facteur de tortuosité
ϕ	-	Porosité
Ψ_t	-	Coefficient de dépôt dépendant du temps

Introduction générale

Les dernières décennies ont remarqué une augmentation démographique exponentielle, pour atteindre plus de 8 milliards de populations dans le monde en 2023 (UN, 2022). Cet accroissement démographique est accompagné d'une expansion industrielle et du développement de l'agriculture par l'utilisation intensive des ressources naturelles faiblement renouvelable, comme l'eau avec une consommation annuelle de plus de 4.10^{11} m³ par an (WWC, 2022). Ceci génère selon Jones et al., (2021) $3,5.10^{11}$ m³ des eaux usées, dont 52 % ($1,8.10^{11}$ m³/an) de ce volume est collecté et traité et 48 % sont rejetés dans l'environnement. Ces dernières contribuent certainement à la pollution et à la dégradation de l'environnement, le changement climatique et la détérioration de la santé publique.

Le secteur industriel a une majeure participation sur la détérioration de l'environnement naturel, à cause de l'immense production des déchets industriels (liquide, solide et gazeuse). Ceci n'impacte pas que les régions industrielles, mais cela peut se propager et engendrer des conséquences désastreuses même dans les régions non industrielles.

Parmi ces industries, on peut citer l'industrie oléicole qui se concentre principalement dans les pays du pourtour méditerranéen avec un patrimoine de 900 millions d'arbres répartis sur 10 millions hectares (Messineo et al., 2020) et une production annuelle d'huile d'olive de 3,26 millions tonnes en 2019/2020 (COI, 2022). En revanche, cette industrie génère deux autres sous-produits qui sont les grignons (résidus solides) et les effluents liquides oléicoles (margines). La quantité des margines produite mondialement est estimée entre 25 et 40 millions m³, et 90% de cette quantité est concentrée au niveau des pays du bassin méditerranéen. Ces margines sont caractérisées par une couleur brun-rougeâtre à noir (Zaier et al., 2017), une forte charge en matière organique avec des concentrations très élevées en termes de demande chimique en oxygène (DCO) et demande biologique en oxygène (DBO), et notamment en termes des composés phénoliques. Par conséquent, le rejet de ces effluents dans le milieu naturel sans traitement préalable cause des effets polluants considérables sur l'écosystème et provoque des nuisances pour les différents systèmes récepteurs terrestres et aquatiques (Benyahia et Zein, 2003).

Pour faire face à ce problème, des lois ont été mis en place par le législatif marocain pour lutter contre le rejet de ces effluents dans le milieu naturel, notamment le décret N° 2-04-553 du 24 janvier 2005 relatif au déversement direct ou indirect des eaux polluées dans les eaux

superficielles ou souterraines. De plus, des arrêtés publiés entre 2006 et 2013 fixent les valeurs limites à respecter (VLR) par les déversements au Maroc.

En outre, le traitement des margines était le sujet d'étude de plusieurs chercheurs, dans le but de réduire leurs impacts sur l'environnement et leur valorisation. Parmi les techniques utilisées, on peut citer la coagulation-floculation, l'évaporation naturelle et forcée, la filtration membranaire, l'adsorption et la biodégradation (Jarboui et al., 2010; Sbai et Loukili, 2015; Ziati et al., 2017; Messineo et al., 2020). Ces procédés montrent leur capacité à traiter les margines en obtenant des résultats satisfaisants. Lors de ces dernières années, la science devient de plus en plus orientée à la recherche des technologies écologiques et durables pour le traitement des eaux avec un faible prix.

Dans ce contexte, on peut citer deux techniques qui remplissent ces conditions : l'infiltration-percolation et la distillation solaire. La technique d'infiltration-percolation est une imitation d'un système naturel qui consiste à faire passer l'eau à travers un milieu granulaire (le sol). Au cours de ce phénomène, des traitements biologiques et physico-chimiques de ces eaux ont lieu pour les traiter et éliminer les matières polluantes qu'elles contiennent. Plusieurs travaux ont utilisé cette technique pour traiter les eaux usées en général (Bali, 2010; Bali et al., 2019), et les margines en particulier (Achak et al., 2009; Achak et al., 2019; Arafa et al., 2018). En effet, ce système est connu par sa capacité à traiter une grande quantité des effluents liquides, son faible coût et la disponibilité des matériaux filtrants utilisés, ainsi que sa longue durabilité. En ce qui concerne la distillation solaire, celle-ci est une technologie principalement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer (Abujazar et al., 2016) et elle a également été appliquée pour le traitement des margines (Jaradat et al., 2018). Cette technologie utilise les rayonnements solaires pour évaporer l'eau douce contenue dans l'eau souillée, en réduisant ainsi son volume d'origine et rendant les boues restantes plus faciles à gérer pour un traitement ultérieur. Son principe est basé sur la création de l'effet de serre, où l'énergie solaire incidente, passant par une couverture transparente, est absorbée par une surface noire, qui se réchauffe et émet dans le champ de longues longueurs d'onde qui ne peuvent plus passer à travers le verre, créant ainsi un piège à chaleur (Boukerzaza et al., 2007). La vapeur d'eau finit par se condenser sur le vitrage qui est relativement plus froid et incliné pour la recueillir sous forme de condensat dans des gouttières (Rida, 2012; Ouar et Elamine, 2022).

Dans ce contexte, ce projet de thèse a pour objectif le traitement des margines en utilisant la technique de distillation solaire et la technique d'infiltration-percolation, impliquant un

système de filtre multicouche. Des adsorbants naturels et moins coûteux ont été employés afin d'améliorer la capacité du massif filtrant à retenir la matière polluante des margines comme le charbon de bois, les coquilles d'huitres et l'écorce d'argan. En effet, plusieurs travaux ont fait l'objet d'un traitement des margines par ce système en déterminant l'efficacité de traitement par des mesures de la concentration de la matière polluante avant et après traitement (Achak et al., 2009; Herradi et al., 2017; Benamar et al., 2020; Alaoui et al., 2022). Cependant, dans la littérature, peu de travaux ont traité le phénomène de transfert des margines dans les colonnes d'infiltration-percolation (Lissaneddine et al., 2022; Seferou et al., 2013). Dans cette étude, on s'intéressera d'abord aux phénomènes d'écoulement de l'eau dans les colonnes d'infiltration-percolation. Ensuite, on étudiera les mécanismes intervenants lors du transfert des composés phénoliques des margines à travers le milieu poreux en comparaison avec la molécule d'eau comme traceur. L'effet de la stratification sur les mécanismes d'écoulement de l'eau et du transfert des margines est étudié en comparant les données expérimentales ainsi que celles obtenues par la modélisation en utilisant un modèle de transport, connu sous le nom modèle MIM (Mobile IMmobile). Le couplage du système d'infiltration-percolation avec le système de la distillation solaire a été également étudié, tout en comparant les résultats de chaque technique séparément.

Les différents travaux réalisés au cours de cette thèse sont présentés dans ce manuscrit sous forme de quatre chapitres :

Le premier chapitre est dédié à l'état d'art sur la situation oléicole internationale, les effluents liquides issus de l'extraction de l'huile d'olive et leur caractérisation ainsi que leur impact sur l'environnement. Les principaux procédés de traitement de ces margines sont également abordés, tout en détaillant les techniques d'infiltration-percolation et la distillation solaire. La fin de ce chapitre est consacrée à la description des principales lois régissant le transfert de solutés réactifs et non réactifs dans les milieux poreux, ainsi que les modèles utilisés.

Le deuxième chapitre aborde l'étude de la dépollution des margines par la technique d'infiltration-percolation, en commençant par la caractérisation physico-chimique des trois types des margines utilisées (margines brutes, margines diluées avec les eaux usées, margines prétraitées avec la chaux). Ensuite, le suivi de la dynamique et la biodégradation de la matière organique totale, des polyphénols et des nutriments après percolation à travers le massif filtrant est évalué.

Le troisième chapitre consiste à investiguer les mécanismes de transport des polyphénols dans les colonnes d'infiltration-percolation. Pour ce faire nous avons dans un premier temps étudié l'écoulement de l'eau à l'aide des tests de traçage à l'échelle de laboratoire et ensuite la modélisation des données expérimentales a été réalisée via l'emploi des modèles d'écoulement et de transport en milieu poreux. Ensuite, le transfert des polluants (marginés) a été étudié à l'échelle de colonne de laboratoire. Ainsi, le suivi du transport des polyphénols, comme molécules caractéristiques des margines, a été étudié dans des systèmes de filtres multicouches. L'effet de la stratification des filtres et de la vitesse d'écoulement sur le transfert des polluants ont été réalisés en employant des techniques d'injection et de suivi des polluants réactifs en milieux poreux. La modélisation descriptive des données expérimentales a permis d'élucider les mécanismes de transport et d'interaction des margines avec les systèmes de filtres et d'étudier les performances des filtres multicouches.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus lors du couplage du système de la distillation solaire avec le système d'infiltration-percolation tout en comparant les résultats de chaque technique séparément.

Enfin, une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations et des perspectives pour une éventuelle amélioration des procédés étudiés est proposée.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Situation oléicole internationale

I.1 Secteur oléicole à l'échelle mondiale

L'olivier est cultivé dans 47 pays dans le monde (COI, 2015) et occupe une superficie de plus de 10 millions hectares (Messineo et al., 2020). Le centre oléicole international (COI) a estimé une production mondiale d'huiles d'olive à 3,38 millions de tonnes durant la saison de 2017/2018. Durant les 3 années suivantes, la production mondiale de cette matière a connu une diminution remarquable pour atteindre 3,26 millions tonnes en 2019/2020. Cette activité se concentre principalement dans les pays du pourtour méditerranéen qui détiennent 94% de la production mondiale d'huile d'olive, 96% du marché d'exportation et 72% de la consommation de ce produit naturel. En 2019/2020 le pourcentage de production d'huile d'olive par ces pays atteint 96,6% (Tableau I.1) (COI, 2022).

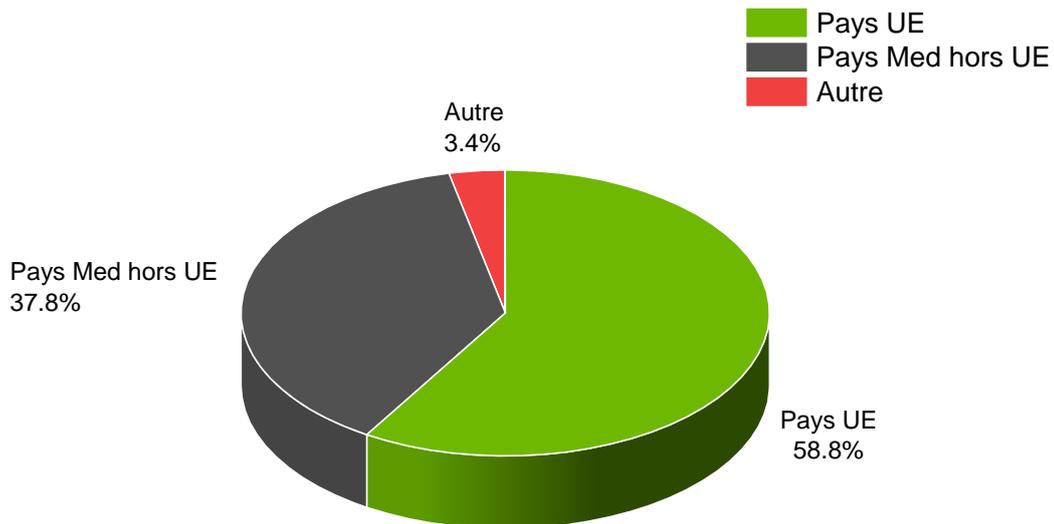


Figure I.1: Pourcentage de production d'huile d'olive dans les pays méditerranéens en 2019/2020

La production européenne prend la tête avec une production de 1,9 million de tonnes durant la saison 2019/2020. L'Espagne est en première place avec un taux de production de 1,12 million de tonnes d'huile d'olive par an, ce qui présente 34.5% de la production mondiale, suivie par l'Italie et la Grèce (Figure I.2) (Tableau I.1). Ces pays sont suivis par la Tunisie, la Turquie, le Maroc, l'Algérie, la Syrie et les autres pays méditerranéennes hors l'union européenne qui produit plus de 1,2 million de tonnes d'huile d'olive durant la saison de 2019/2020, alors que le reste du monde produit 3,4% qui correspond à 114 000 tonnes d'huile d'olive (COI, 2022).

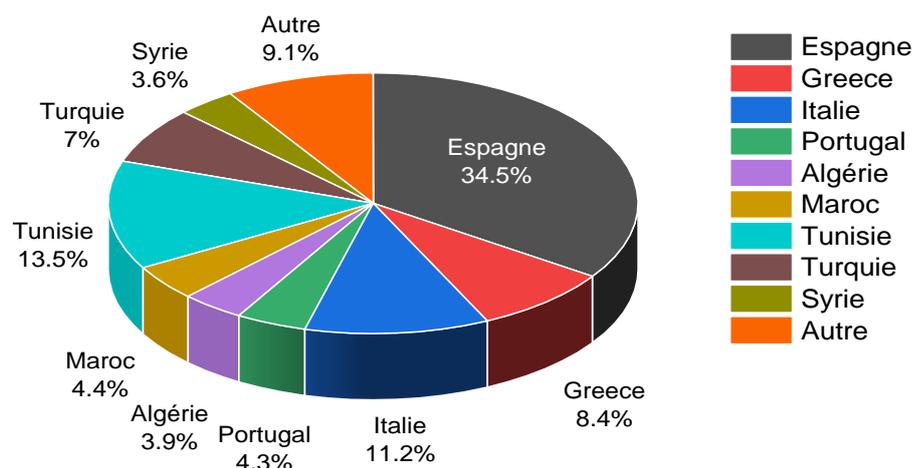


Figure I.2: Pourcentage de production d'huile d'olive dans le monde en 2019/2020.

Tableau I.1: Production d'huile d'olive en 1000 Tonnes selon le conseil oléicole international (COI 2021).

Pays	2015/16	2016/17	2017/18	2018/19	2019/20	2020/21 (Provisoire)	2021/22 (prévisionnel)
Espagne	1403,3	1290,6	1262,2	1789,9	1125,3	1389	1300
France	5,4	3,3	6,2	5,8	3,4	4,5	4,6
Grèce	320	195	346	185	275	275	225
Italie	474,6	182,3	428,9	173,6	366,5	273,5	315
Portugal	109,1	69,4	134,8	100,3	140,5	100	120
TOTAL UE	2324,4	1752	2188,3	2263,7	1919,9	2051,2	1974,1
Albanie	10	11,5	11	12,5	11,5	13	11,5
Algérie	82	63	82,5	97	126	70,5	98
Egypte	16,5	30	39,5	41	40	30	20
Jordanie	29,5	20	21	21	34,5	24,5	22
Liban	23	25	17	17,5	14	26	21,5
Libye	18	16	18	16	17	16,5	16,5
Maroc	130	110	140	200	145	160	200
Palestine	21	20	19,5	15	39,5	14,5	27
Tunisie	140	100	325	140	440	140	240
Syrie	110	110	100	154	118	115	105,5
Turquie	150	178	263	193,5	230	210	227,5
Pays Med hors UE	748	701,5	1053,5	921,5	1234,5	832	999,5
TOTAL	3176,5	2561,5	3379	3304	3266,5	3010	3098,5

I.2 Secteur oléicole à l'échelle nationale

Au Maroc, la moyenne annuelle de production d'olive sur la période 2003-2007 ne dépassait pas les 549 000 tonnes (COI, 2022), alors qu'entre 2016 et 2019 la production s'est élevée pour atteindre 1 414 000 tonnes. Cela s'explique par la grande extension de la superficie de culture d'olive qui est passée de 600 000 ha en 2005 à 840 000 ha en 2011 à 1 073 000 ha en 2019 ainsi qu'une amélioration du rendement à l'hectare qui est passé de 0,9 tonnes sur la période 2003-2007 à 2,1 tonnes en 2019. La production d'huile d'olive a plus que doublé en passant de 66 000 tonnes entre 2003 et 2007 à 142 000 tonnes en moyenne entre 2015 et 2019.

Cette période a été caractérisée aussi par une augmentation de la production des olives de table qui passe de 88 000 tonnes entre 2003-2007 à 116 000 tonnes entre 2016-2019. Quant aux exportations, elles ont grimpé de 17 000 tonnes à 31 000 tonnes pour l'huile d'olive et l'huile de grignon d'olive et de 58 000 tonnes à 88 000 tonnes pour les olives de table. Entre 2015 et 2019, les exportations de ces deux produits ont généré plus de 2 milliards de Dirhams de chiffre d'affaires annuel, soit 700 millions de Dirhams de plus que durant la période 2003-2007. (Ministère de l'agriculture Maroc « 2020 »)(«Filière oléicole | Ministère de l'agriculture,» 2020).

II. Procédés d'extraction d'huile d'olive

L'extraction d'huile d'olive ou appelé aussi la trituration des olives est assurée par deux types d'huileries : les huileries traditionnelles et les huileries modernes.

Les huileries traditionnelles ont une capacité de trituration qui ne dépasse pas les 10 tonnes par jour. Elles se caractérisent par une production annuelle qui varie entre 150 000 et 200 000 tonnes par an, et un rendement assez faible de 15 litres d'huile par 100 kg d'olives triturées (Essahale et Lahcen, 2015).

Les huileries modernes ou semi-modernes ont une capacité de trituration supérieure à celle des huileries traditionnelles, puisqu'elles ont une capacité de trituration de 35 tonnes par jour en moyenne, et un rendement d'extraction beaucoup plus élevé.

Ces deux procédés sont précédés par 3 étapes principales : le nettoyage, le broyage et le malaxage.

➤ Le nettoyage du fruit a pour objectif d'éliminer les feuilles, les brindilles et les saletés des olives à l'aide d'un flux d'air puissant. Par la suite, ces olives sont lavées par un courant d'eau (Benlemlih et Ghanam, 2012).

➤ Le broyage sert à broyer les cellules d'olives et faire sortir les gouttelettes d'huile contenues dans leurs vacuoles. Pratiquement, il est impossible de broyer toutes les cellules, et par conséquent, il est impossible d'extraire toute l'huile qu'elles contiennent. En outre, la présence d'une pseudo-membrane qui entoure les gouttelettes d'huile garde ces dernières dans un état stable d'émulsion. Pour ces raisons, une étape de malaxage est une opération nécessaire au cours de l'extraction d'huile d'olive (Benlemlih et Ghanam, 2012).

Afin d'augmenter le rendement d'extraction et briser l'émulsion huile/eau, l'étape de malaxage vise à renforcer l'effet de croisement et d'uniformiser la pâte ainsi que la formation des gouttelettes d'huiles encore plus volumineuses (Benlemlih et Ghanam, 2012). Après ces étapes, la séparation de la phase liquide et de la phase solide est réalisée soit à l'aide des procédés d'extraction en discontinu (système à presses), soit par des procédés d'extraction en continu (système de centrifugation).

II.1 Procédé d'extraction en discontinu (système à presses)

C'est un système classique d'extraction d'huile d'olive, où le broyage et le malaxage se font sous des meules. Après une demi-heure de broyage, la pâte obtenue est composée du grignon et du mout à base des margines et d'huile (Gharbi, 2015). La séparation des deux phases solide et liquide se fait par simple pression, alors que l'huile est séparée des eaux de végétation (margines) soit par décantation naturelle soit par un système de centrifugation (Figure I.3) (Benlemlih et Ghanam, 2012).

Récemment, l'extraction par pression est effectuée par un système de presse hydraulique avec une pression qui peut atteindre jusqu'à 400 bars. Ce système fonctionne par un mode d'augmentation progressive de la pression jusqu'à sa valeur maximale qui est obtenue après 45 à 60 min et qui maintient pendant 10 à 20 min (Benlemlih et Ghanam, 2012). Ce procédé présente plusieurs avantages, en particulier du point de vue de la faible quantité d'eau consommée lors de l'extraction, ce qui engendre un volume réduit de rejet liquide (margines) et rejet solide (grignon) avec une teneur faible en humidité.

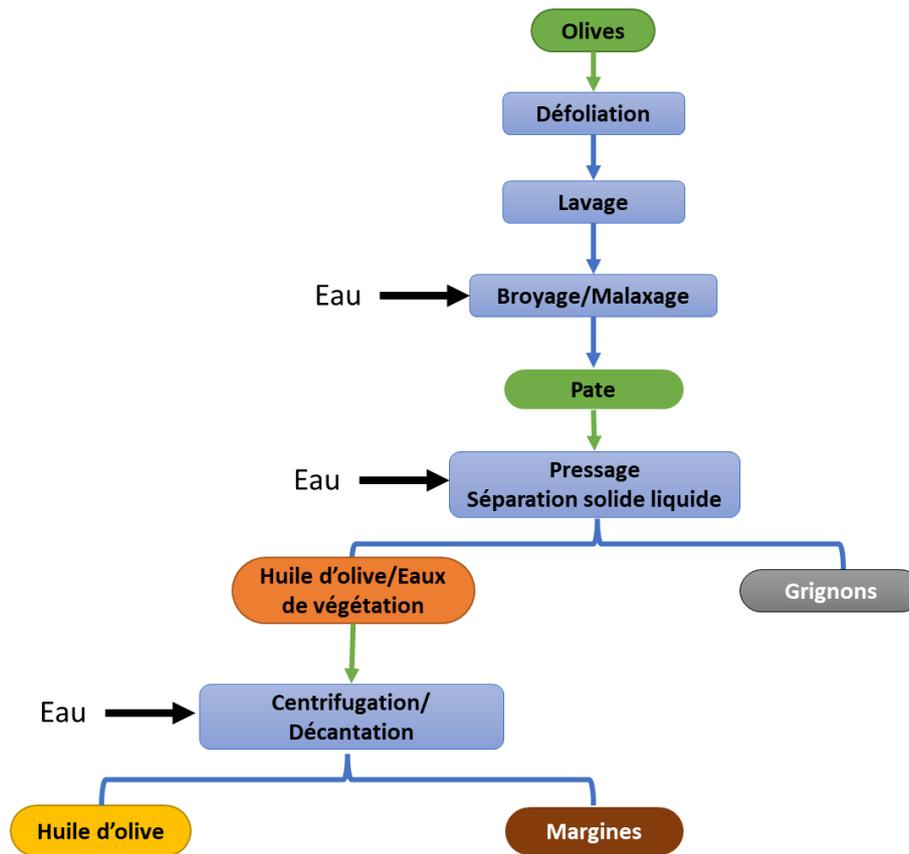


Figure I.3: Extraction de l'huile d'olive par le système de presse traditionnel.

II.2 Procédés d'extraction en continu (systèmes de centrifugation)

Ces procédés sont basés sur le principe de la séparation des différents composants de la pâte (grignon + huile + margines) en fonction de leur densité par l'application d'une force centrifugeuse. On peut distinguer deux types de procédés d'extraction d'huile d'olive en continu : procédés continus à trois phases et procédés continus à deux phases.

II.2.1 Procédé continu à trois phases

C'est un système avec deux centrifugations (horizontale et verticale). Après le broyage des olives à l'aide des marteaux ou des disques, la pâte passe au malaxage où une quantité d'eau de $1,1 \text{ m}^3$ est ajoutée pour chaque tonne d'olive pour favoriser la séparation et augmenter le rendement de l'extraction (Benlemlih et Ghanam, 2012). Par la suite, la pâte formée passe dans une centrifugeuse horizontale afin de séparer à la fois la partie solide (grignon) des eaux de végétation (margines) de l'huile. Pour bien assurer la purification de l'huile et aussi récupérer les gouttelettes d'huile qui passent dans les margines, une centrifugation verticale prend place pour effectuer cette tâche (Figure I.4) (Benlemlih et Ghanam, 2012).

II.2.2 Procédé continu à deux phases

C'est un procédé qui réduit considérablement les eaux de végétation produites. Ce procédé est connu aussi sous le nom de procédé écologique puisqu'il ne nécessite pas l'ajout de l'eau. Le principe de ce procédé est d'effectuer une centrifugation horizontale avec une vitesse assez élevée, pour assurer le passage de la plus grande partie des eaux de végétation vers la partie solide en générant le grignon humide, et d'autre part d'assurer la bonne séparation d'huile (Figure I.4).

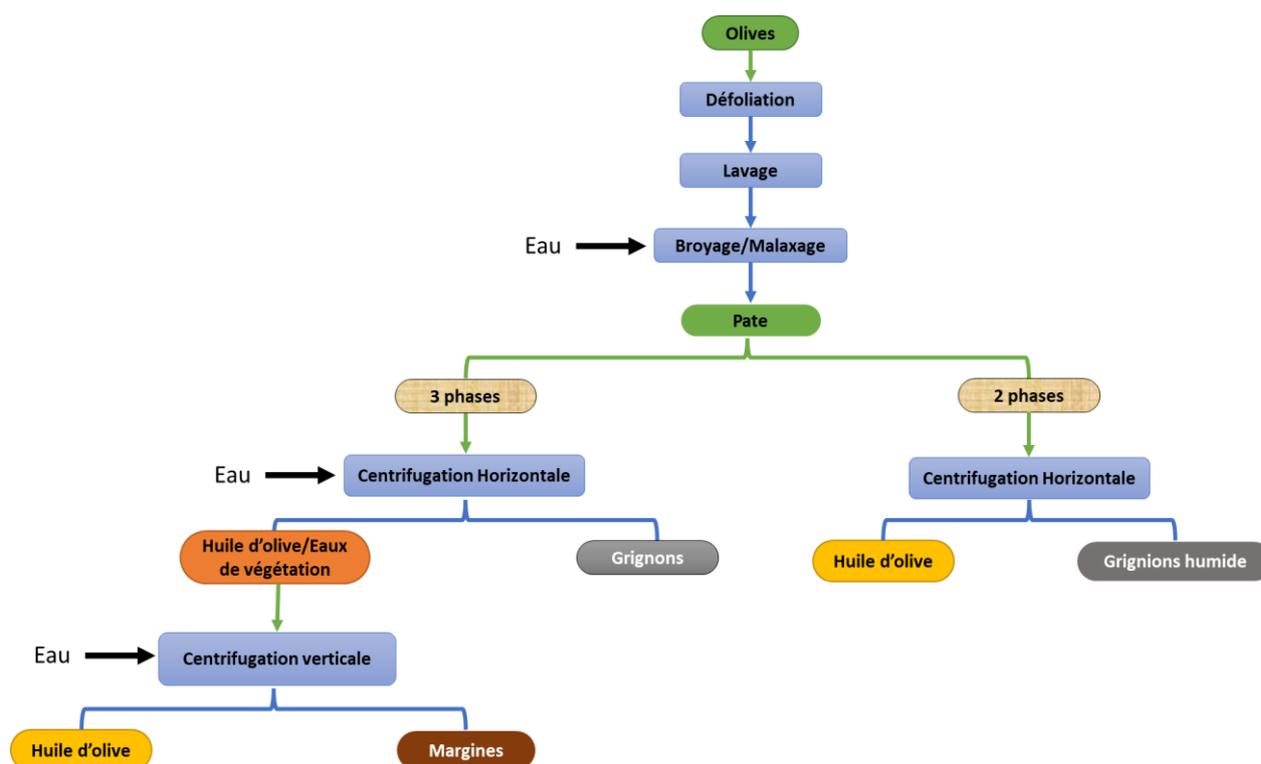


Figure I.4: Extraction de l'huile d'olive par le système moderne en continu

III. Sous-produits de l'industrie oléicole

La procédure d'extraction d'huile d'olive est accompagnée d'une production de deux sous-produits : i) solide nommé les grignons et ii) liquide nommé les eaux de végétations ou les margines. La quantité produite de ces sous-produits se diffère en fonction de la méthode d'extraction utilisée. Dans le cas d'un système de presse, 1 tonne d'olive génère en moyenne 450 litres des margines et 330 Kg de grignons dont l'humidité varie entre 25 et 30 %. Cependant, pour le système d'extraction à trois phases, cette même quantité d'olives produit entre 650 et 1400 litres des margines et 550 Kg de grignons avec une humidité variant entre 50 et 60 %. Quant à la chaîne continue à deux phases, elle génère entre 650 à 700 Kg de grignons avec une humidité d'environ 68 % (Ben Rouina et al., 2016).

III.1 Résidus solides de l'industrie oléicole : Grignons

Les grignons sont constitués de pulpes et des noyaux d'olives. Ces grignons ne présentent aucun effet polluant sur l'environnement, bien au contraire, ils sont destinés non seulement à l'alimentation des animaux, au compostage, ou à la production d'huile de grignon d'olives (Benyahia et Zein, 2003), mais également, ils sont utilisés comme des combustibles pour les chaudières, les cimenteries et les fours en raison de leur pouvoir calorifique important.

III.2 Résidus liquides de l'industrie oléicole : Margines

« Margines » est le mot courant appelé par les francophones qui signifie les eaux de végétation ou les rejets liquides issus de l'extraction d'huile d'olive. Ces margines sont caractérisées par une forte charge en matière organique et plus particulièrement en polyphénols. La quantité des margines produites annuellement a été estimée entre 25 et 40 millions m³ (Vayenas, 2011). La quantité des margines produites dépend essentiellement du procédé d'extraction utilisé. Les unités modernes qui utilisent les systèmes de centrifugation produisent presque 1 tonne des margines à une demande chimique en oxygène (DCO) allant de 45 à 200 kgO₂ pour chaque tonne d'olive trituré. En revanche, les margines produites par les unités traditionnelles qui utilisent le système de presse sont de l'ordre de 500 à 600 kgO₂/tonne d'olive traitée avec une DCO allant de 100 à 390 kgO₂/tonne des margines (Achak et al., 2008). Le rejet direct de ces margines sans traitement préalable dans le milieu naturel inhibe le développement des plantes et des micro-organismes et peut aussi modifier les propriétés du sol et même peut contaminer la nappe phréatique.

III.3 Composition chimique des margines

La composition chimique des effluents liquides oléicoles dépend principalement du système d'extraction utilisé pour la trituration d'huile d'olive, puisque le système moderne de centrifugation génère plus de margines avec une faible charge en matière polluante. Quant au système traditionnel, il produit moins des margines du point de vue quantité, mais très chargées en matière polluante du point de vue concentration. D'autres paramètres peuvent aussi influencer la composition des margines, notamment la qualité et le degré de maturité des olives (Fiorentino et al., 2003). En outre, le composant majeur des margines est l'eau, à un pourcentage de 83% et qui peut atteindre 94%. Le pourcentage de la fraction organique est entre 3,5% et 15 % et la fraction minérale entre 0,5 % et 2% (Rahmanian et al., 2014; Messineo et al., 2020).

III.3.1 Fraction organique

La fraction organique des margines est divisée en deux parties : la partie insoluble qui se compose des matières en suspension et colloïdes provenant des débris et des fractions de pulpe d'olive, et une partie soluble constituée des composés phénoliques, des sucres, des acides organiques, des composés azotés et des lipides (Ursinos et Padilla, 1992).

III.3.1.1 Composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des composés qui ont un cycle aromatique, et se diffèrent par le nombre des groupements hydroxyles libres attachés au cycle ou engagés dans une autre fonction ester ou éther. Ces polyphénols proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucoses et des esters de la pulpe d'olive au cours du procédé d'extraction d'huile d'olive. La grande polarité des composés phénoliques explique leur présence en grande quantité dans l'eau et en faible quantité dans l'huile (Benlemlih et Ghanam, 2012). La teneur en polyphénols qui passe dans les margines peut atteindre 24 g/L (Rahmanian et al., 2014). On peut distinguer entre 2 types des phénols : les phénols libres (monomères) et les composés phénoliques (polymères).

- Monomères aromatiques

Ce groupe représente les structures chimiques les plus simples ayant un nombre de carbone de C6 à C15. Cette catégorie regroupe les acides et les alcools phénoliques (Dermeche et al., 2013). Les principaux acides phénoliques identifiés dans les margines sont : l'acide caféique, l'acide coumarique, l'acide protocatéchuique, l'acide vanillique (Bertin et al., 2011), l'acide vétratrique, l'acide 3,4,5-triméthoxybenzoïque (Ranalli, 1991), l'acide syringique, l'acide gallique, l'acide ferulique (Bertin et al., 2011) et l'acide trans-cinnamique (Deeb et al., 2012). Par ailleurs, l'hydroxytyrosol et le tyrosol sont les alcools phénoliques les plus répandus dans les margines, avec des teneurs allant jusqu'à 1 g/L d'hydroxytyrosol (Caporaso et al., 2018).

- Polymères aromatiques

C'est le groupe des composés phénoliques ayant une structure plus ou moins complexe, avec une masse moléculaire plus élevée comprise entre 500 et 3000 Da, notamment les secoroides tels que l'oleuropéine et ses dérivés, ou les flavonoïdes comme l'apigénine, hespéridine, cyanidine flavone, anthocyanes et quercétine (Dermeche et al., 2013; Rahmanian et al., 2014). Les tannins hydrolysables et les tannins condensés sont aussi identifiés comme des polymères aromatiques de la fraction organique des margines.

Les polyphénols sont des composés antioxydants. Cette propriété participe à la stabilité de l'huile par piégeage des radicaux libres par auto-oxydation des métaux de transition comme l'ions ferreux (Benavente-García et al., 2000, Graille, 2003, Yanguí et Abderrabba, 2018).

III.3.1.2 Sucres

Une partie considérable des polysaccharides solubles passe dans les margines lors de l'extraction d'huile d'olive, dû à leurs solubilités dans la phase aqueuse plus que dans la phase huileuse, alors que les polysaccharides insolubles passent dans les grignons et les pulpes d'olive. Selon Aggoun et al., (2016), la teneur en sucre total dans les margines varie entre 0,3 et 41 g/L.

L'analyse qualitative des sucres existant dans les margines révèle la présence du glucose majoritairement suivie par le galactose, arabinose, rhamnose, et l'acide galacturonique. Les pectines sont aussi identifiées dans les margines à savoir l'arabinane, galactane qui sont des composés qui possèdent des propriétés fonctionnelles comme gélifiant, utilisé généralement dans l'industrie agroalimentaire (Nadour et al., 2015).

III.3.1.3 Lipides

La teneur des lipides dans les margines varie principalement en fonction de la méthode d'extraction utilisée. Puisque les systèmes traditionnels permettent le passage d'une fraction d'huile vers la partie aqueuse, la teneur en lipides est estimée à 9 g/L. En revanche, pour le procédé continu à trois phases la concentration des lipides est très faible, dû à la bonne séparation de la phase huileuse et aqueuse par ce système. Puisque la plupart des huileries s'orientent plus vers les systèmes modernes, la teneur des lipides dans les margines est estimée entre 0,03 % et 1,1 % (Rahmanian et al., 2014).

Il faut mentionner que le passage d'une teneur importante des lipides dans les margines engendrent plusieurs difficultés de traitement de ces effluents par filtration membranaire et rend l'évaporation naturelle des bassins d'évaporation plus limitée puisque ces lipides forment une couche huileuse imperméable à la surface du bassin, ce qui limite le passage de l'oxygène et des rayonnements solaires (Ahmed et al., 2019).

III.3.1.4 Acides organiques

Les margines sont caractérisées par un pH acide dû à la présence des acides organiques, notamment l'acide lactique, malique, malonique, fumarique et l'acide glycérique qui a une teneur qui varie entre 0,5 et 1,5 % (Aissam et al., 2007; Sounni, 2021). Il convient de mentionner que la concentration des acides organiques dans les margines peut varier en

fonction de nombreux facteurs, tels que le processus de production, la variété d'olives utilisée et les conditions de stockage.

III.3.1.5 Composés azotés

Les composés azotés existants dans les margines se présentent sous forme de protéines et des acides aminés. Selon Aggoun et al., (2016), la concentration en azote total varie de 25,4 mg/L jusqu'à 2900 mg/L. L'acide aspartique, l'acide glutamique, la proline et la glycine sont parmi les acides aminés qui existent dans les margines (Capasso et al., 2002; Ranalli, 1991).

III.3.2 Fraction minérale

Les margines se caractérisent par une teneur significative en sels minéraux (Ranalli, 1991), dont 80 % de ces sels sont solubles (phosphates, sulfates et chlorures) et 20 % sont insolubles (carbonates et silicates). Selon Ursinos et Padilla, (1992), les éléments les plus représentatifs dans les margines sont le potassium (47 %), les carbonates (21 %), les phosphates (14 %) et le sodium (7 %). Le tableau I.2 représente la concentration des minéraux et métaux lourds existants dans les margines en fonction de la méthode d'extraction utilisée. Les résultats du tableau montrent que les margines provenant des systèmes d'extraction modernes sont moins concentrées en minéraux à cause de la grande quantité d'eau utilisée durant le processus de l'extraction.

Le phosphore existe dans les margines sous différentes formes, soit sous forme d'orthophosphate et de polyphosphate à l'état dissous soit en suspension. Le phosphore est un élément nécessaire à la fertilisation du sol et la croissance des plantes, alors que sa présence à une forte teneur dans les milieux aquatiques peut favoriser la croissance des algues et créer le phénomène d'eutrophisation des eaux. En revanche, l'existence d'autres éléments aussi fertilisants comme le potassium a conduit plusieurs chercheurs à valoriser les margines dans le domaine agricole comme une source fertilisante (Aggoun et al., 2016).

Tableau I.2: Valeurs minimales et maximales des minéraux et métaux lourds des margines selon le système d'extraction (Sounni, 2021)

Elément	Procédé d'extraction de l'huile d'olive	
	Pression	Centrifugation
K⁺ (mg/L)	1500 -5000	630-2500
Ca²⁺ (mg/L)	54 - 408	47-200
Na⁺ (mg/L)	38 -285	18-124
Mg²⁺ (mg/L)	90 - 336	60-180
Fe²⁺ /Fe³⁺ (mg/L)	16,48 -86,40	8,80-31,50
Mn²⁺ (mg/L)	2,16 -8,90	0,87-5,20
Cu²⁺ (mg/L)	1,10- 4,75	1,16-3,42
Zn²⁺ (mg/L)	1,60-6,50	1,42-4,48
Pb²⁺ (µg/L)	0,40- 1,85	0,35- 0,72

III.3.3 Caractérisation physico-chimique des margines

La caractéristiques physico-chimique des margines dépend de plusieurs facteurs, qui se manifestent par le type des olives, le degré de leur maturation, les systèmes de culture, la pratique de salage pour la conservation des olives, les conditions climatiques et les procédés utilisés pour l'extraction de l'huile d'olive (Esmail et al., 2014).

Les margines sont caractérisées par un pH faible qui varie entre 4,2 et 5,9 (Assas et al., 2002; Zaier et al., 2017), avec une acidité qui augmente en fonction de la durée de stockage. Ceci est dû aux présences d'une forte charge d'acide organique comme les acides phénoliques et les acides gras (Elabdouni et al., 2020). Pendant la période de stockage, les réactions d'auto-oxydation et de polymérisation transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques. Les margines sont aussi caractérisées par une conductivité aussi élevée qui peut atteindre 13 mS/cm (Zaier et al., 2017). Cette forte conductivité est due principalement à la richesse des margines en sels minéraux ainsi que la pratique de salage lors du processus de conservation des olives (Ouzounidou et al., 2010; Bouknana et al., 2014; Elabdouni et al., 2020). Les margines sont connues par leur forte teneur en matière organique avec une DCO et DBO₅ qui peuvent atteindre 286,3 et 86,7 gO₂/L respectivement (Zaier et al., 2017), ainsi que la matière en suspension (MES) qui varie entre 9,4 et 18,2 g/L (Zaier et al., 2017).

IV. Problématiques environnementales des margines

Les margines non traitées présentent un problème écologique très inquiétant qui exige leur traitement ou une gestion bien spécifique avant de les évacuer dans l'environnement. En pratique, les industries oléicoles rejettent directement ces effluents dans les milieux naturels, sans aucun traitement, ce qui provoque un impact néfaste sur les différents systèmes récepteurs terrestres et aquatiques (Benyahia et Zein, 2003).

IV.1 Impact des margines sur le sol

Le sol est un milieu qui nécessite la présence de la matière organique pour former les complexes argileux-humiques qui favorise la croissance des plantes. Alors que l'application des margines sur le sol avec des teneurs élevées peuvent l'affecter négativement à cause de la présence des composés phénoliques toxiques dans cet effluent. Mekki et al., (2006) ont montré que le pouvoir respiratoire du sol diminue si le taux d'amendement des margines dépasse les 50 m³/ha/an.

Par ailleurs, l'application des margines directement sur le sol permet aux composés phénoliques de s'infiltrer vers les couches les plus profondes du sol. En effet, les composés phénoliques qui se caractérisent par un poids moléculaire plus faible migrent plus profondément que celles qui ont un poids moléculaire élevé. Ceci à deux explications : soit les polyphénols sont adsorbés par le sol et les monomères passent plus profondément par infiltration, soit les monomères sont facilement dégradables par les bactéries aérobies qui se trouvent à la surface du sol (Mekki et al., 2006).

L'épandage des margines sur le sol n'a pas d'effet significatif sur son pH grâce aux carbonates qui neutralisent l'acidité des margines. Ces carbonates (CO₃) deviennent des bicarbonates (HCO₃), qui s'accumulent plus profondément dans le sol (Mekki et al., 2006). En outre, plus la quantité des margines utilisées pour l'arrosage du sol augmente, plus la salinité du sol devient de plus en plus élevée à cause des ions de sodium, de chlorure et de sulfate provenant des margines, et à long terme la structure du sol change et devient saline ce qui peut affecter sa fertilité (Mekki et al., 2006, 2007). L'application des margines sur le sol entraîne également des changements de son activité microbienne. Ces changements se manifestent par un déséquilibre dans le nombre des microorganismes nitrifiant et dénitrifiant entraînant un déséquilibre dans le cycle d'azote qui est indisponible pour la nutrition des plantes (Achak et al., 2009).

IV.2 Impact des margines sur la nappe et les cours d'eaux

Les margines sont le plus souvent rejetées dans les cours d'eau, sans aucun traitement préalable et altèrent fortement la qualité de ces eaux de surface. La très forte charge en matières organiques empêche ces eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances (Benyahia et Zein, 2003).

Une étude de Boukhoubza et al., (2008) sur la qualité des eaux souterraines des puits qui se trouve à la proximité des huileries modernes ou semi-modernes a montré que l'eau des puits qui se situe en aval des huileries a été contaminée par le stockage des margines dans les bassins voisins. Ces eaux deviennent pauvres en oxygène dissoute à cause de la forte contribution de la matière organique des margines et spécifiquement les polyphénols issus de ces effluents. L'ammonium qui représente une forte toxicité pour la vie aquatique, même à très faible concentration, a été aussi présent dans ce secteur. En effet, Boukhoubza et al., (2008) ont constaté aussi l'absence des micro-organismes (coliformes fécaux) dans ces eaux, à cause de la sensibilité de ces bactéries à la forte charge organique et du pouvoir antimicrobien que les margines possèdent et par conséquent l'inhibition du phénomène d'autoépuration des eaux.

IV.3 Impacts des margines sur les plantes

Les composés phénoliques sont les responsables majeurs de la phytotoxicité des effluents liquides des huileries d'olive. Les margines possèdent un pouvoir phytotoxique à cause de ces composés phénoliques et leur utilisation pour l'arrosage inhibe la germination des grains de tomate, luzerne, radis et des navets (El Herradi et al., 2018).

El Hassani et al., (2009) ont montré qu'un contact prolongé des margines avec les boutures de menthe verte permettrait aux substances phytotoxiques (tels que les phénols, les acides organiques et les graisses) d'affecter la structure de la membrane et de modifier ses fonctions, notamment l'efficacité et la stabilité métaboliques. Ainsi, l'utilisation de ces margines pour l'arrosage des boutures de menthe récemment plantées peut réduire la qualité et le rendement de quelques huiles essentielles de ces menthes. Une étude d'El Hadrami et al., (2004) a montré une réduction de la germination et la croissance des plantes de maïs, du blé, et du pois chiche qui ont été irriguées par les margines par rapport à celles irriguées par l'eau douce.

En effet, les composés phénoliques ne sont pas les seuls responsables du pouvoir phytotoxique des margines, parce que cet effet persiste même après l'extraction des composés phénoliques (Capasso et al., 1992), alors que la richesse de ces margines en acides gras, en métaux lourds et en sels minéraux peuvent aussi provoquer cet effet. Cependant, Herradi et al.,

(2017) ont montré que l'utilisation des margines traitées dans l'irrigation est prometteuse par rapport aux éléments fertilisants qu'elles contiennent et comme source hydrique pour le développement des plantes dans des régions agricoles où le besoin en eau est ressenti. Dans ce sens, plusieurs études ont été réalisées afin de rendre ces margines plus utilisables dans le domaine agricole.

V. Procédés de traitement des effluents de l'industrie oléicole

Étant donné les préoccupations environnementales liées aux déchets liquides oléicoles et à leur production annuelle considérable, leur gestion et leur stockage sont devenus extrêmement complexes. Par conséquent, de nombreux chercheurs se sont engagés à trouver des solutions et des techniques de traitement afin de réduire leur impact polluant ou de les rendre utilisables dans d'autres domaines.

Dans cette optique, divers procédés ont été développés et regroupés en trois grandes catégories : procédés physiques, chimiques et biologiques afin de traiter ces effluents. Ces catégories peuvent être utilisées de manière indépendante ou combinée entre elles.

V.1 Procédés physico-chimiques

V.1.1 Filtration membranaire

La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse sont des procédés de traitement des eaux par filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique. Les membranes semi-perméables utilisées retiennent les contaminants de taille supérieure à celle des pores en laissant passer uniquement le perméat purifié. Ces techniques ont l'avantage d'être sélectives et ne nécessitent pas beaucoup d'énergie. Cependant, l'utilisation de ces méthodes n'est pas adaptée aux effluents liquides qui sont très chargés en matière polluante à cause du phénomène de colmatage des membranes, ainsi que du coût très élevé des membranes et leurs maintenances (El-Abbassi et al., 2014).

V.1.2 Coagulation-floculation

C'est une technique très utilisée pour le traitement des eaux. Elle est basée sur le principe de la déstabilisation de la charge négative des particules colloïdales afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation par l'ajout d'un coagulant comme le chlorure ferrique $FeCl_3$, le sulfate d'alumine Al_2O_3 ou la chaux CaO . Généralement après coagulation, il y a l'étape de floculation qui consiste à ajouter un flocculant qui favorise le contact entre les colloïdes déstabilisés, pour former des flocs plus denses et volumineux, afin de faciliter la décantation et la séparation des boues de l'eau épurée (Zhao et al., 2021).

L'utilisation de cette technique pour le traitement des margines a donné des résultats satisfaisants. Sbai et Loukili., (2015) ont trouvé un taux d'abattement de 42%, 58%, 22%, et 83% pour la DCO, les matières en suspension (MES), les polyphénols et la turbidité respectivement, en utilisant le sulfate d'aluminium comme coagulant. Achak et al., (2008) ont aussi utilisé cette technique pour le traitement des margines d'une unité moderne par la chaux. Les résultats obtenus montrent un taux d'abattement de 75 %, 50 %, 43 % et 50 % pour les polyphénols, les MES, la DCO et la coloration respectivement. Selon les mêmes auteurs, la combinaison de la chaux et le sulfate d'aluminium a permis d'augmenter la performance de traitement des MES, la coloration, la DCO et les polyphénols à 71 %, 61 %, 38 % et 54 % respectivement.

V.1.3 Adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. Cette technique est utilisée comme un traitement tertiaire pour l'élimination des matières organiques. Dans ce procédé, les molécules sont adsorbées à la surface d'un solide soit par l'intermédiaire des liaisons faibles de type Van Der Waals dans le cas d'adsorption physique, soit par des liaisons chimiques de type ionique qui s'établissent entre cations (ou anions) et charges négatives (ou positives) de surface ou par des liaisons covalentes.

La physisorption résulte de la formation des liaisons électrostatiques de Van Der Waals entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle est considérée comme un processus réversible et rapide et ne conduit pas à une modification des caractéristiques chimiques de molécules adsorbées. Si la force d'interaction mise en jeu est entre 5 et 40 KJ/mol, l'énergie d'adsorption est considérée comme faible et dans ce cas la désorption se fait facilement et peut être totale. En revanche, si l'énergie d'adsorption dépasse 80 KJ/mol, la désorption devient difficile. En outre, la physisorption peut se faire en monocouche et/ou en multicouches (Edeline., 1998; Elayadi., et al 2020)

La chimisorption est considérée comme une adsorption irréversible et lente. Elle résulte de la formation des liaisons chimiques ioniques ou covalentes, et elle s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée. Contrairement à la physisorption, la chimisorption ne se fait qu'en monocouche à cause des liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbat qui exclut la possibilité d'avoir des multicouches (Edeline., 1998; Elayadi., et al 2020).

V.2 Procédés thermiques

V.2.1 Evaporation naturelle

Le principe de cette méthode est de stocker les margines dans des fosses avec une profondeur de 0,7 à 1,5m. Elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines à plusieurs mois à l'air libre. Le bon fonctionnement de cette technique dépend de la vitesse du vent, du degré d'ensoleillement et de l'humidité de l'air. Pendant le séjour de ces rejets dans le bassin d'évaporation, une épuration biologique se lance en parallèle à l'aide des bactéries et des levures qui peuvent résister à l'acidité des margines et la présence des polyphénols. Les paramètres qui contrôlent cette épuration sont le pH, le nombre et le type des microorganismes et la quantité de la matière organique qui existent dans ces rejets (Jarboui et al., 2010). Les inconvénients de cette méthode se manifestent par les odeurs nauséabondes dégagées. La formation d'une pellicule lipidique étanche à la surface des margines peut entraver la pénétration de la lumière et de l'oxygène et limiter l'évaporation naturelle (Jarboui et al., 2010).

V.2.2 Evaporation forcée

Le principe de cette technique est d'introduire des panneaux évaporatifs dans les bassins d'évaporation pour accélérer l'évaporation. Ce procédé est appliqué si la température est supérieure à 10°C et le taux d'humidité est supérieur à 80%. Les inconvénients de cette technique sont le dégagement des odeurs nauséabondes, ainsi que l'évaporation des composés organiques et une éventuelle mise en suspension d'aérosols s'il y a du vent, en plus de sa consommation énergétique.

V.2.3 Incinération

Ce procédé permet d'évaporer d'abord la phase aqueuse des margines et ensuite d'incinérer les matières organiques y présente à haute température. Ces dernières ont le pouvoir calorifique considérable et cèdent ainsi la chaleur nécessaire à l'incinération. Les margines sont nébulisées à l'aide d'une buse spéciale, et introduites dans un four où elles seront évaporées et le résidu solide sera transformé en cendres avec production de chaleur. L'énergie nécessaire au système est obtenue par combustion de grignon (Aissam et al., 2007).

V.3 Procédés biologiques

V.3.1 Traitement aérobie

Cette technique de traitement des eaux est basée sur la dégradation biologique de la matière organique en présence de l'oxygène à l'aide des microorganismes (bactéries et champignons). Les effluents liquides oléicoles sont très chargés en matière organique, ce qui rend leur

traitement par cette voie biologique aérobie plus difficile. Pour cela, la dilution des margines par l'eau ou par les eaux usées est fortement recommandée pour favoriser ce type de traitement (El Hajjouji et al., 2007). Plusieurs auteurs ont approuvé l'efficacité de quelques champignons comme *Phanerochaete chrysosporium* à dégrader la matière organique des margines et même réduire leur coloration (Sayadi et al., 2000; Dhoub et al., 2006), ainsi que des souches de microorganismes comme *Pleurotus ostreatus* (Olivieri et al., 2006; Salgado et al., 2016).

V.3.2 Traitement anaérobie

Le principe du traitement anaérobie des eaux est la digestion anaérobie ou la fermentation méthanique des rejets dans un réacteur qui assure les conditions d'anaérobies. Au cours du processus, la matière organique est convertie en biogaz composé principalement du méthane, dioxyde de carbone, de l'hydrogène, des acides organiques et de l'eau. Ce type de traitement se caractérise par la faible consommation d'énergie et la production des boues, ainsi que la production du méthane qui peut être utilisé comme source d'énergie. Cependant, l'acidité et la richesse des margines en polyphénols limitent la performance de ce type de traitement. Pour cela, le traitement des margines par cette voie nécessite un prétraitement pour réduire le degré d'acidité et la concentration des polyphénols, car les microorganismes anaérobies sont sensibles aux composés phénoliques (Fedailaine et al., 2015). Des bactéries comme *P.Chrysosporium* ont montré leur efficacité à décolorer les margines et éliminer la matière organique (Gharsallah et al., 1999). Selon Sayadi et al., (2000) cette bactérie est plus active dans le cas des margines diluées. En effet ces auteurs ont déclaré que *P.Chrysosporium* attaque principalement les composés phénoliques de haut poids moléculaires.

VI. Traitement des margines par infiltration percolation

L'infiltration percolation est un phénomène naturel qui existe depuis toujours, où les eaux de pluie pénètrent dans le sol et percolent jusqu'à la nappe phréatique (Figure I.5). Au cours de ce phénomène, des traitements biologiques et physico-chimiques de ces eaux ont lieu pour les traiter et éliminer les matières polluantes qu'elles contiennent. Plusieurs travaux ont été inspirés de ce phénomène naturel pour traiter les eaux usées en général (Bali, 2019; Bali et al., 2010), et les margines en particulier (Achak et al., 2009; Arafa et al., 2018; Achak et al., 2019).

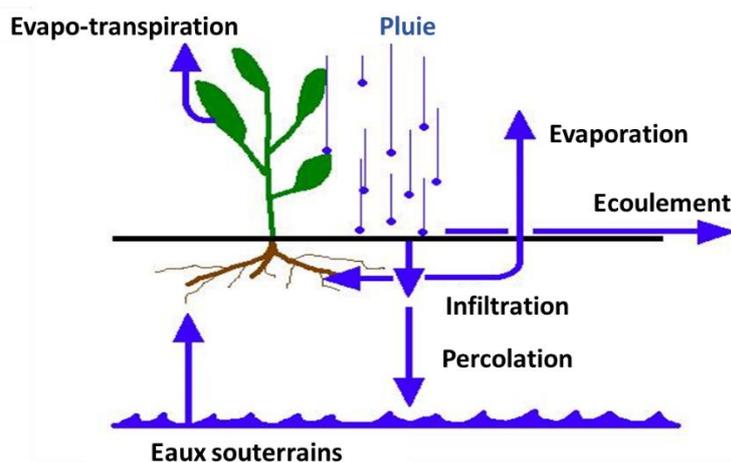


Figure I.5: Cycle de l'eau

La mise en place de ce phénomène naturel à l'échelle du laboratoire ou bien à l'échelle industrielle a été étudiée, par écoulement des effluents à traiter à travers un milieu poreux appelé substrat. Ce substrat peut être le sol, le sable ou le gravier. Généralement les protocoles qui illustrent ce phénomène d'infiltration-percolation artificiellement se représentent comme suit : après l'alimentation verticale de l'eau polluée du haut en bas, celle-ci percole à travers le substrat qui retient les matières en suspension par filtration superficielle. Ensuite, la matière organique est dégradée et les composés azotés sont retenus par adsorption ou oxydés par les bactéries qui se développent au sein du massif filtrant. Cependant, des périodes de repos sont indispensables pour assurer la réoxygénation du substrat afin d'assurer les meilleures conditions pour les bactéries afin de dégrader la matière polluante (Bali, 2019).

Les mécanismes d'épuration au cours de ce traitement sont à la fois biologiques, chimiques et physiques. La filtration et la sédimentation des particules au niveau des pores du substrat représentent un traitement physique. Au même temps, un traitement chimique a lieu par les échanges ioniques, l'adsorption et la précipitation des sels dissous. Les bactéries fixées sur le substrat jouent un rôle important dans ce traitement par la dégradation de la matière organique et la nitrification des composés azotés.

VI.1 Rôle du substrat

Le substrat représente le support sur lequel les micro-organismes responsables à la dégradation de la matière organique se développent. En parallèle, il est responsable de la rétention de la matière en suspension, des bactéries pathogènes et des virus par filtration et adsorption.

La performance du système d'infiltration percolation est influencée par plusieurs paramètres, notamment, le temps de contact de l'effluent avec le substrat qui dépend de la longueur de la colonne et de la charge hydraulique appliquée. Plus la colonne est longue et la charge hydraulique est faible, plus le temps de contact avec le substrat et les micro-organismes dure pendant une période suffisante pour favoriser un meilleur traitement de l'effluent (Diallo, 2011).

VI.2 Elimination de la matière organique

La matière organique qui provient de l'effluent est éliminée soit par sédimentation ou adsorption, soit par dégradation ou décomposition de la partie soluble durant les métabolismes des bactéries. Ces métabolismes, incluant le catabolisme et l'anabolisme, sont l'ensemble des réactions qui assurent la dégradation de la matière organique et la vie des micro-organismes aérobie.

Le catabolisme est un métabolisme exothermique, qui libère de l'énergie nécessaire à l'anabolisme par la consommation de la matière organique en présence d'oxygène selon la réaction suivante (Diallo, 2011) :



L'anabolisme est un métabolisme endothermique, qui utilise l'énergie libérée au cours du catabolisme pour générer des nouvelles bactéries en consommant la matière organique et en présence d'oxygène selon la réaction ci-dessous (Diallo, 2011) :



La succession de ces deux métabolismes sert à la fois à dégrader la matière organique et assurer la survie des micro-organismes. En revanche, il y a de nombreux facteurs qui limitent la dégradation biologique de la matière organique comme le pH et la salinité du milieu. Généralement, les bactéries ne se développent que dans les milieux neutres, alors que dans le milieu fortement acide ou basique leur développement devient presque nul. La forte salinité est aussi un facteur qui limite leur croissance.

VI.3 Elimination de la matière azotée

Les composés azotés présents dans les eaux usées sont généralement présents sous forme d'azote organique, azote ammoniacal et l'azote nitreux et nitrique. L'élimination de ses différentes formes d'azotes est gouvernée principalement par les processus d'ammonification, de nitrification et de dénitrification.

VI.3.1 Ammonification

L'azote organique des eaux urbaines est principalement formé d'urée et des acides aminés. Sous l'action des bactéries et par hydrolyse notamment, la vitesse de réaction est suffisamment rapide pour qu'un séjour de quelques heures en réseau réduise de moitié les concentrations d'azote organique (Deronzier et al., 2002).



L'azote organique résiduel comprend l'azote incluse dans les matières en suspension (MES), et l'azote organique soluble non ammonifiable ou azote organique soluble réfractaire. Cette dernière fraction ne s'ammonifiera pas biologiquement ou s'ammonifiera extrêmement lentement dans le milieu naturel.

VI.3.2 Nitrification

L'azote ammoniacal formé est oxydé en nitrates en présence d'oxygène par l'étape de nitrification. En effet, cette étape est réalisée en deux sous étapes : la nitritation et la nitratisation.

La nitritation est une réaction lente qui sert à transformer l'azote ammoniacal en azote nitreux à l'aide des bactéries autotrophes aérobies strictes. Les bactéries responsables à cette réaction sont des nitrobactéries de genre « Nitrosomonas » (Diallo, 2011).



La nitratisation est la transformation de l'azote nitreux en azote nitrique à l'aide des bactéries nitriques qui peuvent être autotrophes ou hétérotrophes de genre « Nitrobacter » (Deronzier et al., 2002) :



La réaction globale de la nitrification est comme suit :



La nitrification dépend essentiellement du taux de croissance des bactéries nitrifiantes qui dépend de son tour de la concentration de l'azote ammoniacal et d'oxygène, ainsi que la charge appliquée qui doit être faible pour favoriser le développement des bactéries autotrophes. Le pH n'a pas d'effet sur la vitesse de la nitrification lorsqu'il varie entre 7,2 et 8,5, alors s'il devient inférieur à 6 ou fortement basique, la nitrification est complètement inhibée (Deronzier et al., 2002).

VI.3.3 Dénitrification

Les nitrates formés sont par la suite transformés en azote gazeux à l'aide des bactéries hétérotrophes mais anoxie (absence d'oxygène dissoute) du genre « Pseudomonas » ou « Acinetobacter » (Diallo, 2011) :



Le processus de dénitrification est réalisé dans des conditions inverses au processus de la nitrification, car pour favoriser la dénitrification il est indispensable d'assurer un milieu qui ne contient pratiquement pas d'oxygène, ainsi que la vitesse de la dénitrification qui augmente proportionnellement avec la charge hydraulique appliquée. L'augmentation de la température peut influencer positivement sur la vitesse de la dénitrification (Deronzier et al., 2002).

VI.4 Elimination du phosphore

Le phosphore qui existe dans les margines se trouve sous forme de phosphore organique et d'orthophosphate (PO_4^{3-}). Il existe différents processus responsables de la rétention d'orthophosphate et de phosphore total par infiltration-percolation. Mann et Bavor, (1993) ont signalé que la nature du substrat utilisé est le principal facteur de réduction des phosphates à long terme. Kester et Pytkowicz, (1967) ont estimé que les orthophosphates sont éliminés par la complexation avec les cations tels que Mg^{2+} et Ca^{2+} . Korkusuz et al., (2005) ont noté que la réaction de complexation dépend essentiellement de Ca^{2+} , Fe^{3+} et Al^{2+} contenus dans le substrat. Abou Nohra et al., (2004) ont mentionné que dans les conditions acides, les orthophosphates forment des liaisons covalentes avec Fe^{3+} , Al^{3+} . Cependant, dans les conditions basiques, ils forment des liens avec les complexes Ca^{2+} .

VI.5 Colmatage du système d'infiltration-percolation

L'infiltration-percolation est un système épuratoire simple et efficace, mais il est sensible au colmatage qui réduit la porosité du substrat et modifie la vitesse de l'écoulement. Deux types de colmatages sont les plus courants : le colmatage physique et le colmatage biologique.

VI.5.1 Colmatage physique

Le colmatage physique est souvent généré à cause de l'accumulation de la matière en suspension entre les pores du substrat. Plus le matériau support est fin, plus le colmatage apparaît plus tôt (Menoret et al., 2001). En revanche, plus ce matériau support est grossier plus les matières en suspension pénétreront plus profondément, et par conséquent, le colmatage sera retardé mais plus épais.

VI.5.2 Colmatage biologique

Le colmatage biologique est dû principalement à l'extension de la biomasse et les sous-produits issus du métabolisme bactérien et par conséquent l'occupation des pores du matériau. Si la production de boue devient supérieure au taux de décroissance de la biomasse, ou si l'alternance des phases d'alimentation et de repos n'est pas correctement gérée, l'accumulation des boues peut survenir. Vymazal., (2010) estime que le colmatage biologique représente environ 25 % du colmatage physique. Si des conditions anaérobies surviennent (même localement), en raison notamment de surcharges hydrauliques, le métabolisme microbien engendre alors la production de composés responsables de l'obstruction des pores (polysaccharides, dérivés d'acides uroniques et substances humiques) (Guilloteau., 1992), des tels composés sont souvent très difficilement biodégradables. Menoret et al., (2001) montrent que l'application des fortes charges de la DCO (170 et $280 \text{ g DCO.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) sur des massifs en gravier et pouzzolane, 11 à 18 % de la DCO appliquée est accumulée sous forme de matière organique sur le massif. Il met également en évidence l'importance des périodes de repos pour la minéralisation de la matière organique accumulée pour repousser le colmatage.

VI.6 Amélioration du système d'infiltration-percolation

Pour faire face au problème du colmatage et afin d'améliorer le processus de la dégradation de la charge polluante des effluents percolés à travers les colonne d'infiltration, Wakatsuki et al., (1993) ont mis en place un système de filtre imbriqué qui consiste à former des blocs de mélange du sol ou de sable avec des adsorbants alternés avec des couches perméables (Wakatsuki et al., 1993). En outre, l'alternance entre des couches perméables et imperméables assure d'une part une longue durée de vie de système en évitant le problème de colmatage, d'autre part, il assure l'alternation des conditions d'aérobie et d'anaérobie et par conséquent favorise l'élimination de la matière azotée.

Lorsque les eaux à traiter sont infiltrées dans le système filtrant, la matière organique est d'abord adsorbée physiquement et chimiquement sur la couche de mélange et sur la couche perméable, puis décomposée par des microorganismes. L'azote organique est en partie adsorbé sur la surface du filtre et en partie minéralisé au $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Dans des conditions aérobies, le $\text{NH}_4^+\text{-N}$ est oxydé en $\text{NO}_2\text{-N}$ et $\text{NO}_3\text{-N}$. Ensuite, le $\text{NO}_3\text{-N}$ est transféré est réduit en azote gazeux (N_2 , NO , N_2O). Les sciures de bois ajoutées aux couches de mélange sont des sources de carbone supplémentaires pour les micro-organismes afin de faciliter la dégradation de la matière organique des effluents et la dénitrification. Par conséquent, les conditions aérobies et anaérobies dans le système sont les facteurs les plus importants contrôlant l'efficacité du

système dans l'élimination de l'azote par des processus de nitrification et de dénitrification. Le phosphore peut être adsorbé sur les hydroxydes d'aluminium et de fer dans le sol (Chen et al., 2009).

VI.6.1 Amélioration de la composition des filtres

Pour améliorer l'efficacité de ce système à traiter les eaux, le choix des matériaux à ajouter dans les couches de mélange doit correspondre à des adsorbants qui favorisent la rétention de la matière polluante. Notamment, les sciures de bois permettent de fournir une bonne source de carbone aux micro-organismes et de favoriser la capacité d'adsorption des composés organiques (Hao et al., 2021; Mallakpour et al., 2021) grâce à leur richesse en cellulose, qui adsorbe de manière irréversible les substances polluantes (McKay et al., 1987). Le charbon de bois est employé comme adsorbant en raison de sa surface spécifique élevée et de sa capacité d'adsorption des composés organiques (Pijarn et al., 2021). Selon Azzam, (2018), 90 % des composés phénoliques ont été adsorbés, après avoir utilisé 80 g/L de charbon de bois. Les coquilles d'huîtres ont également prouvé leur efficacité au traitement des eaux usées en éliminant 80,05 %, 85,02 %, 86,59 %, 50,58 % et 85,32 %, de DCO, DBO, NH₃-N, TP et MES respectivement (Luo et al., 2013). L'écorce d'argan a montré son efficacité dans le traitement des eaux et l'adsorption des métaux lourds comme le cuivre (El Boundati et al., 2019) ainsi que sa capacité à adsorber 92% du Bisphénols A et 95% de Diuron après leur traitement (Zbair et al., 2020).

Pour la couche perméable, la pouzzolane est parmi les matériaux grossiers qui peut favoriser à la fois une bonne perméabilité et une bonne rétention des substances polluantes par filtration physique grâce à sa grande porosité. En outre, elle présente aussi un bon support où les microorganismes peuvent se développer pour dégrader la matière organique préalablement adsorbée sur la surface de pouzzolane (Torres Zúñiga et al., 2012).

VII. Distillation solaire

Dans les dernières années, tous les procédés sont de plus en plus orientés à l'utilisation de l'énergie renouvelable, notamment l'énergie solaire. Le domaine de traitement des eaux en fait partie de ces procédés en employant des technologies innovantes qui permettent de mettre à profit les rayons du soleil pour le traitement des eaux, comme c'est le cas du système de la distillation solaire. La distillation solaire a été mise en pratique pour la première fois en 1872 par Carlos Wilson au nord du Chili pour traiter l'eau saline de 140 g/L (Ouar et Elamine, 2022). Le modèle utilisé avait une surface vitrée de 4400 m², produisant jusqu'à 23 m³ d'eau douce

par jour en été. Plusieurs auteurs ont utilisé ce système également pour le traitement des effluents de l'industrie oléicole. Les études effectuées par Jaradat et al., (2018) ont pu montrer une élimination de 100% de la turbidité, et une diminution de la conductivité électrique à 99%, ainsi qu'un taux d'abattement de 90%, 99,9% et 99,9% de la DCO, de l'azote total et des polyphénols ont été enregistrés. Dans le même contexte des résultats aussi prometteurs ont été obtenus par Potoglou et al., (2004); et Mastoras et al., (2022).

VII.1 Principe de la distillation solaire

La distillation solaire consiste à utiliser les rayonnements solaires qui traversent une couverture transparente aux rayons de faible longueur d'onde allant du visible jusqu'à l'infrarouge de 200 à 3500 nm. Le couvercle transparent laisse pénétrer les rayonnements solaires dont la partie majeure sera absorbée par les parois noircies du bassin et par la suite le rayonnement infrarouge est réémis dans le domaine de grandes longueurs d'onde comprises entre 4000 à 30000 nm. Le vitrage étant pratiquement opaque aux rayonnements réémis qui restent piégés à l'intérieur du local, y entraînant une augmentation de la température, ce qui cause une évaporation d'eau et une augmentation de la pression de vapeur saturante grâce à la création de l'effet de serre. L'air intérieur, surchauffé et saturé en vapeur d'eau, finit par se condenser sur le vitrage qui est relativement plus froid et légèrement incliné et le recueillir sous forme de condensat dans des gouttières (Rida, 2012 ; Ouar et Elamine, 2022) (Figure I.6).

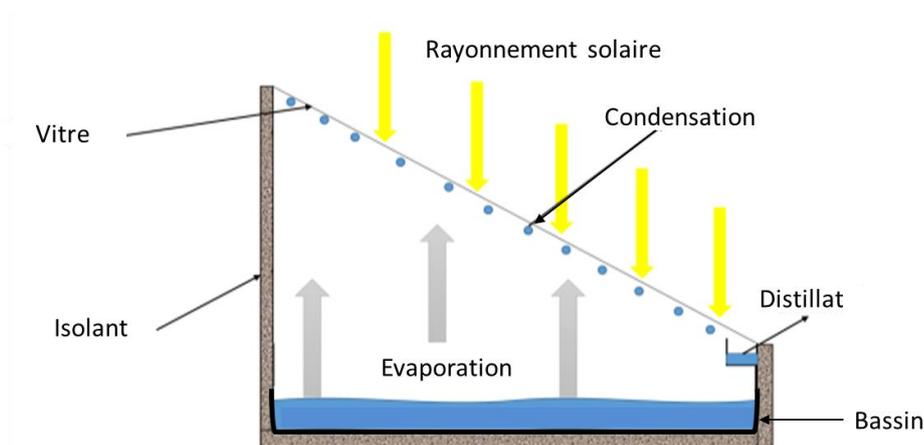


Figure I.6: Schéma d'un distillateur solaire simple

VII.2 Types de distillateur solaire

En général, les distillateurs solaires utilisent tous le même principe de fonctionnement et ils peuvent différer en termes de conception et en termes de matériaux utilisés. Plusieurs types de distillateurs solaires ont été réalisés. Les plus répandus sont ceux du type à effet de serre, vu

qu'ils présentent l'avantage d'être simple, facile à réaliser et peu coûteux (Ouar et Elamine, 2022).

VII.2.1 Distillateur solaire à pente unique

Il s'agit d'un capteur unique qui est toujours incliné d'un angle (α), également appelé distillateur simple (Figure I.6). Il est constitué d'un absorbeur sous forme de bassin horizontal, couvert d'une vitre transparente en verre, inclinée d'un certain angle pour être exposée au maximum de la radiation solaire et facilite l'écoulement des gouttelettes vers une gouttière placée en bas de la vitre (Boukerzaza et al., 2007). Ce type de distillateur est caractérisé par sa facilité d'entretien et de construction.

VII.2.2 Distillateur solaire à double pente

C'est un distillateur toujours très simple, mais avec un double couvercle en verre, chaque couvercle est incliné d'un angle (α) (Figure I.7). Son avantage est d'exposer un côté au soleil et l'autre côté, à l'ombre pour accélérer et augmenter le taux de condensation. Tiwari et al., (1986) ont déduit que le distillateur à pente unique donne toujours de meilleurs résultats par rapport au distillateur à double pente en climat froid contrairement au climat chaud.

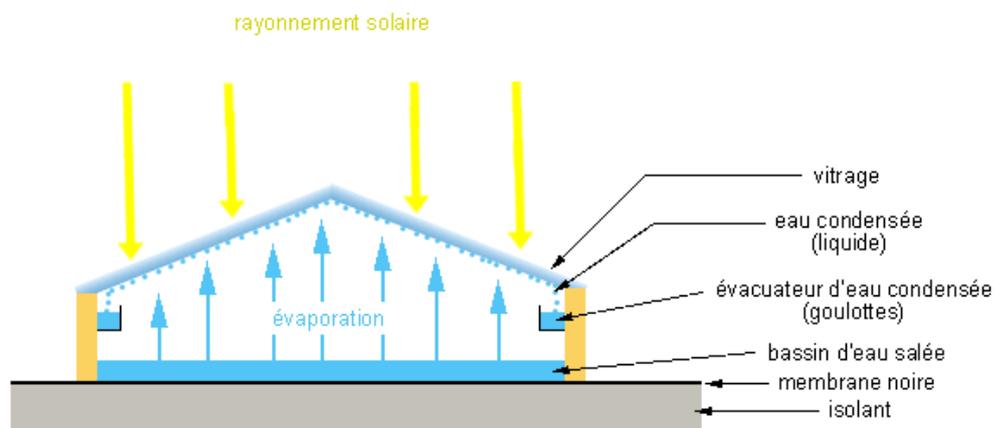


Figure I.7: Distillateur solaire à double pente

VII.2.3 Distillateur solaire à cascade

Un distillateur solaire à cascade est constitué d'une capacité étanche surmontée d'une vitre, repose sur le même principe appliqué dans le cas de distillateur plan, sauf que l'absorbeur a une forme en cascade (Figure I.8). Farshchi Tabrizi et al., (2010) ont utilisé un système composé d'une plaque absorbante peinte en noir terne de 15 marches chacune avec un déversoir de 5 mm de hauteur et de 59 cm de longueur augmentant le temps de séjour de l'eau dans le distillateur. Le rendement du distillat enregistré pour ce système est de 7,4 kg/m².

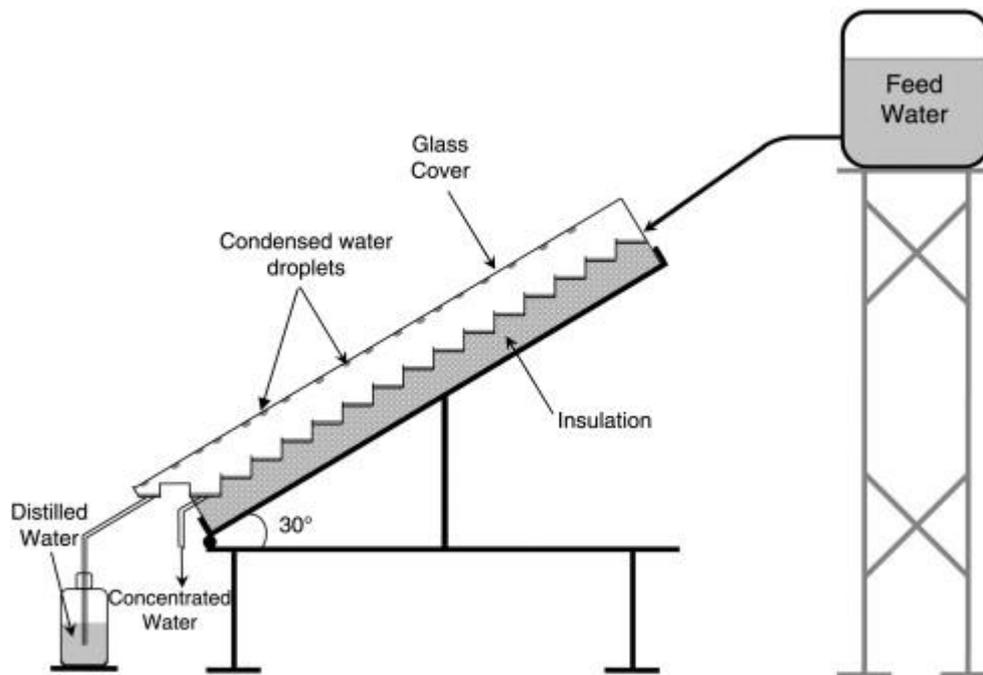


Figure I.8: Distillateur solaire à cascade

VII.2.4 Distillateur solaire pyramide

Le principe du distillateur solaire pyramide est le même que le distillateur solaire simple, sauf que la partie transparente est faite sous forme de pyramide pour permettre au rayonnement solaire de traverser le milieu toute la journée. Eze et Ojike, (2012) ont effectué une étude comparative de la performance du distillateur rectangulaire simple et le distillateur pyramide. Leur analyse a rapporté que pendant la journée, le distillateur solaire rectangulaire atteint une température d'eau élevée et une température de verre basse conduisant à une plus grande productivité par rapport au distillateur solaire pyramide qui a une température d'eau basse et une température de verre élevée.

VII.3 Paramètres influençant le fonctionnement d'un distillateur solaire

Les paramètres qui influencent sur le fonctionnement du distillateur solaire sont classés en deux catégories : les paramètres internes et les paramètres externes.

VII.3.1 Paramètres internes

Les paramètres internes incluent le degré d'inclinaison de la vitre par rapport à l'horizontale. Boukerzaza et al., (2007) ont montré que l'augmentation de l'angle d'inclinaison entraîne la diminution de la surface de captation des rayonnements solaires. En revanche, si l'angle est très faible, cela peut agir négativement sur l'écoulement de l'eau condensée vers la gouttière, pour cette raison, il faut choisir un angle entre 20° et 30° (Cherraye et al., 2022).

La nature de la couverture peut influencer également sur l'efficacité du système, car elle permet à la fois de sélectionner le rayonnement solaire (le rayonnement émis ou réémis par l'intérieur du bassin à température basse) et de condenser la vapeur d'eau.

Le choix de la matière de la surface absorbante ou du bac noir dépend de son inertie thermique et de sa résistance à l'oxydation par l'eau et des dépôts des minéraux. L'utilisation d'un absorbeur en aluminium teinté en noir d'une épaisseur de 1 mm a permis de donner une production de 3,77 L/m² (Anburaj et al., 2013). Une efficacité de 47,14 % en hiver et de 56,29% a été marquée par Sengar et al., (2011), qui ont conçu un distillateur solaire en utilisant une feuille de fer galvanisée comme plaque absorbante teintée en noir.

VII.3.2 Paramètres externes

Les paramètres météorologiques représentent les principaux facteurs externes qui influencent sur l'efficacité du système de la distillation solaire. Notamment, la température ambiante, l'intensité des rayonnements solaires, la vitesse du vent ainsi que la couverture nuageuse et l'humidité (Ouar et Elamine, 2022).

VIII. Caractérisation d'un milieu poreux

Cette partie sera consacrée aux notions d'hydrodynamique, de l'écoulement de l'eau et de transport du soluté réactif dans un milieu poreux. Un milieu poreux est défini comme étant un arrangement des grains solides ou d'agrégats autour desquels existe des espaces vides appelés pores, formant une matrice avec des pores interconnectés ou séparés (Figure I.9) (Bear, 1988). La structure du solide et des pores qui forment le milieu poreux se diffère d'un endroit à l'autre, mais pour que le fluide puisse se déplacer à travers ce milieu, une partie de ses pores doivent être interconnectés, pour former un réseau poreux qui permet de créer un cheminement d'un fluide, régi par les concepts fondamentaux de la mécanique des fluides.

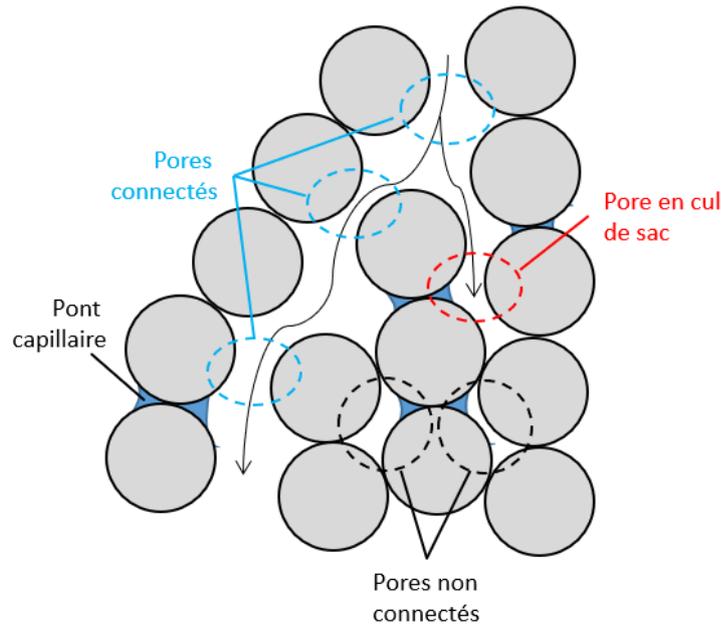


Figure I.9: Différents types de pores

VIII.1 Porosité et distribution de taille de pores du milieu poreux

La porosité (ϕ) représente l'ensemble des espaces vides d'un matériau solide, aussi nommés pores. Il faut distinguer entre deux types de connectivités des pores : i) la porosité interconnectée qui forme une série des pores connectés entre eux pour permettre à l'eau de percoler à travers le milieu poreux, et ii) la porosité non interconnectée qui se constitue des pores isolés qui ne participent pas à l'écoulement et au processus du transport (Figure I.9). On peut citer aussi les impasses qui sont des pores interconnectés mais d'un seul côté, mais leur participation au transport est négligeable (Dullien, 2012). La porosité peut être calculée par le rapport entre le volume occupé par les pores (V_{Pores}) et le volume total du matériau (V_{Total}) (Eq I.1 et 2):

$$\phi = \frac{V_{Pores}}{V_{Total}} \quad \text{Équation I.1}$$

La porosité peut être calculée également par la formule suivante :

$$\phi = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad \text{Équation I.2}$$

ρ_d est la masse volumique apparente qui est le rapport entre la masse du solide M_S et le volume total du solide V_{Total} (Eq I.3)

$$\rho_d = \frac{M_s}{V_{Total}} \quad \text{Équation I.3}$$

ρ_s est la masse volumique réelle du solide. Celle-ci est définie comme le rapport entre la masse du solide M_s et le volume du solide V_s (Eq I.4)

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad \text{Équation I.4}$$

Dans la littérature, on peut distinguer deux types de porosité : la porosité intra-granulaire qui correspond à la porosité interne des grains et la porosité inter-granulaire qui correspond à l'espace entre les grains du milieu poreux. En ce qui concerne la taille des pores, celle-ci s'échelonne de l'échelle des atomes à quelques millimètres (Ishizaki et al., 1998). L'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a recommandé une nomenclature spécifique des milieux poreux en fonction de la taille de leurs pores :

Micropores : diamètre des pores < 2 nm

Mésopores : 2 nm < diamètre des pores < 50 nm

Macropores : diamètres de pores > 50 nm

Cependant, la majorité des milieux poreux n'ont pas de pores de taille uniformes, mais ils présentent des distributions complexes de tailles des pores telle qu'une distribution unimodale étroite, unimodale large, bimodale ou multimodale.

La détermination de la porosité d'un sol est effectuée à l'aide de la méthode de porosimétrie par intrusion de mercure (Mikijelj et al., 1991). Cette méthode permet d'obtenir la taille des pores et la distribution de leurs tailles. Elle peut être appliquée notamment pour des milieux qui possèdent des pores de diamètre allant de quelque nm jusqu'à 1 mm.

VIII.2 Milieu à double porosité

La description de la double porosité a été décrite par Pirson, (1953) qui a donné une description qualitative de cette structure en se basant sur la distribution de la taille des pores lors de l'investigation des réservoirs de pétrole fractures. Il a pu distinguer entre deux types de double porosité : les milieux agrégats et les milieux fracturés.

Les milieux agrégats se caractérisent par la présence de la macroporosité qui correspond à la porosité entre les grains (porosité inter-granulaire), et la microporosité qui correspond à la porosité des grains (porosité intra-granulaire) (Philip, 1968) (Figure I.10-a).

Les milieux fracturés se caractérisent par l'existence de deux systèmes de porosité-perméabilité, l'un constitue l'espace poreux entre les grains qui présente une faible perméabilité, et l'autre constitue l'espace poreux des fractures et fissures (macropores) qui présentent une perméabilité plus élevée (Figure I.10-b).

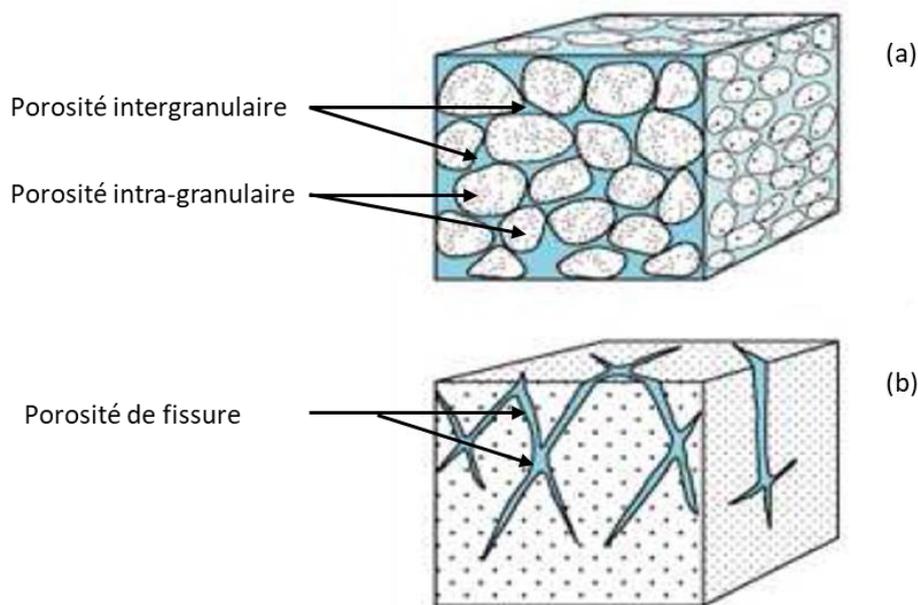


Figure I.10: Représentation schématique d'un milieu granulaire avec inter et intra porosité (a) et porosité de fissure (b).

VIII.3 Propriétés chimiques du milieu poreux

Dans le milieu naturel, les sols sont généralement chargés négativement. En outre, la présence de l'argile, de la matière organique ou des oxydes de métaux peut influencer les propriétés du sol et leur charge électrique. Ceci peut avoir un impact sur la rétention de la matière polluante lors de l'utilisation de ce système pour le traitement des eaux par infiltration-percolation. Par exemple, le sol riche en oxyde de fer est caractérisé par une charge de surface plus positive, par conséquent l'adsorption des molécules chargées négativement peut être favorisée dans ce milieu (Weiner, 2008).

VIII.4 Teneur en eau des sols

Le sol est un milieu hétérogène triphasique, composé d'une phase solide, liquide et gazeuse. Pour un volume bien déterminé de sol, on peut quantifier la teneur en eau dans ce milieu de point de vue massique (w) (Eq I.5) et volumique (θ) (Eq I.6), ainsi que le degré de saturation (S) (Eq I.7).

$$w = \frac{m_{eau}}{m_s} \quad \text{Équation I.5}$$

Avec :

w : Teneur massique en eau
m_{eau} : Masse d'eau (Kg)
m_s : Masse de solide du milieu poreux (Kg)

$$\theta = \frac{V_{eau}}{V_{Total}} \quad \text{Équation I.6}$$

Avec :

θ : Teneur volumique en eau
V_{eau} : Volume d'eau (m³)
V_{total} : Volume total du milieu poreux (m³)

$$S = \frac{V_{eau}}{V_{Total} - V_s} \quad \text{Équation I.7}$$

Avec :

S : Degré de saturation
V_s : Volume de la phase solide du milieu poreux (m³)

Le degré de saturation du sol varie de 0% pour le sol sec jusqu'à 100% pour le sol saturé. Dans le cas des sols complètement saturés, l'écoulement de l'eau libre entre les grains du solide est conditionné par la force de pesanteur ou du gradient de pression, tandis que l'eau liée est adsorbée à la surface des grains sous l'effet d'interactions moléculaires (Dussaussy et al., 2021).

Cependant, dans le cas du sol non saturé, les trois phases coexistent et on peut observer l'adsorption de l'eau à la surface des grains du sol, et la présence de la phase gazeuse au centre des pores. Dans ce cas, une autre force capillaire s'ajoute au niveau d'interface liquide-gaz-solide, donnant lieu au phénomène de succion, conduisant à des interactions attractives entre les grains du sol (Bear, 1988). Le transport des composés dans le milieu poreux est impacté directement par la saturation du milieu. Par exemple, Bai et al, (2017) a constaté que le transport des bactéries est limité dans les milieux non saturés. Par contre, la non régularité et la forte variation des conditions hydriques du milieu dans le cas du sol non saturé rend la description de l'écoulement très complexe.

IX. Écoulement en milieu poreux

IX.1 Volume élémentaire représentatif

Généralement, les milieux poreux possèdent une structure irrégulière, ce qui rend la description mathématique de l'écoulement et du transport du fluide plus compliquée. Pour faire face à ce problème, Bear, (1988) a mis en place le concept de volume élémentaire représentatif (VER), qui consiste à définir le milieu poreux à partir d'un volume suffisamment grand contenant le solide et les pores. Les dimensions du VER doivent être suffisamment grandes pour définir l'ensemble des paramètres macroscopiques liés à l'état de l'eau dans le milieu poreux durant l'écoulement. Il est néanmoins de dimension suffisamment petite pour considérer que ces paramètres sont homogènes à l'échelle du VER. Les variables du milieu solide et du fluide contenu dans les pores du volume sont moyennées et centrées sur le VER pour permettre de passer de la description de l'écoulement de l'échelle microscopique discontinue à l'échelle macroscopique continue (Figure I.11).

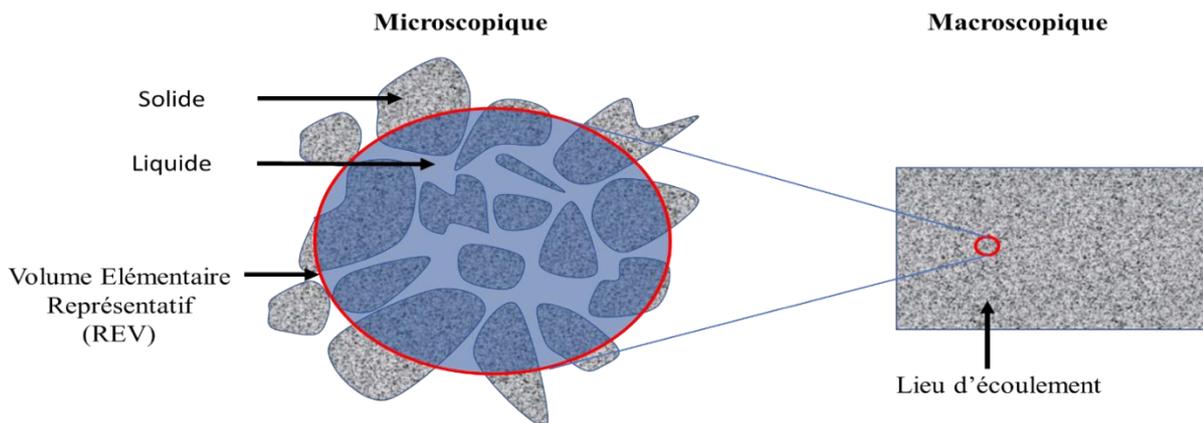


Figure I.11: Concept du REV : transition de l'échelle microscopique à un niveau macroscopique continu

IX.2 Équation de Darcy

Pour exprimer la perméabilité d'un matériau à permettre le transfert de fluide au travers un milieu poreux en régime laminaire, Henry Darcy a remarqué que lors de la percolation de l'eau dans le milieu poreux, la vitesse darcyenne d'écoulement (Débit d'écoulement / la section du milieu poreux) est proportionnelle à la différence de pression appliquée et la perméabilité du milieu, mais inversement proportionnelle à la viscosité dynamique du fluide. Il a mis en place la relation suivante (Charpentier, 1999) (Eq I.8):

$$q = \frac{Q}{A_s} = \frac{k}{\mu} \left(-\frac{\Delta P}{L} \right) \quad \text{Équation I.8}$$

Avec :

- q : Vitesse de Darcy (m.s⁻¹)
- Q : Débit volumique moyen (m.s⁻¹)
- A_s : Section du milieu poreux (m²)
- ΔP/L : Gradient de pression à travers le milieu dans le sens de l'écoulement (Kg.m⁻².s⁻²)
- μ : Viscosité dynamique du fluide (Kg.m⁻².s⁻²)
- k : Perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m²)

La perméabilité intrinsèque du milieu poreux est une grandeur qui traduit l'aptitude d'un milieu poreux à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression ou de la gravité. L'équation de Konzeny-Carmen (Eq I.9) fournit une relation qui lie la perméabilité intrinsèque du milieu (k) à sa porosité (φ) et au diamètre médian des particules du milieu (d_m) (Carman, 1956).

$$k = \frac{d_m^2 \phi^3}{180(1 - \phi)^2} \quad \text{Équation I.9}$$

Avec :

- k : Perméabilité intrinsèque (m²)
- φ : Porosité (-)
- d_m : Diamètre médian des grains (m)

Les valeurs de la perméabilité varient largement en fonction de la nature du milieu poreux. Les milieux poreux très perméables comme le gravier ont une perméabilité entre 10⁻⁷ m² et 10⁻⁹ m², le sable entre 10⁻⁹ m² et 10⁻¹² m² et de 10⁻¹³ m² à 10⁻²⁰ m² pour l'argile qui a une perméabilité très faible (Niield et Bejan, 2013). Selon l'équation de Konzeny-Carmen (Eq I.9) plus la taille des particules diminue plus la perméabilité du milieu est faible. Pour un milieu homogène et unidimensionnel l'équation empirique de Darcy peut s'écrire de la manière suivante (Eq I.10) (Bai et al, 2017) :

$$q = -K \frac{\delta H}{\delta z_h} \quad \text{Équation I.10}$$

$$H = h + z_h \quad \text{Équation I.11}$$

Avec :

- K : Conductivité hydraulique du milieu poreux (m.s⁻¹)
- H : Hauteur piézométrique totale (m)
- h : Hauteur piézométrique (m)

z_h : Coordonnée ou altitude (m)

IX.3 Equation de continuité

L'équation de continuité est basée sur le principe de la conservation de la masse. Elle indique que le changement temporel de la masse dans un volume de contrôle est la somme du flux de masse à travers les limites du volume et du flux de masse. L'expression générale de l'équation de continuité est décrite comme suit (Eq I.12) (Niield et Bejan, 2013) :

$$\frac{\partial(\rho\theta)}{\partial t} = -\nabla(\rho q) \quad \text{Équation I.12}$$

Avec :

θ : Teneur volumique en eau (-)

ρ : Masse volumique du fluide (kg.m^{-3})

t : Temps (s)

q : Tenseur de la vitesse du fluide (-)

IX.4 Test de traçage et caractérisation de l'écoulement dans un milieu poreux

Pour étudier le transport des solutés réactifs tels que les composés phénoliques des margines dans le sol, il est nécessaire dans un premier temps de faire une caractérisation de l'écoulement du fluide dans le milieu poreux à l'aide d'un composé non réactif, appelé traceur, qui ne réagit et ne s'adsorbe pas sur les milieux poreux. Pour ce faire, des techniques de traçage sont utilisées pour caractériser l'écoulement. Cette technique consiste à injecter dans un milieu poreux un composé non réactif qui se comporte comme la molécule d'eau (fluide moteur) (Ptak et al., 2004). Ce traceur doit également être facilement détectable pour qu'on puisse le quantifier et tracer la courbe d'éluion de l'évolution de sa concentration à la sortie du milieu poreux en fonction du temps ou du volume injecté. A l'issue des résultats de traçage on peut déterminer de nombreux paramètres tels que la vitesse d'écoulement, la porosité et le temps de séjour.

De nombreux traceurs ont été cités dans la littérature, dont on peut distinguer entre différents groupes, comme les traceurs isotopiques qui sont parmi les traceurs idéaux puisqu'ils se comportent parfaitement comme la molécule d'eau. En effet, ils sont représentés par la molécule d'eau elle-même, comme l'eau lourde ou oxyde de deutérium D_2O (ou $^2\text{H}_2\text{O}$), ou l'eau enrichie avec l'oxygène 18 (H_2^{18}O). D'autres traceurs fluorescents comme l'éosine ou bien le tinopal ont aussi été utilisés (Ptak et al., 2004). Parmi les traceurs radioactifs on peut citer $^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{85}Br , le gaz dissout comme le O_2 ou le H_2 (Donaldson et al., 1998; Massoudieh

et al., 2012). Cependant les traceurs anioniques sont les plus souvent utilisés comme le bromure (Br^-) et le chlore (Cl^-) (Harmand et al., 1996; Ersahin et al., 2002; Lassabatere et al., 2004; Bai et al., 2016). L'avantage de ces traceurs anioniques est leur faible coût ainsi que la facilité de manipulation et d'analyse (conductimétrie ou spectrophotométrie).

IX.5 Mécanisme de transport

Le transport de soluté non réactif (traceur) en milieu poreux est gouverné par le principe de conservation de la masse ainsi que les trois mécanismes fondamentaux du transport, qui sont la convection, la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire. La dispersion mécanique et la diffusion moléculaire sont généralement regroupées sous un même terme appelé dispersion hydrodynamique.

La convection représente le transport du soluté dans le mouvement du fluide qui se déplace. Le soluté est transporté par le mouvement général de l'eau, à une vitesse de Darcy (q). Le transport de masse provoqué par la convection est déterminé par la densité de flux $J_{\text{convection}}$. Ce flux est égal au produit de la concentration totale des solutés dissous en phase aqueuse par la vitesse darcienne (Eq I.13).

$$J_{\text{convection}} = C_{\text{soluté}} u_p \quad \text{Équation I.13}$$

Avec :

$C_{\text{soluté}}$: Concentration en soluté (kg.m^{-3})

u_p : Tenseur de la vitesse de pore (-)

La dispersion hydrodynamique regroupe la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire. Cette dernière représente la diffusion des molécules dans toutes les directions de l'espace des concentrations les plus fortes vers les concentrations les plus faibles en absence du mouvement de l'eau. Cependant, en cas de mouvement de l'eau, la dispersion du soluté devient plus importante du fait de la variabilité des vitesses dans les pores. Dans ce cas on parle de la dispersion mécanique qui a lieu, et le mélange est amélioré dans la direction de l'écoulement (Lamy et al., 2009). La dispersion du soluté est présentée comme suit (Eq I.14):

$$J_{\text{dispersion}} = -D \nabla C_{\text{soluté}} \quad \text{Équation I.14}$$

Avec :

$C_{\text{soluté}}$: Concentration en soluté (kg.m^{-3})

D : Coefficient de dispersion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

En outre, selon Bear, (1988), le tenseur du coefficient de dispersion (D_{ij}) peut s'exprimer comme suit (Eq I.15):

$$D_{ij} = \lambda_L u_p \delta_{ij} + (\lambda_L - \lambda_T) \frac{u_i u_j}{u} + \tau_{tor} D_{mo} \delta_{ij} \quad \text{Équation I.15}$$

Avec :

- λ_L : Dispersivité longitudinale (m)
- λ_T : Dispersivité transversale (m)
- δ_{ij} : Symbole de Kronecker (-)
- τ_{tor} : Facteur de tortuosité (-)
- u_i et u_j : Vitesse des pores, respectivement dans les dimensions i et j ($m.s^{-1}$)
- u_p : Tenseur de la vitesse de pore (-)
- D_{mo} : Coefficient de diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$)

Cependant, lorsque le transport de soluté est étudié uniquement dans la dimension longitudinale, et que l'effet de la diffusion moléculaire est négligé devant la diffusion mécanique, il est possible de simplifier l'expression du coefficient de dispersion D_L comme suit (Eq I.16) (Feyen et al., 1998) :

$$D_L = \lambda_L u_p = \lambda_L \frac{q}{\theta} \quad \text{Équation I.16}$$

Avec :

- λ_L : Dispersivité longitudinale (m)
- u_p : Tenseur de la vitesse de pore (-)
- q : Vitesse de Darcy ($m.s^{-1}$)
- θ : Teneur en eau (-)

Le nombre de Peclet (Pe) permet de déterminer l'importance relative des phénomènes de convection par rapport à la dispersion dans le transport. Si le nombre de Peclet $Pe \gg 1$, la convection domine dans le système. En revanche, si le nombre de Peclet $Pe \ll 1$, la diffusion domine dans le système (Eq I.17) (Dietrich et al., 2005).

$$Pe = \frac{L}{\lambda_L} = \frac{u_p L}{D_L} \quad \text{Équation I.17}$$

Avec :

- L : Longueur caractéristique (m)
- λ_L : Dispersivité longitudinale (m)
- u_p : Tenseur de vitesse de pore (-)

IX.6 Modélisation du transport de solutés

IX.6.1 Equation de Convection-Dispersion

Le modèle de l'équation de convection-dispersion (CDE) est utilisé pour modéliser l'écoulement d'un soluté non réactif et non dégradable comme le traceur dans un milieu poreux saturé. Ce modèle se base sur le principe de conservation de masse et peut s'écrire sous la suivante formule générale (Eq I.18) :

$$\theta \frac{\partial C_{sol}}{\partial t} = \nabla(\theta D \cdot C_{soluté}) - \theta u_p \cdot \nabla C_{sol} \quad \text{Équation I.18}$$

Avec :

D : Coefficient de dispersion ($m^2 \cdot s^{-1}$)

θ : Teneur en eau (-)

t : Temps (s)

$C_{soluté}$: Concentration en soluté ($kg \cdot m^{-3}$)

u_p : Tenseur de vitesse de pore (-)

Le terme de gauche de l'équation (Eq I.18) représente la variation du stock de soluté, le terme de droite est la somme du terme dispersif (premier terme) et du terme convectif (deuxième terme) (Richards, 1931; Lamy et al, 2009). L'utilisation de ce modèle est limitée pour décrire le transport en milieu poreux homogène en prenant en compte uniquement les phénomènes convectifs et dispersifs. En revanche, de nombreux travaux ont montré que cette approche ne fournit pas une description précise du transport dans un milieu agrégats ou non saturés, parce que l'écoulement ne serait pas forcément homogène dans ces milieux (Sardin et al., 1991; Šimůnek et van Genuchten, 2008).

IX.6.2 Equation Mobile-IMmobile Modèle (MIM) pour les milieux poreux hétérogènes

Pour expliquer des mécanismes qui ne s'expliquent pas correctement par le modèle de CDE, un deuxième modèle de non équilibre physique a été fondé sur la base de CDE. Ce modèle est appelé MIM (Mobile IMmobile Model). Il a été développé par Coats et Smith, (1964) pour les écoulements pétroliers, puis il était adapté pour les l'écoulement dans les sols par Van Genuchten et Wierenga, (1976). Ce modèle repose sur le principe que la région liquide peut être divisée en deux régions : région mobile et région immobile ou stagnante.

Dans la région mobile qui contient la teneur en eau mobile (θ_m), les solutés se déplacent principalement par convection. Pour la région immobile contenant l'eau immobile (θ_{im}), le transfert du soluté s'effectue par diffusion moléculaire uniquement. Celle-ci régit les échanges entre la région mobile et la région immobile (Šimůnek et al., 2003). La teneur en eau totale θ

est la somme de la teneur en eau de la phase mobile θ_m , plus la teneur en eau dans la phase immobile θ_{im} (Eq I.19).

$$\theta = \theta_{im} + \theta_m \quad \text{Équation I.19}$$

Le modèle MIM pour le transfert d'un soluté non-réactif dans un milieu poreux, s'écrit comme suit : (Van Genuchten et Wierenga, 1976; Sardin et al., 1991; Šimůnek et van Genuchten, 2008) (Eq I.20 et Eq I.21).

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - u_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad \text{Équation I.20}$$

Et l'équation I.21 décrit l'échange de soluté entre la phase mobile et immobile par diffusion moléculaire (Eq I.21) :

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad \text{Équation I.21}$$

Avec :

θ_m : Teneur en eau dans la région mobile (-)

θ_{im} : Teneur en eau dans la région immobile (-)

C_m : Concentration en soluté dans la région mobile (kg.m^{-3})

C_{im} : Concentration en soluté dans la région immobile (kg.m^{-3})

t : Temps (s)

D_m : Coefficient de dispersion dans la région mobile ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

u_m : Vitesse moyenne de l'eau dans les pores de la région mobile ($u_m = q / \theta_m$) ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

x : Distance (m)

α : Coefficient d'échange du soluté entre les deux régions (s^{-1})

A l'issue de la modélisation on peut déterminer trois paramètres : la fraction d'eau mobile ($f_m = \theta_m / \theta$), le coefficient de dispersion D_m et le coefficient d'échange de soluté α .

La fraction d'eau mobile ($f_m = \theta_m / \theta$) définit le degré d'uniformité de l'écoulement. Plus cette fraction est proche de l'unité ($f_m = 1$) plus l'écoulement est homogène ou uniforme. Par contre plus f_m est inférieure à 1 plus l'écoulement est régionalisé (Eq I.22).

$$f_m = 1 - \frac{\theta_{im}}{\theta} = \frac{\theta_m}{\theta} \quad \text{Équation I.22}$$

Le coefficient de dispersion permet de déterminer la dispersivité de l'écoulement selon l'équation suivantes (Eq I.23) :

$$\lambda = \frac{D_m}{u_m} = q \cdot \frac{D_m}{\theta_m} \quad \text{Équation I.23}$$

Avec :

f_m : Fraction mobile (-)

λ : Dispersivité(m)

D_m : Coefficient de dispersion dans la région mobile ($m^2 \cdot s^{-1}$)

u_m : Vitesse moyenne de l'eau dans les pores de la région mobile ($u_m = q / \theta_m$) ($m \cdot s^{-1}$)

IX.6.3 Modélisation du transport et de la rétention des polyphénols des margines

Les études disponibles dans la littérature sont restreintes à une caractérisation de la charge polluante des margines en entrée et en sortie du lit sableux (Achak et al., 2009; Herradi et al., 2017; Benamar et al., 2020; Alaoui et al., 2022), sans tenir compte des propriétés physiques du milieu poreux, de l'hydrodynamique et des transferts de composés résultants tels que les composés phénoliques. L'hydrodynamique du milieu poreux constitue un enjeu scientifique important car elle conditionne les mécanismes impliqués dans le transfert et la rétention de ces composés. La modélisation de transport des solutés non réactifs est réalisée généralement avec le modèle MIM sous sa forme normale. Dans le cas de cette étude, la percolation des composés d'intérêt à travers les colonnes d'infiltration est soumise à des phénomènes de rétention et de dégradation, ce qui nous cite à l'utilisation du modèle MIM modifié (Šimůnek et van Genuchten, 2008).

En effet, la quantité totale de soluté dans le massif filtrant sera exprimée en fonction de la loi de conservation de la masse comme suit (Bai et al., 2017) :

$$M_{tot} = \rho s + \theta C_{sol} \quad \text{Équation I.24}$$

Avec :

M_{tot} : Masse totale de soluté dans le sol (g)

ρ : Densité du milieu poreux ($g \cdot ml^{-1}$)

s : Concentration en soluté au sein du solide (qté de soluté. g^{-1} milieu poreux)

C_{sol} : Concentration en soluté en phase liquide (qté de soluté. mL^{-1})

θ : Teneur en eau du milieu (-)

La représentation de la concentration en soluté au sein du milieu poreux et de sa dégradation au sein d'un volume élémentaire représentatif peut être insérée dans l'équation MIM générale de la façon suivante (Dussaussoy et al, 2021) (Eq I.25):

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - u_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial x} - \alpha (C_m - C_{im}) \quad \text{Équation I.25}$$

Avec :

$\rho \partial s / \partial t$: Coefficient de transfert de masse en milieu aqueux vers le solide.

En milieu poreux saturé, on peut estimer le dépôt des composés phénoliques à partir de la théorie de filtration des colloïdes (Yao et al., 1971). Si l'attachement de ces composés est considéré comme irréversible et le relargage est négligeable, l'expression du coefficient de transfert peut être écrite comme suit (Yao et al., 1971) (Eq I.26):

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = \theta k_{att} C_{soluté} \quad \text{Équation I.26}$$

Avec :

k_{att} : Coefficient de dépôt [s^{-1}] pouvant être décrit comme suit:

$$k_{att} = \frac{3(1 - \theta)u_p}{2d_m} \alpha_s \eta_0 \quad \text{Équation I.27}$$

Avec :

d_m : Diamètre médian des grains (m)

α_s : Efficacité de collage total sur le solide (-)

η_0 : Efficacité de collecteur de simple contact (-)

Deux phénomènes interviennent dans le mécanisme de rétention régissant la perte de colloïdes de la phase aqueuse à savoir, les colloïdes sont transférés du milieu vers le point de dépôt, ou les colloïdes sont retenus sur la surface de dépôt en raison d'interactions physico-chimiques.

En outre, au cours de la percolation des margines, les polyphénols peuvent être relargués vers le filtrat. Ce phénomène peut aussi être contrôlé par les conditions cinétiques du procédé. Ainsi, le taux de coefficient de transfert massique des polyphénols en phase aqueuse vers ou depuis la phase solide peut être décrit comme suit (Tufenkji et al., 2003) :

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = \theta \Psi k_{att} C_{sol} - k_d \rho s \quad \text{Équation I.28}$$

Avec :

Ψ : Coefficient de dépôt dépendant du temps (-)

k_{att} : coefficient de dépôt (s^{-1})

k_d : coefficient de relargage (s^{-1})

Le coefficient de dépôt est supposé diminuer en fonction du temps suite au phénomène de remplissage des pores et la rétention des molécules d'intérêt. Pour décrire ce phénomène, l'équation de Langmuir est étudiée (Eq I.29) (Adamczyk et al., 1994):

$$\Psi = 1 - \frac{S}{S_{max}} \quad \text{Équation I.29}$$

Avec :

S_{max} : Concentration maximale en surface du solide [qté de soluté g^{-1} milieu poreux]

En effet, les équations initialement développées pour les colloïdes peuvent être appliquées pour les composés phénoliques des margines. Cependant, certaines hypothèses doivent être satisfaites, notamment (i) l'absence de phénomène de dégradation de ces composés au cours de la percolation qui peut engendrer une perte des polyphénols autre que celle liée à la rétention, (ii) l'échange de soluté entre la phase mobile et immobile est présumé négligeable et que le transport des polyphénols se fait uniquement dans la région mobile, et par conséquent l'équation MIM de transport des polyphénols devient (Eq I.30) :

$$\theta \frac{\partial C_{sol}}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_{sol}}{\partial x^2} - q \frac{\partial C_{sol}}{\partial x} \quad \text{Équation I.30}$$

Avec :

θ : teneur en eau totale (-)

C_{sol} : concentration totale en polyphénols en solution ($g.L^{-1}$)

t : temps (s)

q : vitesse de Darcy ($m.s^{-1}$)

s : concentration en polyphénols sur le solide (qté de soluté. g^{-1} milieu poreux)

D_m : coefficient de dispersion ($m^2.s^{-1}$)

θ_m : teneur en eau mobile (-)

X. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les différents procédés d'extraction d'huile d'olive ainsi que les problématiques liées au rejet de ces effluents dans le milieu naturel, qui se manifestent par l'inhibition du développement des plantes et des micro-organismes, la modification des propriétés du sol et la contamination de la nappe phréatique. Nous avons abordé également la caractérisation physico-chimique des margines en montrant leur pH acide ainsi que leur richesse en matière organique, notamment les polyphénols qui attribuent aux margines un fort pouvoir polluant, d'où la nécessité de traitement.

Différents procédés ont été utilisés pour le traitement des margines : comme la coagulation-floculation, l'adsorption, la combustion et le traitement biologique. La technique d'infiltration-percolation a été également utilisée comme étant une technique qui combine les processus physiques, chimiques et biologiques pour le traitement des effluents liquides en utilisant des filtres à sable. Le filtre multicouche est un système qui a montré sa capacité à l'élimination de la matière organique et prolonger la durée de vie du système en évitant le problème du colmatage. En revanche, peu de travaux ont testé l'ajout des adsorbants biosourcés à ce système pour améliorer leur efficacité de traitement. Par ailleurs, différentes études ont montré que la dilution des margines avec les eaux usées rend ce système d'infiltration-percolation plus efficace, non seulement suite au phénomène d'adsorption et de filtration physique, mais également grâce à l'activité biologique qui devient plus importante. Par contre, selon notre connaissance, aucune étude n'a rapporté l'effet du prétraitement des margines par la chaux sur l'efficacité de ce système à éliminer la matière polluante.

L'hydrodynamique du milieu poreux est un enjeu scientifique important et une clé pour optimiser cette opération spécifique de traitement des eaux usées, car elle conditionnera les mécanismes impliqués dans le transport, la rétention et la dégradation des polluants des effluents liquides. En effet, la structure physique hétérogène des adsorbants solides et leur évolution pendant le traitement des eaux pourraient entraîner une distribution hétérogène de la teneur en eau. Cette hétérogénéité à l'échelle des pores entraîne des variations de la vitesse du fluide, résultant en un écoulement non uniforme. Un écoulement non uniforme à l'échelle d'un réacteur pourrait avoir un impact négatif sur le processus de traitement, entraînant une rétention non uniforme de polluants dans le réacteur. Le transfert des molécules réactives comme les nanoparticules, les surfactants et les pesticides a été largement abordé dans la littérature. En revanche, concernant les margines, plusieurs auteurs ont rapporté des performances d'abattement de polluants de ces effluents par infiltration-percolation, sans s'intéresser aux

mécanismes de transfert des margines dans les milieux poreux filtrants. Pour cette raison, il est utile de comprendre les mécanismes qui régissent l'écoulement et le transport des polluants à travers ces matériaux poreux hétérogènes complexes, pour déterminer l'efficacité de cette technique dans le traitement des effluents liquides. Une quantification pertinente du mouvement de l'eau et des cheminements préférentiels à travers ces milieux poreux complexes peut donc être une information importante pour optimiser la performance de la technique d'infiltration-percolation.

La distillation solaire est une méthode innovante utilisée dans les processus écologiques et durables pour le dessalement de l'eau. Dans la littérature, cette technique a démontré une efficacité prometteuse dans le traitement des margines. Cependant, selon notre connaissance, le couplage de cette technique avec la technique d'infiltration-percolation pour le traitement de ces effluents n'a pas été rapporté.

Dans ce contexte, les objectifs de ce projet de thèse sont les suivants :

- Evaluer les performances du système d'infiltration-percolation pour le traitement des margines en utilisant des adsorbants biosourcés et moins coûteux tels que le charbon de bois, les coquilles d'huîtres et l'écorce d'argan. Étudier l'effet de la dilution des margines par les eaux usées et du prétraitement par la chaux sur l'efficacité de ce système pour éliminer les polluants de ces effluents.
- Examiner les mécanismes de transport des polyphénols dans les colonnes d'infiltration-percolation à l'échelle du laboratoire. Étudier l'influence des caractéristiques physiques du milieu (taille des grains, taille et distribution des pores) et de la configuration du filtre adsorbant sur le transfert des margines.
- Evaluer les performances du traitement des margines par la technique de distillation solaire et comparer son efficacité à celle du système combinant la distillation solaire et l'infiltration-percolation.

XI. Références

- Abou Nohra, J.S., Madramootoo, C.A., Hendershot, W.H., 2004. Modeling phosphorus transport in soil and water, in: 2004 ASAE Annual Meeting. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p. 1.
- Abujazar, M.S.S., Fatihah, S., Rakmi, A.R., Shahrom, M.Z., 2016. The effects of design parameters on productivity performance of a solar still for seawater desalination: A review. *Desalination* 385, 178–193. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.025>
- Achak, M., Boumya, W., Ouazzani, N., Mandi, L., 2019. Preliminary evaluation of constructed wetlands for nutrients removal from olive mill wastewater (OMW) after passing through a sand filter. *Ecological Engineering* 136, 141–151.
- Achak, M., Ouazzani, N., Mandi, L., 2009. Treatment of modern olive mill effluent by infiltration-percolation on a sand filter. *Revue Des Sciences De L'Eau* 22, 421–433. <https://doi.org/10.7202/037780ar>
- Achak, M., Ouazzani, N., Yaacoubi, A., Mandi, L., 2008. Modern olive mill effluent characterization and their treatment by coagulation-floculation using lime and aluminium sulphate. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 21, 53–67.
- Adamczyk, Z., Siwek, B., Zembala, M., Belouschek, P., 1994. Kinetics of localized adsorption of colloid particles. *Advances in Colloid and Interface Science* 48, 151–280. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)80008-1](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)80008-1)
- Aggoun, Moufida & Arhab, Rabah & Cornu, Agnes & Portelli, Josiane & Barkat, Malika & Graulet, Benoit. (2016). Olive mill wastewater microconstituents composition according to olive variety and extraction process. *Food Chemistry*. 209. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.034>.
- Aggoun-Arhab, M., 2016. Caractérisation de la composition en microconstituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière. *Memoire doctorat. Option: Biotechnologies Alimentaires. République Algérienne.*
- Ahmed, P.M., Fernández, P.M., De Figueroa, L.I.C., Pajot, H.F., 2019. Exploitation alternatives of olive mill wastewater: production of value-added compounds useful for industry and agriculture. *Biofuel Research Journal* 6, 980–994. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.4>
- Hassani, Z., Zinedine, A., Alaoui, S., Aissam, H., Errachidi, F., Merzouki, M., Benlemlih, M., 2007. Effect of olive mill vegetable water spreading on soil microbial communities and soil properties. *World J. Agric. Sci.* 3, 663–669.
- Alaoui, S.B., Lamy, E., Achak, M., 2022. Assessment of the impact of diluted and pretreated olive mill wastewater on the treatment efficiency by infiltration-percolation using natural bio-adsorbents. *Environ Sci Pollut Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23373-2>
- Anburaj, P., Hansen, S., Kalidasa Murugavel, K., 2013. Performance of an inclined solar still with rectangular grooves and ridges. *Applied Solar Energy* 49. <https://doi.org/10.3103/S0003701X13010027>
- Arafa, A.-H., Ouazzani, N., Latrach, L., Hejjaj, A., Assabbane, A., Belkouadssi, M., Mandi, L., 2018. Feasibility of Olive Mill Wastewater treatment by Multi-Soil-Layering Ecotechnology. *Journal of Materials and Environmental Sciences* 9, 1223–1233. <https://doi.org/10.26872/jmes.2017.9.4.134>
- Assas, N., Ayed, L., Marouani, L., Hamdi, M., 2002. Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *Process Biochemistry* 38, 361–365. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00091-2)

- Azzam, M.O.J., 2018. Olive mills wastewater treatment using mixed adsorbents of volcanic tuff, natural clay and charcoal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 2126–2136. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.009>
- Bai, H., 2017. Bio-colloidal transfer in saturated and unsaturated porous media: influence of the physical heterogeneity of the porous medium and cell properties on bacteria transport and deposition mechanisms.
- Bai, H., Cochet, N., Drelich, A., Pauss, A., Lamy, E., 2016. Comparison of transport between two bacteria in saturated porous media with distinct pore size distribution. *RSC Adv.* 6, 14602–14614. <https://doi.org/10.1039/C5RA21695H>
- Bali, M., 2019. Influence of the aeration of the filter bed on the purification performances of infiltration-percolation process (in french). *rseau* 31, 365–375. <https://doi.org/10.7202/1055594ar>
- Bali, M., Gueddari, M., Boukchina, R., 2010. Treatment of secondary wastewater effluents by infiltration percolation. *Desalination* 258, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.041>
- Bear, J., 1988. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Courier Corporation.
- Ben Rouina, B., Abichou, M., Gargouri, K., 2016. Statistiques sur les sous-produits de l'olivier [WWW Document]. Huile d'Olive. URL <http://www.tunisiaoliveoil.com/etude/1-statistiques-les-produits-lolivier/> (accessed 1.25.23).
- Benamar, A., Mahjoubi, F.Z., Barka, N., Kzaiber, F., Boutoial, K., Ali, G.A., Oussama, A., 2020. Olive mill wastewater treatment using infiltration percolation in column followed by aerobic biological treatment. *SN Applied Sciences* 2, 1–12.
- Benlemlih, M., Ghanam, J., 2012. Polyphénols d'huile d'olive, trésors santé !: polyphénols aux actions antioxydantes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, anti-vieillessement et protectrices cardio-vasculaires. *MedicatriX*.
- Benyahia, N., Zein, K., 2003. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. URL <https://docplayer.fr/12544892-Analyse-des-problemes-de-l-industrie-de-l-huile-d-olive-et-solutions-recemment-developpees.html> (accessed 9.30.22).
- Bertin, L., Ferri, F., Scoma, A., Marchetti, L., Fava, F., 2011. Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mill wastewater through solid phase extraction. *Chemical Engineering Journal, Special Section: Symposium on Post-Combustion Carbon Dioxide Capture* 171, 1287–1293. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.056>
- Boukerzaza, N., Chaker, A., Haddad, Z., 2007. Influence de l'irradiation globale sur les caractéristiques de fonctionnement d'un distillateur solaire. undefined.
- Boukhoubza, F., Ait Boughrous, A., Yacoubi-Khebiza, M., Jail, A., Hassani, L., Loukili Idrissi, L., Nejmeddine, A., 2008. IMPACT OF OLIVE OIL WASTEWATER ON THE PHYSICO-CHEMICAL AND BIOLOGICAL QUALITY OF GROUNDWATER IN THE HAOUZ PLAIN, SOUTH OF MARRAKESH (MOROCCO) (in french). *Environmental Technology* 29, 959–974. <https://doi.org/10.1080/09593330802131669>
- Bouknana, D., Hammouti, B., Salghi, R., Jodeh, S., Zarrouk, A., Warad, I., Aouniti, A., Sbaa, M., 2014. Physicochemical characterization of olive oil mill wastewaters in the eastern region of Morocco. *J. Mater. Environ. Sci* 5, 1039–1058.
- Brdjanovic, Damir, Logemann, S., van Loosdrecht, M.C., Hooijmans, C.M., Alaerts, G.J., Heijnen, J.J., 1998. Influence of temperature on biological phosphorus removal: process and molecular ecological studies. *Water Research* 32, 1035–1048.
- Brdjanovic, D., Slamet, A., Van Loosdrecht, M.C.M., Hooijmans, C.M., Alaerts, G.J., Heijnen, J.J., 1998. Impact of excessive aeration on biological phosphorus removal from wastewater. *Water Research* 32, 200–208.

- Capasso, R., Cristinzio, G., Evidente, A., Scognamiglio, F., 1992. Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters. *Phytochemistry* 31, 4125–4128. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(92\)80426-F](https://doi.org/10.1016/0031-9422(92)80426-F)
- Capasso, R., de Martino, A., Arienzo, M., 2002. Recovery and Characterization of the Metal Polymeric Organic Fraction (Polymerin) from Olive Oil Mill Wastewaters. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2846–2855. <https://doi.org/10.1021/jf011442c>
- Caporaso, N., Formisano, D., Genovese, A., 2018. Use of phenolic compounds from olive mill wastewater as valuable ingredients for functional foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 58, 2829–2841. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1343797>
- Carman, P.C., 1956. Flow of gases through porous media. Butterworths Scientific Publications, London.
- Chabni, D., 2017. Traitement des margines par un procédé couplant l’ultrafiltration et les ultrasons (Thesis).
- Charpentier, J.-C., 1999. Éléments de mécanique des fluides [WWW Document]. Techniques de l’Ingénieur. URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/transfert-de-matiere-en-genie-des-procedes-42326210/elements-de-mecanique-des-fluides-j1065/> (accessed 1.31.23).
- Chen, X., Luo, A.C., Sato, K., Wakatsuki, T., Masunaga, T., 2009. An introduction of a multi-soil-layering system: a novel green technology for wastewater treatment in rural areas. *Water and Environment Journal* 23, 255–262. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2008.00143.x>
- Cherraye, R., Bouchekima, B., Bechki, D., Bouguettaia, H., Khechekhouche, A., 2022. The effect of tilt angle on solar still productivity at different seasons in arid conditions (south Algeria). *International Journal of Ambient Energy* 43, 1847–1853. <https://doi.org/10.1080/01430750.2020.1723689>
- Coats, K.H., Smith, B.D., 1964. Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal* 4, 73–84. <https://doi.org/10.2118/647-PA>
- COI, 2022. COI [WWW Document]. International Olive Council. URL <https://www.internationaloliveoil.org/nos-missions/economic-affairs-promotion-unit/?lang=fr/> (accessed 9.6.22).
- COI, 2015. Étude internationale des coûts de production de l’huile d’olive - résultats, conclusions et recommandations.
- Deeb, A.A., Fayyad, M.K., Alawi, M.A., 2012. Separation of polyphenols from Jordanian olive oil mill wastewater. *Chromatography Research International* 2012.
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P., 2013. Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry* 48, 1532–1552. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010>
- Deronzier, G., Schétrite, S., Racault, Y., Canler, J.-P., Liénard, A., Héduit, A., Duchène, P., 2002. Traitement de l’azote dans les stations d’épuration biologique des petites collectivités. Cemagref Editions.
- Dhouib, A., Fathi, A., Hamad, N., Sayadi, S., 2006. Pilot-plant treatment of olive mill wastewaters by *Phanerochaete chrysosporium* coupled to anaerobic digestion and ultrafiltration. *Process Biochemistry* 41, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.06.008>
- Diallo, M.K., 2011. Infiltration-percolation through sand and coconut fiber filters and purification plants of domestic wastewater for food dominance in dry tropical climate : case of urban waste buckets of Ouagadougou, Burkina Faso (phdthesis). Université Claude Bernard - Lyon I; Université Ouaga 1 Professeur Joseph Ki-Zerbo (Ouagadougou, Burkina Faso).

- Dietrich, P., Rainer, H., Martin, S., Heinz, H., Jürgen, K., Georg, T., 2005. Flow and Transport in Fractured Porous Media.
- Donaldson, J. h., Istok, J. d., O'Reilly, K. t., 1998. Dissolved Gas Transport in the Presence of a Trapped Gas Phase: Experimental Evaluation of a Two-Dimensional Kinetic Model. *Groundwater* 36, 133–142. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1998.tb01073.x>
- Dullien, F., 2012. *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*. Elsevier.
- Dussaussoy, B., 2021. Application des tensioactifs biosourcés à la remédiation des sols pollués aux hydrocarbures (Theses). Université de Technologie de Compiègne.
- Edeline, 1998. L'épuration physico-chimique des eaux Théorie & technologie [WWW Document]. Librairie Lavoisier. URL <https://www.lavoisier.fr/livre/environnement/l-epuration-physico-chimique-des-eaux-theorie-et-technologie-4-ed/edeline/descriptif-9782870800393> (accessed 1.26.23).
- El ayadi, F., 2021. Traitement et valorisation des effluents de l'industrie oléicole par coagulation-floculation et adsorption. Université Chouaib Doukkali.
- El Boundati, Y., Ziat, K., Naji, A., Saidi, M., 2019. Generalized fractal-like adsorption kinetic models: Application to adsorption of copper on Argan nut shell. *Journal of Molecular Liquids* 276, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.121>
- 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*.
- El Hajjouji, H., Fakharedine, N., Ait Baddi, G., Winterton, P., Bailly, J.R., Revel, J.C., Hafidi, M., 2007. Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation: An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet–visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology* 98, 3513–3520. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.033>
- El Hassani, F.Z., Zinedine, A., Amraoui, M.B., Errachidi, F., Alaoui, S.M., Aissam, H., Merzouki, M., Benlemlih, M., 2009. Characterization of the harmful effect of olive mill wastewater on spearmint. *Journal of hazardous materials* 170, 779–785.
- El Herradi, E.H., El Adlouni, C., Naman, M., Rochdi, I., Aafrane, A., Naman, F., 2018. Effet de margines traitées par infiltration-percolation sur la germination et la croissance de quatre espèces végétales. *rseau* 30, 89–101. <https://doi.org/10.7202/1042920ar>
- El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J., Hafidi, A., 2014. Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment. *Journal of Cleaner Production* 65, 432–438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.016>
- Elabdouni, A., Haboubi, K., Merimi, I., El Youbi, M.S.M., 2020. Olive mill wastewater (OMW) production in the province of Al-Hoceima (Morocco) and their physico-chemical characterization by mill types. *Materials Today: Proceedings* 27, 3145–3150.
- Ersahin, S., Papendick, R.I., Smith, J.L., Keller, C.K., Manoranjan, V.S., 2002. Macropore transport of bromide as influenced by soil structure differences. *Geoderma* 108, 207–223. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00131-3)
- Esmail, A., Abed, H., Firdaous, M., Chahboun, N., Mennane, Z., Berny, E., Ouhssine, M., 2014. Étude physico-chimique et microbiologique des margines de trois régions du Maroc (Ouazzane, Fès Boulman et Béni Mellal). *journal of Materials and Environmental Science* 2028-2508 5, 121.
- Essahale, A., Lahcen, K., 2015. Contribution a ` l'e ´tude de l'impact des huileries de la province d'El Hajeb sur l'environnement Contribution to the study of oil mills impact on the environment in El Hajeb province *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.admp.2015.004>

- Eze, J.I., Ojike, O., 2012. Comparative evaluation of rectangular and pyramid-shaped solar stills using saline water. *Int. J. Phys. Sci.* 7. <https://doi.org/10.5897/IJPS11.1503>
- Farshchi Tabrizi, F., Dashtban, M., Moghaddam, H., Razzaghi, K., 2010. Effect of water flow rate on internal heat and mass transfer and daily productivity of a weir-type cascade solar still. *Desalination* 260, 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.037>
- Fedailaine, M., Moussi, K., Khitous, M., Abada, S., Saber, M., Tirichine, N., 2015. Modeling of the Anaerobic Digestion of Organic Waste for Biogas Production. *Procedia Computer Science, The 6th International Conference on Ambient Systems, Networks and Technologies (ANT-2015), the 5th International Conference on Sustainable Energy Information Technology (SEIT-2015)* 52, 730–737. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2015.05.086>
- Feyen, J., Jacques, D., Timmerman, A., Vanderborght, J., 1998. Modelling Water Flow and Solute Transport in Heterogeneous Soils: A Review of Recent Approaches. *Journal of Agricultural Engineering Research* 70, 231–256. <https://doi.org/10.1006/jaer.1998.0272>
- Filière oléicole | Ministère de l’agriculture [WWW Document], 2020. URL <https://www.agriculture.gov.ma/fr/filiere/olivier> (accessed 9.8.22).
- Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Monaco, P., Nardelli, A., Parrella, A., Temussi, F., 2003. Environmental Effects Caused by Olive Mill Wastewaters: Toxicity Comparison of Low-Molecular-Weight Phenol Components. *J. Agric. Food Chem.* 51, 1005–1009. <https://doi.org/10.1021/jf020887d>
- Gharbi, I., 2015. Assurance qualité des huileries tunisiennes. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1732.3605>
- Gharsallah, N., Labat, M., Aloui, F., Sayadi, S., 1999. The effect of Phanerochaete chrysosporium pretreatment of olive mill waste waters on anaerobic digestion. *Resources, Conservation and Recycling* 27, 187–192. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(99\)00013-0](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(99)00013-0)
- Guilloteau, J.A., 1992. Domestic wastewater treatment by infiltration-percolation: performances, biomass and gas renewal (phdthesis). Doctorat Sciences et techniques de l’eau, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Hao, L., Liu, Y., Chen, N., Hao, X., Zhang, B., Feng, C., 2021. Microbial removal of vanadium (V) from groundwater by sawdust used as a sole carbon source. *Science of The Total Environment* 751, 142161. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142161>
- Harmand, B., Rodier, E., Sardin, M., Dodds, J., 1996. Transport and capture of submicron particles in a natural sand: short column experiments and a linear model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, A collection of papers presented at the Symposium on Colloidal and Interfacial Phenomena in Aquatic Environments* 107, 233–244. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03366-1](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03366-1)
- Herradi, E.H.E., Adlouni, C.E., Naman, M., Rochdi, I., Aafrane, A., Naman, F., 2017. Effet de margines traitées par infiltration-percolation sur la germination et la croissance de quatre espèces végétales. *Revue des sciences de l’eau / Journal of Water Science.* <https://doi.org/10.7202/1042920ar>
- Ishizaki, K., Komarneni, S., Nanko, M., 1998. *Porous Materials, Materials Technology Series.* Springer US, Boston, MA. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5811-8>
- Jaradat, A., Gharaibeh, S., Khalid, A., Hatamleh, R., 2018. Optimum Design Parameters of Solar Still Unit Operating toward Olive Mill Wastewater Management. *Jordan Journal of Civil Engineering* 13, 51–60.
- Jaradat, A.Q., Gharaibeh, S., Abu Irjei, M., 2018. The application of solar distillation technique as a mean for olive mill wastewater management: Application of solar distillation

- technique. *Water and Environment Journal* 32, 134–140. <https://doi.org/10.1111/wej.12308>
- Jarboui, R., Sellami, F., Azri, C., Gharsallah, N., Ammar, E., 2010. Olive mill wastewater evaporation management using PCA method Case study of natural degradation in stabilization ponds (Sfax, Tunisia). *Journal of Hazardous Materials* 176, 992–1005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.140>
- Jones, E.R., van Vliet, M.T.H., Qadir, M., Bierkens, M.F.P., 2021. Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse. *Earth Syst. Sci. Data* 13, 237–254. <https://doi.org/10.5194/essd-13-237-2021>
- Kester, D.R., Pytkowicz, R.M., 1967. Determination of the Apparent Dissociation Constants of Phosphoric Acid in Seawater. *Limnology and Oceanography* 12, 243–252. <https://doi.org/10.4319/lo.1967.12.2.0243>
- Korkusuz, E., Beklioglu, M., Demirer, G., 2005. Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey. *Ecological Engineering* 24, 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2004.10.002>
- Lamy, E., 2009. *Écoulement et transfert colloïdal dans des matrices hétérogènes et stratifiées : Application à des milieux poreux modèles.*
- Lassabatere, L., Winiarski, T., Galvez-Cloutier, R., 2004. Retention of three heavy metals (Zn, Pb, and Cd) in a calcareous soil controlled by the modification of flow with geotextiles. *Environ Sci Technol* 38, 4215–4221. <https://doi.org/10.1021/es035029s>
- Lissaneddine, A., Pons, M.-N., Aziz, F., Ouazzani, N., Mandi, L., Mousset, E., 2022. Electrosorption of phenolic compounds from olive mill wastewater: Mass transport consideration under a transient regime through an alginate-activated carbon fixed-bed electrode. *Journal of Hazardous Materials* 430, 128480. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128480>
- Luo, H., Huang, G., Fu, X., Liu, X., Zheng, D., Peng, J., Zhang, K., Huang, B., Fan, L., Chen, F., Sun, X., 2013. Waste oyster shell as a kind of active filler to treat the combined wastewater at an estuary. *Journal of Environmental Sciences* 25, 2047–2055. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60262-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60262-9)
- Mallakpour, S., Sirous, F., Hussain, C.M., 2021. Sawdust, a versatile, inexpensive, readily available bio-waste: From mother earth to valuable materials for sustainable remediation technologies. *Advances in Colloid and Interface Science* 295, 102492. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102492>
- Mann, R.A., Bavor, H.J., 1993. Phosphorus Removal in Constructed Wetlands Using Gravel and Industrial Waste Substrata. *Water Science and Technology* 27, 107–113. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0027>
- Massoudieh, A., Sharifi, S., Solomon, D.K., 2012. Bayesian evaluation of groundwater age distribution using radioactive tracers and anthropogenic chemicals. *Water Resour. Res.* 48, 2012WR011815. <https://doi.org/10.1029/2012WR011815>
- Mastoras, P., Vakalis, S., Fountoulakis, M.S., Gatidou, G., Katsianou, P., Koulis, G., Thomaidis, N.S., Haralambopoulos, D., Stasinakis, A.S., 2022. Evaluation of the performance of a pilot-scale solar still for olive mill wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production* 365, 132695. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132695>
- McKay, G., Ramprasad, G., Mowli, P., 1987. Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Research* 21, 375–377. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90218-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90218-1)
- Mekki, A., Dhouib, A., Sayadi, S., 2007. Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters. *Journal of Environmental Management* 84, 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.05.015>

- Mekki, A., Dhouib, A., Sayadi, S., 2006. Changes in microbial and soil properties following amendment with treated and untreated olive mill wastewater. *Microbiol Res* 161, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2005.06.001>
- Menoret, C., 2001. Traitement d'effluents concentrés par cultures fixées sur gravier ou pouzzolane (phdthesis). Doctorat Mécanique génie mécanique génie civil, Université Montpellier II Sciences et techniques du Languedoc.
- Messineo, A., Maniscalco, M.P., Volpe, R., 2020. Biomethane recovery from olive mill residues through anaerobic digestion: A review of the state of the art technology. *Science of The Total Environment* 703, 135508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135508>
- Mikijelj, B., Varela, J., Whittemore, O.J., 1991. Equivalence of surface areas determined by nitrogen adsorption and by mercury porosimetry. *American Ceramic Society Bulletin*.
- Nadour, M., Laroche, C., Pierre, G., Delattre, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P., 2015. Structural Characterization and Biological Activities of Polysaccharides from Olive Mill Wastewater. *Appl Biochem Biotechnol* 177, 431–445. <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1753-5>
- Nield, D.A., Bejan, A., 2013. *Convection in Porous Media*. Springer, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5541-7>
- Olivieri, G., Marzocchella, A., Salatino, P., Giardina, P., Cennamo, G., Sannia, G., 2006. Olive mill wastewater remediation by means of *Pleurotus ostreatus*. *Biochemical Engineering Journal* 31, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.07.005>
- Ouar, A., Elamine, M., 2022. Contribution à la résolution du problème de pénurie en eau potable par la distillation solaire des eaux saumâtres dans le sud Algérien (Thesis). Université Kasdi Merbah Ouargla.
- Ouzounidou, G., Zervakis, G.I., Gaitis, F., 2010. Raw and microbiologically detoxified olive mill waste and their impact on plant growth. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology* 4, 21–38.
- Philip, J., 1968. The theory of absorption in aggregated media. *Soil Res.* 6, 1. <https://doi.org/10.1071/SR9680001>
- Pijarn, N., Intaraprasert, J., Ophap, S., Uma, T., Deekarnkol, S., Bowornkietkaew, W., 2021. Microstructural characterization of white charcoal for rapid reduction of chemical oxygen demand and automatically adjust pH to neutral in wastewater treatment. *Journal of Materials Research and Technology* 13, 336–345. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.082>
- Pirson, S.J., 1953. Performance of Fractured Oil Reservoirs. *Bulletin* 37. <https://doi.org/10.1306/5CEADC4A-16BB-11D7-8645000102C1865D>
- Potoglou, D., Kouzeli-Katsiri, A., Haralambopoulos, D., 2004. Solar distillation of olive mill wastewater. *Renewable Energy* 29, 569–579. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2003.09.002>
- Ptak, T., Piepenbrink, M., Martac, E., 2004. Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport—a review of some recent developments. *Journal of Hydrology, Stochastic Models of Flow and Transport in Multiple-scale Heterogeneous Porous Media* 294, 122–163. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.01.020>
- Rahmanian, N., Jafari, S.M., Galanakis, C.M., 2014. Recovery and Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater. *J Am Oil Chem Soc* 91, 1–18. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2350-9>
- Ranalli, A., 1991. The effluent from olive mills: proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation (Part II). *Olivae* 38, 26–40.

- Richards, L.A., 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics* 1, 318–333.
- Rida, Z., 2012. Etude d'un distillateur solaire à effet de serre Zarrit Rida.
- Salgado, J.M., Abrunhosa, L., Venâncio, A., Domínguez, J.M., Belo, I., 2016. Combined bioremediation and enzyme production by *Aspergillus* sp. in olive mill and winery wastewaters. *International Biodeterioration & Biodegradation* 110, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.12.011>
- Sardin, M., Schweich, D., Leij, F.J., Van Genuchten, M.T., 1991. Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. *Water resources research (USA)*.
- 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.
- Sbai, G., Loukili, M., 2015. Traitement des margines par un procede couplant la coagulation floculation et la voie electrochimique. *European Scientific Journal, ESJ* 11.
- Seferou, P., Souplos, P., Kourgialas, N.N., Dokou, Z., Karatzas, G.P., Candasayar, E., Papadopoulos, N., Dimitriou, V., Sarris, A., Sauter, M., 2013. Olive-oil mill wastewater transport under unsaturated and saturated laboratory conditions using the geoelectrical resistivity tomography method and the FEFLOW model. *Hydrogeol J* 21, 1219–1234. <https://doi.org/10.1007/s10040-013-0996-x>
- Sengar, S., Mohod, A., Khandetod, Y., Modak, S., Gupta, D., 2011. Design and development of wick type solar distillation system. *Journal of Soil Science and Environment Management* 2.
- Šimůnek, J., Jarvis, N.J., van Genuchten, M.Th., Gärdenäs, A., 2003. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology, Soil Hydrological Properties and Processes and their Variability in Space and Time* 272, 14–35. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00252-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00252-4)
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.Th., 2008. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zone Journal* 7, 782–797. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0074>
- Sounni, F., 2021. Valorisation des margines comme source d'énergie renouvelable et des molécules à haute valeur ajoutée.
- Tiwari, G.N., Mukherjee, K., Ashok, K.R., Yadav, Y.P., 1986. Comparison of various designs of solar stills. *Desalination* 60, 191–202. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(86\)90008-1](https://doi.org/10.1016/0011-9164(86)90008-1)
- Torres Zúñiga, I., Queinnec, I., Vande Wouwer, A., 2012. Observer-based output feedback linearizing control strategy for a nitrification–denitrification biofilter. *Chemical Engineering Journal* 191, 243–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.011>
- Tufenkji, N., Redman, J.A., Elimelech, M., 2003. Interpreting Deposition Patterns of Microbial Particles in Laboratory-Scale Column Experiments. *Environ. Sci. Technol.* 37, 616–623. <https://doi.org/10.1021/es025871i>
- UN, 2022. World Population Prospects - Population Division - United Nations [WWW Document]. URL <https://population.un.org/wpp/> (accessed 2.3.23).
- Ursinos, J.A.F.R. de, Padilla, R.B., 1992. Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites* 43, 101.
- Van Genuchten, M., Wierenga, P.J., 1976. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal* 40, 473–480. <https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x>

- Vayenas, D.V., 2011. 6.30 - Attached Growth Biological Systems in the Treatment of Potable Water and Wastewater, in: Moo-Young, M. (Ed.), *Comprehensive Biotechnology* (Second Edition). Academic Press, Burlington, pp. 371–383. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00495-5>
- Vymazal, J., 2010. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Water* 2, 530–549. <https://doi.org/10.3390/w2030530>
- Wakatsuki, T., Esumi, H., Omura, S., 1993. High Performance and N & P-Removable On-Site Domestic Waste Water Treatment System by Multi-Soil-Layering Method. *Water Science and Technology* 27, 31–40. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0010>
- Weiner, E.R., 2008. *Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide*, Second Edition, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781420008371>
- WWC, 2022. Home | World Water Council [WWW Document]. URL <https://www.worldwatercouncil.org> (accessed 2.3.23).
- Yao, K.-M., Habibian, M.T., O'Melia, C.R., 1971. Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.* 5, 1105–1112. <https://doi.org/10.1021/es60058a005>
- Zaier, H., Walid, C., Rajhi, H., Bouzidi, D., Roussos, S., Rhouma, A., 2017. Physico-chemical and microbiological characterization of olive mill wastewater (OMW) of different regions of Tunisia (North, Sahel, South). *Caractérisation physico-chimique et microbiologique des margines de différentes régions de la Tunisie (Nord, Sahel, Sud)* 48, 2888–2897.
- Zbair, M., Bottlinger, M., Ainassaari, K., Ojala, S., Stein, O., Keiski, R.L., Bensitel, M., Brahmi, R., 2020. Hydrothermal Carbonization of Argan Nut Shell: Functional Mesoporous Carbon with Excellent Performance in the Adsorption of Bisphenol A and Diuron. *Waste Biomass Valor* 11, 1565–1584. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00554-0>
- Zhao, C., Zhou, J., Yan, Y., Yang, L., Xing, G., Li, H., Wu, P., Wang, M., Zheng, H., 2021. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment* 765, 142795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142795>
- Ziati, M., Khemmari, F., Cherifi, O., Didouche, F.-Y., 2017. Removal of polyphenols from olive mill wastewater by adsorption on activated carbon prepared from peach stones. *Revue Roumaine de Chimie* 62, 865–874.

**Chapitre II : Etude de l'effet des
adsorbants sur la réduction de la
charge polluante des margines par la
technique d'infiltration-percolation**

I. Introduction

Il est à reconnaître que 98 % de la production mondiale d'huile d'olive provient des pays méditerranéens (Gullón et al., 2020). Cette industrie croît d'année en année grâce aux méthodes modernes utilisées pour l'extraction de cette matière précieuse, ce qui rend le processus d'extraction plus rapide, plus facile avec un meilleur rendement (Gullón et al., 2020). Cependant, cette production génère une quantité énorme des margines avec plus de 15 millions de m³ par an dans la région méditerranéenne seulement (Ntougias et al., 2015). Ces margines sont souvent déversées dans les cours d'eau, ou épandues dans le sol sans aucun prétraitement, ce qui cause de graves problèmes environnementaux, tels que la modification de la qualité des eaux superficielles et des eaux souterraines, ainsi que l'affection de la fertilité du sol ce qui conduit à sa stérilisation (Mekki et al., 2007; Boukhoubza et al., 2008).

En effet, l'effet polluant des margines est dû essentiellement à la présence des acides organiques qui augmentent l'acidité des margine (pH de 4,6 à 5,8) (Achak et al., 2019) et à leur forte concentration en matière organique avec une Demande Biologique en Oxygène (DBO₅) allant de 15 à 135 g/L et une Demande Chimique en Oxygène (DCO) allant de 37 à 318 g/L (Khoufi et al., 2015). De plus, les margines présentent une charge élevée de composés phénoliques, allant de 1 à 25 g/L (Aggoun et al., 2016; Yanguï et Abderrabba, 2018). Ces composés confèrent à ces effluents un effet antimicrobien et pourraient également entraîner une suppression de la germination de quelques espèces végétales et réduire la croissance de la racine des plantes (El Hadrami et al., 2004; Mekki et al., 2007; El Hassani et al., 2009), sans oublier qu'ils peuvent également réduire la possibilité de la dégradation microbienne naturelle des contaminants organiques de l'eau.

Parmi les techniques utilisées pour le traitement des margines, l'infiltration-percolation est considérée comme une technologie économique et écologique qui a démontré son efficacité dans le traitement des eaux usées secondaires (Makni., 2001; Bali et al., 2010; Bori Akadar et al., 2014; Bali et Gueddari., 2019). L'infiltration-percolation combine plusieurs processus de traitement des effluents urbains et industriels tels que les processus physiques, chimiques et biologiques. Cette technique consiste à faire passer un effluent liquide à travers un milieu granulaire poreux non saturé afin d'éliminer la matière organique et/ou minérale qu'il contient par filtration physique, adsorption ou dégradation biologique. Le fonctionnement du système est basé, d'une part sur la succession de périodes d'alimentation et de repos dans le but

d'assurer une longue vie du système en évitant le colmatage rapide, et d'autre part, aérer le système pour favoriser la dégradation.

Généralement, le mécanisme d'élimination de la charge polluante des effluents liquides par la technique d'infiltration-percolation est réalisé par deux voies à savoir, la voie physique et la voie biologique. La voie physique inclut la filtration physique des particules et des molécules grossières, ou bien l'adsorption qui permet de retenir les molécules d'intérêts soit par la création des liaisons de Van-Der-Walls qui sont des liaisons physiques faibles, ou par adsorption chimique basée sur la création des liaisons plus fortes de types ioniques ou covalentes. Tandis que la voie biologique consiste à la dégradation de la matière organique par les cultures bactériennes fixées sur les particules fines du filtre et l'oxydation des composés azotés sous forme des nitrates (Achak et al., 2009a; Bali et al., 2010; Achak et al., 2011; Arafa et al., 2018; Benamar et al., 2020).

Récemment, un nouveau concept des filtres multicouches nommé en anglais Multi-soil-layering (MSL) a été développé afin de traiter les eaux usées domestiques dans le but d'augmenter la durabilité de vie du filtre en évitant le problème de colmatage. L'idée fondamentale du système MSL est de structurer le sol en alternant des couches plus compactes de mélange de sol par des couches perméables poreuses pour former de multiples milieux « aérobies-anaérobies » dans le but d'éliminer les polluants (Zhou et al., 2021). L'utilisation de cette technologie a connu un grand succès et a confirmé une bonne efficacité de traitement des eaux usées (Chen et Pat, 2021; Maeng et al., 2021; Sbahi et al., 2021; Zhou et al., 2021).

L'ajout des adsorbants qui sont des matériaux naturels et peu coûteux est un processus innovant dans l'amélioration de la capacité d'adsorption du filtre à sable. Généralement, les adsorbants naturels comme la peau de banane, la sciure du bois, le son de blé, sont utilisés pour traiter les eaux usées urbaines et industrielles telles que les margines à l'aide du processus d'adsorption. Plusieurs études ont confirmé leur efficacité pour augmenter le pH et réduire la charge organique (Achak et al., 2009; Azzam, 2018; Elayadi et al., 2020). En prenant en compte cette considération, l'utilisation d'un filtre composé de sable et d'adsorbants naturels comme le charbon de bois, les coquilles d'huitres et l'écorce d'argan a été proposé.

L'objectif de ce chapitre est de (i) réaliser une caractérisation physico-chimique des margines, (ii) identifier la performance du traitement des margines par infiltration-percolation à l'aide d'un filtre multicouche contenant le sable et des adsorbants naturels peu coûteux tels que le charbon, la sciure de bois, les coquilles d'huitres et l'écorce d'argan, (iii) évaluer l'effet

de la dilution des margines avec les eaux usées et le prétraitement des margines par la chaux sur l'efficacité du traitement par infiltration percolation.

II. Matériels et méthodes

II.1 Echantillonnage et origine des margines et des eaux usées

Les effluents oléicoles utilisés dans cette étude ont été collectés d'une unité d'extraction d'huile d'olive en continue à trois phases, située à 88 Km de Marrakech, Maroc. Les échantillons ont été stockés dans des récipients en PVC de 30 L. Toutes les analyses ont été effectuées au laboratoire selon des méthodes standardisées immédiatement après l'échantillonnage. Les eaux usées domestiques ont été obtenues auprès de l'Office National de l'Eau et de l'Electricité à El jadida-Maroc (ONEP) (Figure II.1).

II.2 Récolte et préparation des adsorbants

Le sable a été collecté de la plage d'El Jadida, tandis que les coquilles d'huitres ont été collectées de la plage d'El Oualidia (78 Km d'El Jadida). Le charbon de bois et la sciure de bois ont été achetés auprès d'un détaillant à El Jadida. L'écorce d'argan a été obtenue d'une coopérative située à Agadir (441 km d'El Jadida). Ces échantillons ont été lavés, séchés à l'air libre, broyés et tamisés pour récupérer que les particules de granulométrie située entre 0,315 et 2,5 mm. La pouzzolane a été fournie par une entreprise à Oulmess-Maroc (340 km d'El Jadida), elle a été lavée, séchée et tamisée à une granulométrie entre 2,5 et 5 mm.



Figure II.1: Points d'échantillonnage des margines (noir), des eaux usées, sable, sciure de bois et charbon de bois (jaune), coquilles d'huitres (blanc), écorce d'argan (vert) et la pouzzolane (gris) au Maroc.

II.3 Caractérisation physico-chimique des effluents oléicoles

Pour évaluer l'efficacité du processus de traitement des margines, un suivi des paramètres physico-chimiques a été effectué au sein du laboratoire de l'ENSA d'El jadida (LabSIPE) au Maroc. Le pourcentage de rétention qui représente l'efficacité de traitement a été calculé pour chaque paramètre comme suit :

$$\text{Pourcentage de rétention} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (\text{Équation II. 1})$$

Où C_i et C_f sont les concentrations initiales et finales de l'effluent respectivement.

II.3.1 Potentiel d'hydrogène (pH)

Le potentiel d'hydrogène pH des échantillons a été mesuré en utilisant un pH mètre WTW, 7110.

II.3.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique est un paramètre qui reflète le degré de saturation de l'effluent ou de la solution aqueuse à analyser en nutriments, sels et/ou d'impuretés selon la loi de

Kohlrausch. La conductivité électrique des échantillons a été mesurée à l'aide d'un conductimètre 950.

II.3.3 Turbidité

La turbidité est un paramètre qui représente la teneur en suspension dans l'eau. La mesure de ce paramètre a été réalisée par un Turbidimètre vin HACH 2100Q. Dans le cas des margines, une dilution de 100 fois a été nécessaire afin de ne pas dépasser la limite de quantification de l'appareil et les résultats ont été exprimés en Nephelometric (NTU).

II.3.4 Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) totale représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique existante dans l'eau, tandis que la DCO dissoute représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique dissoute.

La détermination de la DCO totale a été effectuée selon la méthode standard (APHA, 1992). Le principe de cette méthode est basé sur l'oxydation de la matière organique contenue dans l'échantillon par un excès de bichromate de potassium en milieu acide (H_2SO_4) en présence de sulfate d'argent comme catalyseur et de sulfate de mercure comme complexant des chlorures, en chauffant le mélange à 150°C pendant 2h dans un Thermo réacteur (HI89800). A la fin de la réaction, l'excès de bichromate de potassium a été mesuré à l'aide du spectrophotomètre (JENWAY 6320D) à 620 nm. Le traçage de la gamme d'étalonnage a été effectué à l'aide du biphtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$) et les résultats sont exprimés en mgO_2/L . La détermination de la DCO dissoute nécessite une filtration de l'échantillon par un filtre (0,45 μm) afin d'éliminer toutes les particules solides non dissoutes.

II.3.5 Polyphénols

La détermination de la concentration des polyphénols totaux existant dans les margines a été effectuée selon la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu. Cette méthode consiste à oxyder les groupements oxydables des composés phénoliques par le réactif de Folin (Box, 1983).

Avant d'effectuer le dosage, on procède tout d'abord à une délipidation et une dépigmentation des margines par l'éther de pétrole 3 fois. Cette étape se poursuit par l'extraction des polyphénols à l'aide de l'acétate d'éthyle. L'extrait récupéré est évaporé à sec à 35°C et le résidu est récupéré dans 5 ml du méthanol pur. Un volume de l'ordre de 50 μl de l'extrait phénolique auquel, le réactif de Folin-Ciocalteu et de carbonate de sodium ont été

rajoutés, a été incubé pendant 20 min à 40°C à l'obscurité afin de favoriser la formation d'un complexe bleu à doser par le spectrophotomètre UV à 760 nm.

Le traçage de la gamme d'étalonnage a été effectué à l'aide de l'acide gallique comme référence, et les résultats ont été exprimés en équivalent d'acide gallique.

II.3.6 Orthophosphates

Le dosage de l'orthophosphate (PO_4^{3-}) dans les margines a été déterminé selon la norme AFNOR T90-023. Cette méthode consiste à former un complexe phosphomolybdique par l'ajout du molybdate d'ammonium. Le complexe formé est ensuite réduit par l'acide ascorbique donnant un complexe bleu de molybdène et son intensité est mesurée à 770 nm. Le traçage de la gamme d'étalonnage a été effectué en utilisant le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) comme référence.

II.3.7 Phosphore total

La teneur en phosphore total (PT) dans les margines a été déterminée après minéralisation de l'échantillon par l'acide sulfurique concentré en présence du persulfate de sodium, suivi par le dosage du phosphore total par la même méthode de dosage d'orthophosphate (AFNOR T90-023).

II.3.8 Ions d'ammonium

Les ions d'ammonium (NH_4^+) ont été dosés par la méthode de Kjeldahl qui consiste à neutraliser l'azote ammoniacale en NH_3 . Au cours de la distillation, la vapeur introduite extrait la composante volatile ammoniacale de la solution et transporte l'ammoniac via le réfrigérant dans la solution de récupération qui contient l'acide borique. Le distillat récupéré est titré par l'acide sulfurique dilué.

II.3.9 Nitrate

Le dosage des ions de nitrates (NO_3^-) a été réalisé par la méthode de salicylate de sodium. Le principe de cette méthode consiste à faire réagir le salicylate de sodium avec l'acide sulfurique afin de former l'acide sulfosalicylique qui réagit avec le nitrate pour former en milieu basique un mélange ortho et para-nitrosalicylate de coloration jaune permettant un dosage colorimétrique à 415 nm. La gamme d'étalonnage a été tracée en utilisant le nitrate de sodium comme étalon.

II.4 Caractérisation physico-chimique des adsorbants

L'analyse physico-chimique des milieux poreux a été procédée comme suit : au sein du laboratoire de Transformation Intégré de la Matière Renouvelable (TIMR) de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC) en France:

II.4.1 Potentiel d'hydrogène (pH)

La détermination du pH des substrats a été effectuée par la mesure du pH d'une solution de substrat mélangé avec de l'eau distillée à 1/2,5 m/v à l'aide du pH mètre WTW, 7110.

II.4.2 Conductivité

Afin de mesurer la conductivité des milieux poreux, un mélange du substrat avec l'eau distillée à 1/5 m/v a été préparé. La mesure la conductivité a été effectuée par le conductimètre 950 (Sierra et al., 2001).

II.4.3 Matière sèche

La teneur en matière sèche des substrats a été déterminée en pesant l'échantillon avant et après séchage à 105°C pendant 24h (Sierra et al., 2001).

II.4.4 Matière minérale

La détermination de la teneur en matière minérale a été effectuée en mesurant la masse de l'échantillon avant et après calcination à 550°C pendant 4h (Schinner et al., 2012).

II.4.5 Matière organique

La matière organique a été calculée par la différence de masse entre le solide total et la matière minérale.

II.4.6 Distribution de tailles de particules

La mesure de la distribution de taille des particules a été effectuée en utilisant un granulomètre laser Mastersizer 2000, Malvern Instrument Ltd. Le principe de cette technique repose sur le principe de la diffraction d'un rayon laser de longueurs d'onde de 633 nm ou de 466 nm pour les particules les plus fines (Figure II.2). Selon la théorie de Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont corrélés à la taille des particules éclairées par un faisceau laser. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe de la distribution de taille des particules et de déduire par la suite plusieurs grandeurs telles que le diamètre médian d_{50} , le diamètre d_{10} et d_{60} pour lesquels 10 % et 60 % en nombre ou en volume des particules sont plus petites ainsi que l'indice d'uniformité de Hazen $U_i = d_{60}/d_{10}$.

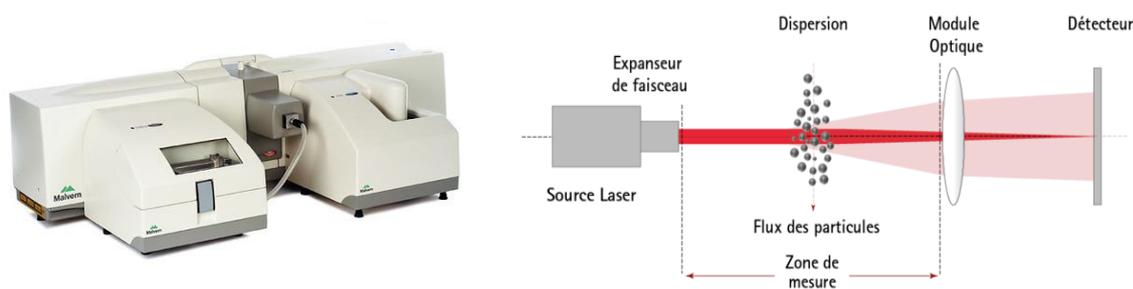


Figure II. 2: Granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument Ltd

II.4.7 Distribution de taille de pores

La détermination de la distribution de tailles de pores se fait par la méthode de porosimétrie à intrusion de mercure à l'aide du porosimètre Auto IV 9500 VI.07, Micromeritics (Figure II.3-a). Le principe de cette méthode repose sur l'intrusion du mercure dans les pores des milieux poreux à analyser. La pression de pénétration de mercure dans les pores de l'échantillon est inversement proportionnelle à la taille des pores (Figure II.3-b). Le suivi de la variation de pression et du volume de mercure injecté permet de déterminer la distribution de taille des pores. Cette méthode permet la mesure de la distribution poreuse d'un échantillon allant des Macropores jusqu'aux Mésopores ($\varnothing_{\min} = 5 \text{ nm}$).

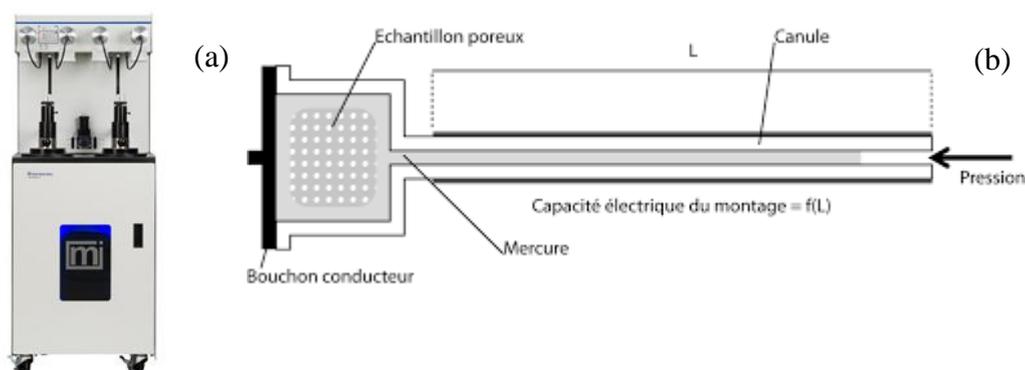


Figure II. 3: Porosimètre à intrusion de mercure « AutoPore IV 9500 VI.07 Micromeritics » (a), principe de la porosimétrie à intrusion de mercure (b)

II.4.8 Masse volumique apparente et spécifique

La mesure de la masse volumique apparente est déterminée en pesant une quantité bien déterminée de l'échantillon qu'on met dans une éprouvette graduée de classe A. Le tassage de l'échantillon en utilisant un Densitap Granuloshop permet la condensation du milieu et l'augmentation de la densité (Figure II.4-a). Le rapport de la masse sur le volume (déterminé

par lecture des graduations de l'éprouvette après le tassage) occupé par l'échantillon représente la masse volumique apparente.

La masse volumique spécifique a été déterminée à l'aide du pycnomètre à hélium AccuPyc 1330, Micromeritics (Figure II.4-b). Cette technique consiste à mesurer la variation de pression entre la quantité de gaz d'hélium introduite à une enceinte de référence et l'enceinte de mesure qui contient l'échantillon. Le faible diamètre atomique du gaz de l'hélium permet de pénétrer même les petits pores ouverts de l'échantillon et par la suite déterminer la masse volumique spécifique à partir de la loi de Mariotte.

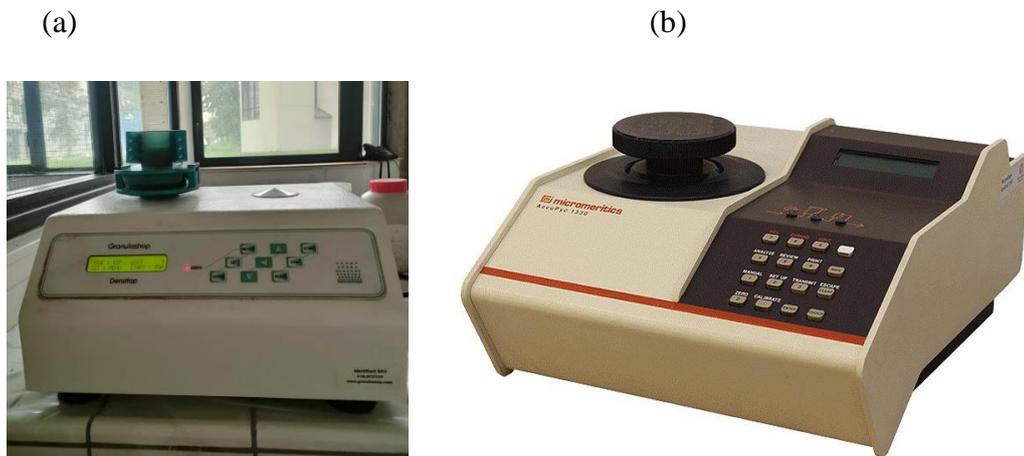


Figure II. 4: Densitap Granuloshop (a), pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de Micromeritics (b)

II.4.9 Microscope Electronique à balayage (MEB)

Une observation microscopique de la structure des échantillons des milieux poreux a été effectuée par le Microscope Electronique à Balayage MEB XL-30, Philips (Figure II.5-a). Le principe de cette méthode est de projeter un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre ces derniers génère des électrons secondaires de plus faible énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. Le balayage du faisceau sur l'échantillon, permet d'obtenir une cartographie de la surface de la zone balayée (Figure II.5-b).

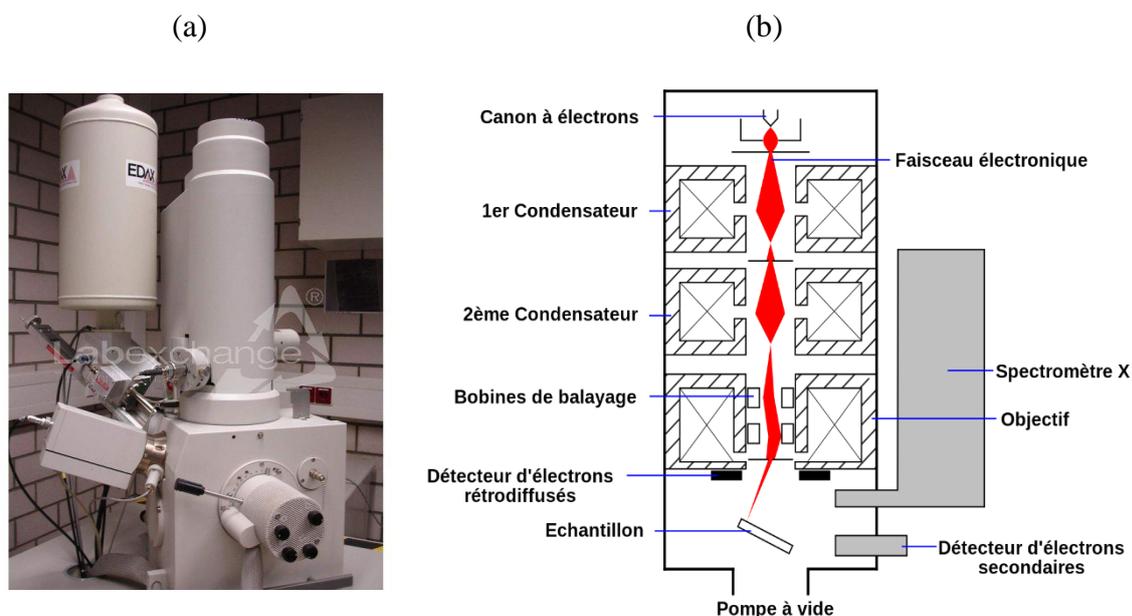


Figure II. 5 : Microscope Electronique à Balayage MEB XL-30, Philips (a), principe de fonctionnement du MEB (b)

II.5 Prétraitement des margines par la chaux

Afin d'évaluer l'efficacité du processus d'infiltration-percolation à traiter les margines, trois types des margines ont été utilisées. Les margines brutes, les margines diluées avec les eaux usées domestiques à 50% et les margines prétraitées par la chaux. Les essais de traitement des margines par la chaux consistent à introduire des doses croissantes de la chaux allant de 5 à 35 g/L dans des béchers de 1 L contenant 500 ml des margines sous agitation très rapide de 200 tr/min pendant une courte durée de 5 min afin d'assurer une bonne répartition de la chaux pour déstabiliser la charge répulsive des colloïdes. L'agitation rapide est suivie d'une agitation lente pendant 20 min favorisant ainsi le contact des floes tout en évitant de les briser. Après deux heures de décantation, le surnageant est siphonné afin d'être analysé.

II.6 Essais préliminaires d'infiltration-percolation

Des essais préliminaires ont été effectués à l'aide des colonnes remplies, en premier lieu, avec 100% de sable et en deuxième lieu, avec un mélange de sable (50%) et d'adsorbant (50%). Les adsorbants utilisés dans ces essais sont des matériaux naturels, disponibles et moins coûteux tels que le son de blé, l'écorce d'argan et les coquilles d'huitres. Au cours de traitement, les résultats préliminaires ont montré l'inefficacité du système à réduire la charge polluante des margines, en plus de l'apparition des signes de colmatage des colonnes principalement dans le cas du son de blé. Devant ces contraintes, l'amélioration des constituants du massif filtrant

devient une nécessité afin d'augmenter le taux de dépollution des margines. Cette approche repose principalement sur (i) le remplacement de son de blé par un adsorbant plus efficace et a une surface spécifique plus élevée tel que le charbon de bois (Pijarn et al., 2021), (ii) l'ajout de la sciure de bois afin de fournir une bonne source de carbone aux micro-organismes et de favoriser la capacité d'adsorption des composés organiques (Hao et al., 2021; Mallakpour et al., 2021). Selon les travaux de Azzam, 2018, une dose de 80 g/L de charbon de bois a pu éliminer 90 % des composés phénoliques. Les travaux conduits par Luo et al., 2013 pour le traitement des eaux usées par les coquilles d'huitres ont rapporté un taux d'abattement de 80%, 85%, 86%, 50% et 85%, de DCO, DBO, NH₃-N, TP et MES respectivement. L'écorce d'argan a montré son efficacité non seulement dans l'élimination des composés organiques tels que bisphénols A (92%) et diuron (95%), mais également dans l'adsorption des métaux tel que le cuivre (El Boundati et al., 2019; Zbair et al., 2020).

Afin de minimiser le risque de colmatage, des couches perméables de pouzzolane ont été utilisées. La nouvelle composition du filtre à sable sera sous forme des filtres en série composés d'une couche perméable suivie d'une couche imperméable. La couche perméable est constituée des particules grossières de pouzzolane qui permet d'améliorer la distribution de l'eau. La couche de mélange est constituée d'une mixture de sable (70%), la sciure de bois (10%) comme une source de carbone pour les micro-organismes et des adsorbants naturels (20%) (charbon de bois ou coquilles d'huitres ou écorce d'argan).

II.7 Dispositif expérimental

Le pilote expérimental consiste à utiliser des colonnes d'infiltration-percolation en PVC de 10 cm de diamètre et 110 cm de hauteur. Chaque colonne a été remplie de 10 cm de gravier au fond de la colonne comme une couche de drainage et de 10 cm de gravier au sommet pour assurer une répartition homogène du liquide lors de l'alimentation. Quatre couches de 10 cm de mélange dont leur composition est mentionnée dans le Tableau II. 1 ont été alternées avec quatre couches perméables de 10 cm de pouzzolane possédant une taille de grain entre 2,5 et 5 mm (Figure II.6). Pour améliorer la dégradation aérobie de la matière polluante des colonnes, différentes entrées d'air, constituées des petites colonnes latérales de 3 cm de diamètre, ont été insérées dans chaque colonne (Figure II.7).

Avant utilisation, les colonnes remplies ont été lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat clair et transparent. Ensuite, un litre de chaque échantillon des margines brutes, diluées et prétraitées par la chaux préalablement préparée a

été injecté dans les colonnes deux fois par semaine avec un cycle intermittent de 1 jour d'alimentation / 3 jours de repos avec une bâchée de 12,73 cm/j (1 L/j). L'écoulement des margines se fait en percolation à travers le substrat, l'eau percolée est récupérée au moyen d'un drain placé à la base de chaque colonne.

L'expérience a été menée durant 7 mois s'étalant du mois de novembre 2020 au mois de mai 2021. Tout au long de cette période d'étude, le fonctionnement du système expérimental a été contrôlé par la mesure des paramètres physico-chimiques. Les prélèvements sont effectués sur des échantillons à l'entrée du filtre (marges brutes, marges diluées avec des eaux usées urbaines et marges prétraitées) et des échantillons à la sortie des colonnes. Ces échantillons ont fait l'objet d'une mesure de pH, la conductivité électrique (CE), la DCO totale et dissoute, les polyphénols, NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} et le phosphore total.

Tableau II.1: Composition des couches de mélange et des couches perméables dans les colonnes d'infiltration-percolation

Couche perméable	Couches de mélange		
	Charbon de bois	Coquilles d'huitres	Ecorce d'argan
100% pouzzolane	70% Sable	70% Sable	70% Sable
	10% Sciure de bois	10% Sciure de bois	10% Sciure de bois
	20% Charbon de bois	20% Coquilles d'huitres	20% Ecorce d'argan
2.5 mm < \varnothing < 5 mm	0.315 mm < \varnothing < 2.5 mm		

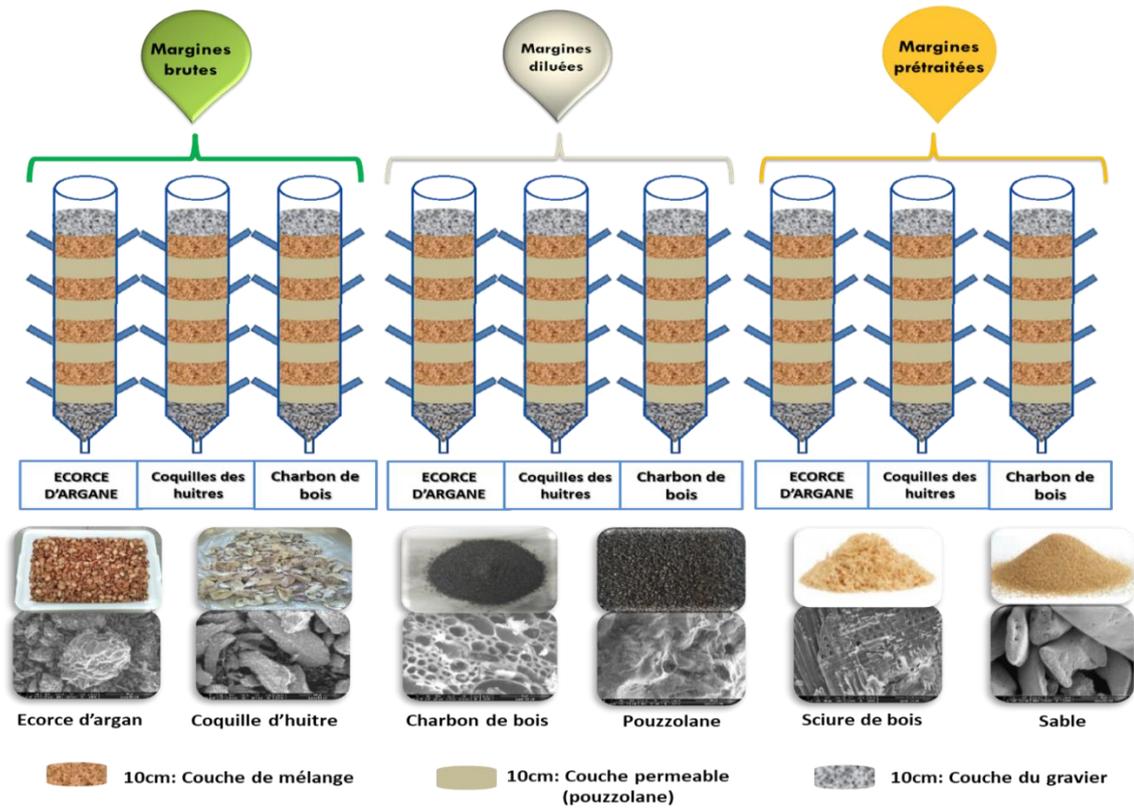


Figure II. 6: Dispositif expérimental d'infiltration percolation



Figure II. 7: Colonnes expérimentales d'infiltration-percolation

II.8 Analyse en composante principale (ACP)

Après le suivi des différents paramètres physico-chimiques des margines à la sortie des colonnes, nous avons fait appel à une méthode statistique descriptive d'analyse multivariée des données qui a pour objet de présenter le maximum d'informations contenu dans un tableau de données sous forme graphique. L'ACP ou l'analyse en composante principale est une méthode qui consiste à transformer des variables statistiquement corrélées en nouvelles variables décorrélées les uns les autres. Ces nouvelles variables sont nommées composantes principales (CP) qui correspondent à une combinaison linéaire des variables originelles, ceci permet de résumer l'information en réduisant le nombre de variables et de les présenter sous forme graphique.

Les composantes principales (CP), constituent un nouveau repère dans l'espace vectoriel. La première CP est caractérisée par une variance maximale ou un maximum d'informations, et représente la direction le long de laquelle l'inertie du jeu des données est maximale. Sur le graphique, la première CP se distingue plus par un allongement du nuage de points. La deuxième composante principale est caractérisée également par une variance maximale de la dispersion qui n'a pas été représentée par la première CP. Elle se matérialise au niveau de la représentation graphique par une seconde direction de l'allongement de nuage de points en se plaçant dans l'espace orthogonalement à la première CP. Pour les autres CP, elles sont obtenues par combinaison linéaire des variables initiales (Figure II.8).

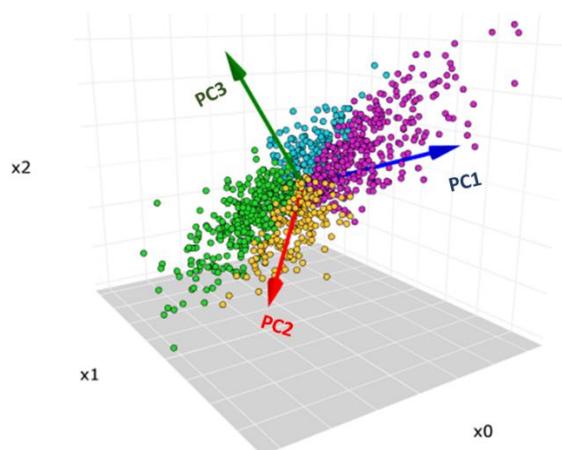


Figure II. 8 : Construction des trois premières composantes principales dans l'espace des individus

- **Poids factoriel des variables (Loading plot)**

Il peut être défini comme la projection des variables sur le plan des composantes principales. Plus le poids factoriel d'une variable sur un axe augmente, plus elle est bien expliquée par cet axe (c.à.d. qu'elle contribue mieux à la construction de l'axe ou de la CP).

- **Coordonnées factorielles des individus (Scores plot)**

Les coordonnées factorielles des individus sont obtenues après leur projection orthogonale sur les droites traversant le nuage de points multidimensionnel de l'espace produit par les vecteurs des individus. Elles sont généralement obtenues par la relation suivante :

Dans l'espace des variables : $t1 = X \cdot P1$

Dans l'espace des individus : $l1 = XT \cdot V1$

Avec :

- $t1$ = Coordonnées factorielles des individus dans l'espace des variables.
- $l1$ = Coordonnées factorielles des individus dans l'espace des individus.
- X = Matrice des données contenant les variables et les individus.
- XT = Matrice des données transposées.
- $P1$ = Poids factoriel des variables.
- $V1$ = Poids factoriel des individus.

Notant que le poids factoriel des variables peut être interprété comme les corrélations entre les CPs et les variables, alors que le poids factoriel des individus peut être interprété comme les corrélations entre les CPs et les individus. (Figure II.9)

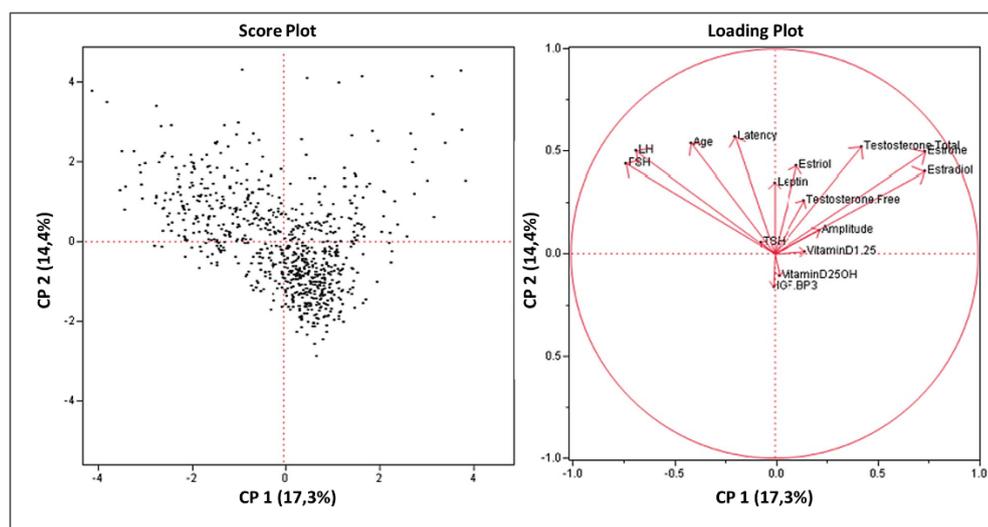


Figure II. 9: Distribution des individus dans l'espace des variables (Score Plot) et la distribution des variables dans l'espace des individus (Loading Plot)

III. Résultats et discussions

III.1 Caractérisation physico-chimique des margines

Le Tableau II. 2 résume les caractéristiques physico-chimiques des margines brutes, diluées avec des eaux usées domestiques à 50 %, et des margines prétraitées par la chaux. Les valeurs correspondent à la moyenne des mesures de 3 répétitions.

Les margines sont caractérisées par un degré d'acidité élevé, avec un pH de 5,16 et 5,3 pour les margines brutes et diluées respectivement. Cette acidité est principalement due à une charge élevée d'acides organiques comme les acides phénoliques et les acides gras (Elabdouni et al., 2020) suite aux réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques pendant la période de stockage des margines. Ces réactions se manifestent par un changement de la couleur initiale des margines de brun rougeâtre vers un noir très foncé. Des résultats similaires ont été observés par Asses et al., (2002) et Amaral et al., (2008). De plus, cette acidité est l'une des raisons qui limitent le traitement biologique des margines, car la majorité des microorganismes ne peuvent pas se développer dans un milieu acide (Ntougias et al., 2013). Cependant, après le prétraitement des margines par la chaux, le pH augmente et devient très basique (11,46). Des résultats similaires ont été obtenus par Achak et al., (2008) qui ont observé une augmentation du pH des margines en fonction de la dose de la chaux ajoutée jusqu'à une dose de 15g/L ou le pH se stabilise autour

de 12. De même, le pH basique peut inhiber également le traitement biologique des margines comme dans le cas du pH acide.

La conductivité électrique des margines atteint 9,99 ms/cm, 7,03 ms/cm et 13,17 ms/cm pour les margines brutes, diluées et prétraitées respectivement (Table II. 2). Cette conductivité élevée est due à la grande richesse des margines en sels minéraux suite à l'utilisation de salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à trituration. (Ouzounidou et al., 2010; Bouknana et al., 2014; Elabdouni et al., 2020).

La charge en matière en suspension déduite de mesure de turbidité atteint 616 NTU pour les margines brutes. Cette valeur est faible par rapport à celle précédemment rapportée par Bouknana et al., (2014). Après dilution avec les eaux usées et prétraitement par la chaux, la turbidité a été réduite à 361 UTN et 301 NTU respectivement.

Les margines sont également caractérisées par une charge élevée en matière organique avec une DCO totale et dissoute de 92,59 gO₂/L et 57,36 gO₂/L respectivement. Ces effluents peuvent engendrer des nuisances très importantes et un risque redoutable pour l'environnement s'ils sont rejetés dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable. En plus, les matières colloïdales contenant dans les margines ne présentent pas de grande aptitude à la sédimentation. La dilution et le prétraitement des margines ont pu réduire la charge de la DCO totale à 49,59 et 71,27 gO₂/L et la DCO dissoute à 20,51 gO₂/L et 39,39 gO₂/L respectivement (Tableau II.2).

Les composés phénoliques présents dans les margines confèrent à cet effluent un aspect de toxicité (Mekki et al., 2007; Elabdouni et al., 2020). Leur concentration atteint 1,53 g/L dans les margines brutes. Ces composés sont essentiellement contenus dans la fraction soluble des margines. Ils se répartissent entre monomères aromatiques et polyphénols de hautes masses moléculaires, ils sont tous récalcitrants à la biodégradation à cause de leur structure très stable due aux noyaux aromatiques (Sayadi et Ellouz, 1995). Une réduction de la teneur en composés phénoliques a été obtenue pour les margines diluées (0,83 g/L) et les margines prétraitées (0,79 g/L). Selon Achak et al., (2009b), ces teneurs en composés phénoliques restent largement supérieures aux normes standards de rejet de l'industrie oléicole dans le milieu récepteur qui ne dépasse pas en général 0,5 mg/L.

La concentration des minéraux dans les margines est également élevée, avec une concentration de PO₄³⁻ de l'ordre de 0,26 g/L, 0,14 g/L et 0,02 g/L, et de phosphore total de 0,83 g/L, 0,42 g/L et 0,05 g/L pour les margines brutes, diluées et prétraitées respectivement. La même tendance a été observée par Achak et al., (2011) et El Moussaoui et al., (2018). Achak

et al., (2011) ont rapporté une concentration de 0,22 et 0,3 g/L de PO_4^{3-} et phosphore total respectivement des margines brutes. Tandis que El Moussaoui et al., (2018) ont trouvé une teneur de 0,11 g/L de PO_4^{3-} et 0,25 g/L de phosphore total. Une concentration plus élevée de phosphore total (6,8 g/L) a été mentionnée par El Herradi et al., (2018).

Les margines sont caractérisées également par la présence de différentes formes d'azote, comme les nitrates avec une concentration de l'ordre de 0,08 mg/L, 0,05 mg/L et 0,05 mg/L, et l'azote ammoniacal ($\text{NH}_4\text{-N}$) avec une concentration de 7,51 mg/L, 5,24 mg/L et 6,09 mg/L pour les margines brutes, diluées et prétraitées respectivement. Selon la littérature, la concentration des margines brutes en nitrates trouvée reste très faible par rapport à celle rapportée par Achak et al., (2009a) (1,94 mg/L); El Herradi et al., (2018) (84 mg/L) et El Moussaoui et al., (2018) (251 mg/L).

En revanche, la concentration d'azote ammoniacal est similaire à celle trouvée par Achak et al., (2009a) (1,52 mg/L) et El Herradi et al., (2018) (23 mg/L). Bien que la présence de ces nutriments soit bénéfique pour l'agriculture, il n'est pas recommandé d'appliquer cet effluent directement sur le sol, car il pourrait causer une accumulation des sels et des composés phytotoxiques et modifier le pH du sol, ainsi ces éléments nutritifs avec une forte concentration pourraient contaminer la source d'eau souterraine (García-Gómez, 2003; Chaari et al., 2014).

La caractérisation physico-chimique de différents types de margines confirme que les margines brutes sont très chargées en matière polluante, et elles se caractérisent également par un pH acide, et une salinité très élevée. En outre, la dilution a permis de réduire la charge polluante de ces margines ce qui potentiellement peut favoriser la capacité du système d'infiltration-percolation à éliminer la matière organique. On remarque également que le prétraitement des margines par la chaux a permis de réduire la concentration des margines en matière organique et en polyphénols, et surtout en éléments de phosphore. Cependant, ce prétraitement a conduit à une augmentation du pH et de la conductivité électrique. L'utilisation des margines diluées et prétraitées nous permettra d'évaluer l'effet de la dilution des margines et leur prétraitement par la chaux sur l'efficacité de traitement des margines par infiltration-percolation.

Tableau II.2 : Caractérisation physico-chimique des margines brutes, diluées et prétraitées par la chaux

	Margines brutes	Margines diluées	Margines prétraitées
pH	5,16	5,30	11,46
Conductivité Electrique (ms/cm)	9,99	7,03	13,17
Turbidité (NTU)	616,00	361,11	301,78
DCO totale (gO ₂ /L)	92,59±1,56	49,59±1,81	71,27±1,28
DCO Dissoute (gO ₂ /L)	57,36±3,15	20,51±6,57	39,39±4,25
Phénols totaux (g/L)	1,53±0,09	0,83±0,04	0,79±0,08
NH ₄ ⁺ (mg/L)	7,51±0,72	5,24±0,92	6,09±0,43
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,08±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01
PO ₄ ³⁻ (g/L)	0,26±0,01	0,14±0,02	0,02±0,003
Phosphore total (g/L)	0,83±0,03	0,42±0,07	0,05±0,01

III.2 Caractérisation des adsorbants

III.2.1 Caractérisation physico-chimique des adsorbants

L'analyse physico-chimique de pouzzolane et des trois compositions à savoir, (i) le sable, la sciure de bois et le charbon de bois, (ii) le sable, la sciure de bois et les coquilles d'huitres et (iii) le sable, la sciure de bois et l'écorce d'argan a montré un pH de l'ordre de 8,90 ; 7,10 et 8,80 respectivement. Ce pH contribuera à la neutralisation de l'acidité des margines au cours du processus d'infiltration-percolation. Comme il est indiqué dans le Tableau II. 3, la porosité de la couche perméable (pouzzolane) est beaucoup plus élevée que celle des couches de mélange, ce qui favorise le processus de percolation et diminue la possibilité de colmatage du lit filtrant. Cependant, la pouzzolane présente une conductivité électrique plus faible et une teneur en matière organique plus élevée que les couches de mélanges ce qui influence le processus de réduction de la charge polluante.

La taille médiane des particules de la couche de mélange de charbon de bois correspondait à 504 µm, et l'indice d'uniformité $U_i = d_{60}/d_{10}$ est de 2,04, où d_{60} et d_{10} représentent le diamètre du grain auquel 60 % et 10 % du volume du milieu sont inférieurs à ces pourcentages. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les mélanges de coquilles d'huitres et d'écorce d'argan avec une granulométrie médian de 567 et 609 µm et un degré d'uniformité de 2,16 et 2,01 pour ces milieux poreux respectivement (Figure II.10). Selon Tao et Mancl, (2016), le milieu granulaire idéal pour les bioréacteurs représente une taille efficace comprise entre 0,3 et 1,5 mm et le coefficient d'uniformité devrait être inférieur à 4,0, afin d'avoir une conductivité

hydraulique adéquate et de minimiser le risque de colmatage. Dans ce travail, les valeurs des coefficients d'uniformité répondent parfaitement à ces exigences.

Tableau II.3: Caractérisation physico-chimique des substrats

Paramètres	Mélange de charbon de bois	Mélange des coquilles d'huitres	Mélange d'écorce d'argan	Pouzzolane
pH	8,90	7,10	8,80	6,62
Conductivité Electrique $\mu\text{S}/\text{cm}$	194	258	202	135
Humidité %	0,10	1,20	0,8	1,30
Solide total mg/g	994	988	992	987
Matière organique mg/g	41	38	66	254
Matière minérale mg/g	958	961	933	999
Masse volumique apparente g/cm^3	1,27	1,45	1,29	0,855
Masse volumique spécifique g/cm^3	2,30	2,58	2,63	2,548
Porosité %	48,26	44,01	51,46	65,26
Tailles médiane μm	504	567	609	-
Indice d'uniformité (d_{60}/d_{10})	2,04	2,16	2,01	-

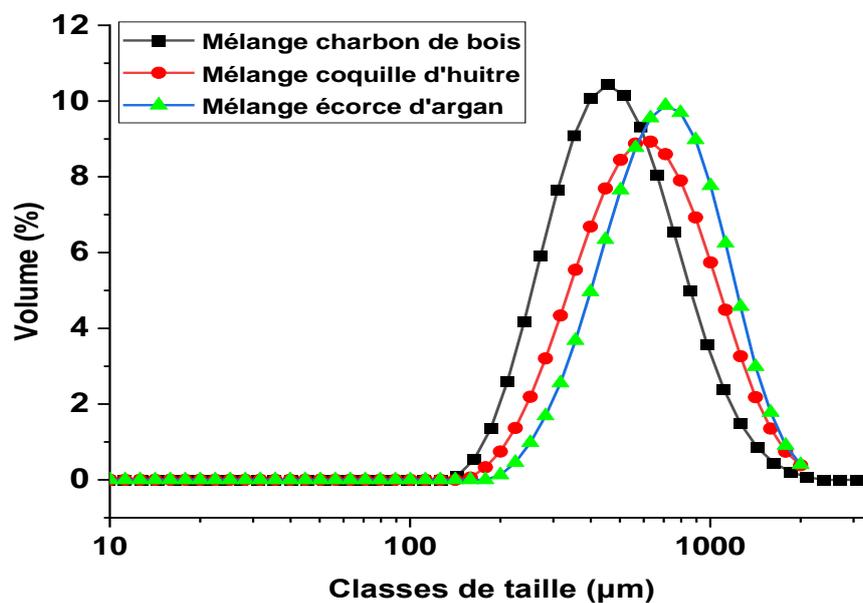


Figure II. 10: Distribution de taille des particules pour les couches de mélange

III.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le balayage microscopique effectué sur les différents adsorbants est présenté sur les Figures (II.11-a, b, c, d, e et f). On remarque que les grains de sable se caractérisent par une surface lisse et présentent des petits pores de différentes tailles, tandis que la sciure de bois présente plus de pores de taille uniforme, en revanche la pouzzolane se caractérise par une surface très rugueuse et des pores de taille variable. L'image obtenue de charbon de bois montre clairement sa structure poreuse et hétérogène, avec des tailles de pores variables. En outre, ces pores diminuent la résistance à la diffusion et facilitent le transfert de masse à la surface interne de l'adsorbant. D'autre part, les coquilles d'huîtres et l'écorce d'argan ne présentent à priori pas d'intra-porosité mais des surfaces irrégulières et rugueuses.

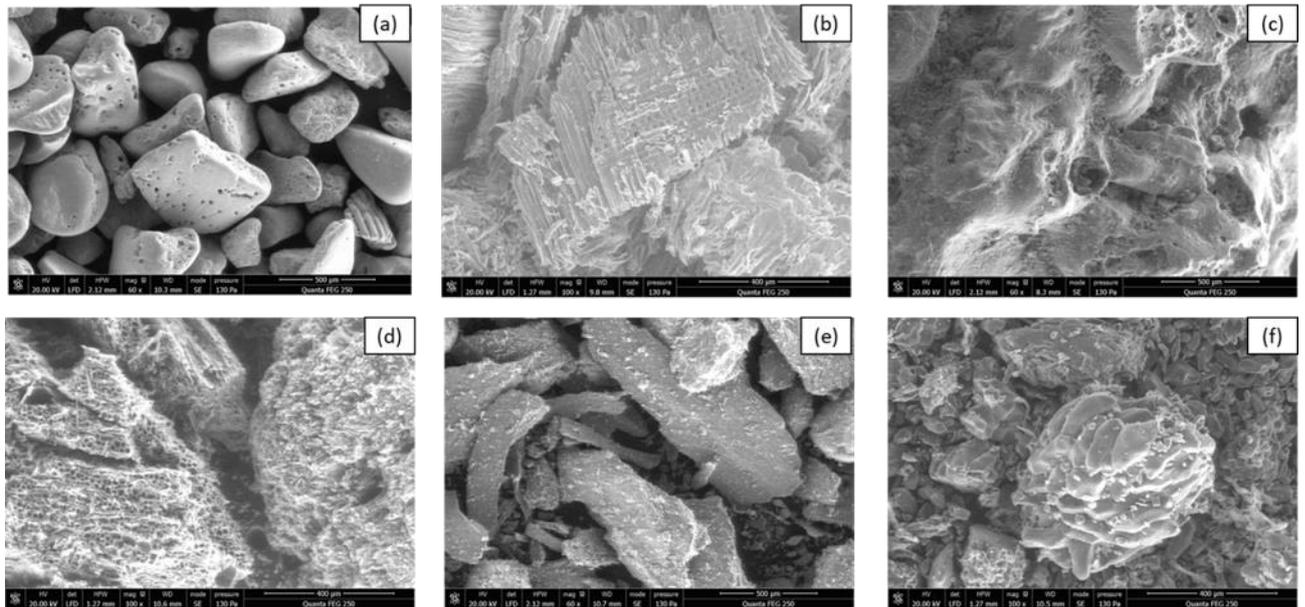


Figure II. 11: Images MEB représentatives du sable (a), sciure de bois (b), pouzzolane (c), charbon de bois (d), coquilles d'huîtres (e) et d'écorce d'argan (f)

III.2.3 Diffraction des Rayon X DRX

Le Tableau II. 4 présente la composition des adsorbants utilisés, du sable et de la pouzzolane en termes de composition minérale. Les spectres DRX correspondants sont présentés dans la Figure II.12 et montrent dans un premier temps que le sable, la pouzzolane et les coquilles d'huîtres ont des structures cristallines, alors que le charbon de bois et l'écorce d'argan ont une structure amorphe. Les diffractogrammes ont révélé la prédominance de Silice (SiO_2), de calcite, de l'aragonite (CaCO_3), du Dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) et du LiFeO_2 dans le

sable. La caractérisation de la pozzolane a montré sa richesse en fer, magnésium et silice sous forme d'Augite $((\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{Ca},\text{Mg}, \text{Fe})_2)$, Forsterite $(\text{Mg},\text{Fe}(\text{SiO}_4))$ et Fluoro termolite $(\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH},\text{F})]_2)$. L'analyse DRX des coquilles d'huitres a montré la présence de calcite (CaCO_3) et Sphalerite (ZnS) . En revanche malgré la structure amorphe du charbon de bois et de l'écorce d'argan qui rend la détermination de la composition de ces adsorbants plus difficile, l'analyse de DRX a pu détecter la présence de Calcite (CaCO_3) et de LiFeO_2 dans le charbon de bois, et le Silice (SiO_2) et le Keillite $(\text{Fe},\text{Mg})\text{S}$ dans l'écorce d'argan. En effet, la forme semi-cristalline de la sciure de bois a permis d'identifier la présence des traces de silice.

Tableau II.4: Analyse de la composition des adsorbants, du sable et de la pozzolane par DRX

Matériaux	Structure	Composition
Sable	Cristalline	Calcite (CaCO_3) Aragonite (CaCO_3) Dolomite $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ Silice (SiO_2) LiFeO_2
Pouzzolane	Cristalline	Augite $(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{Ca},\text{Mg}, \text{Fe})_2$ Forsterite $\text{Mg},\text{Fe}(\text{SiO}_4)$ Fluoro termolite $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH},\text{F})]_2$
Charbon de bois	Amorphe	Calcite (CaCO_3) LiFeO_2
Coquilles d'huitres	Cristalline	Calcite (CaCO_3) Sphalerite (ZnS)
Ecorce d'argan	Amorphe	Silice (SiO_2) Keillite $(\text{Fe},\text{Mg})\text{S}$

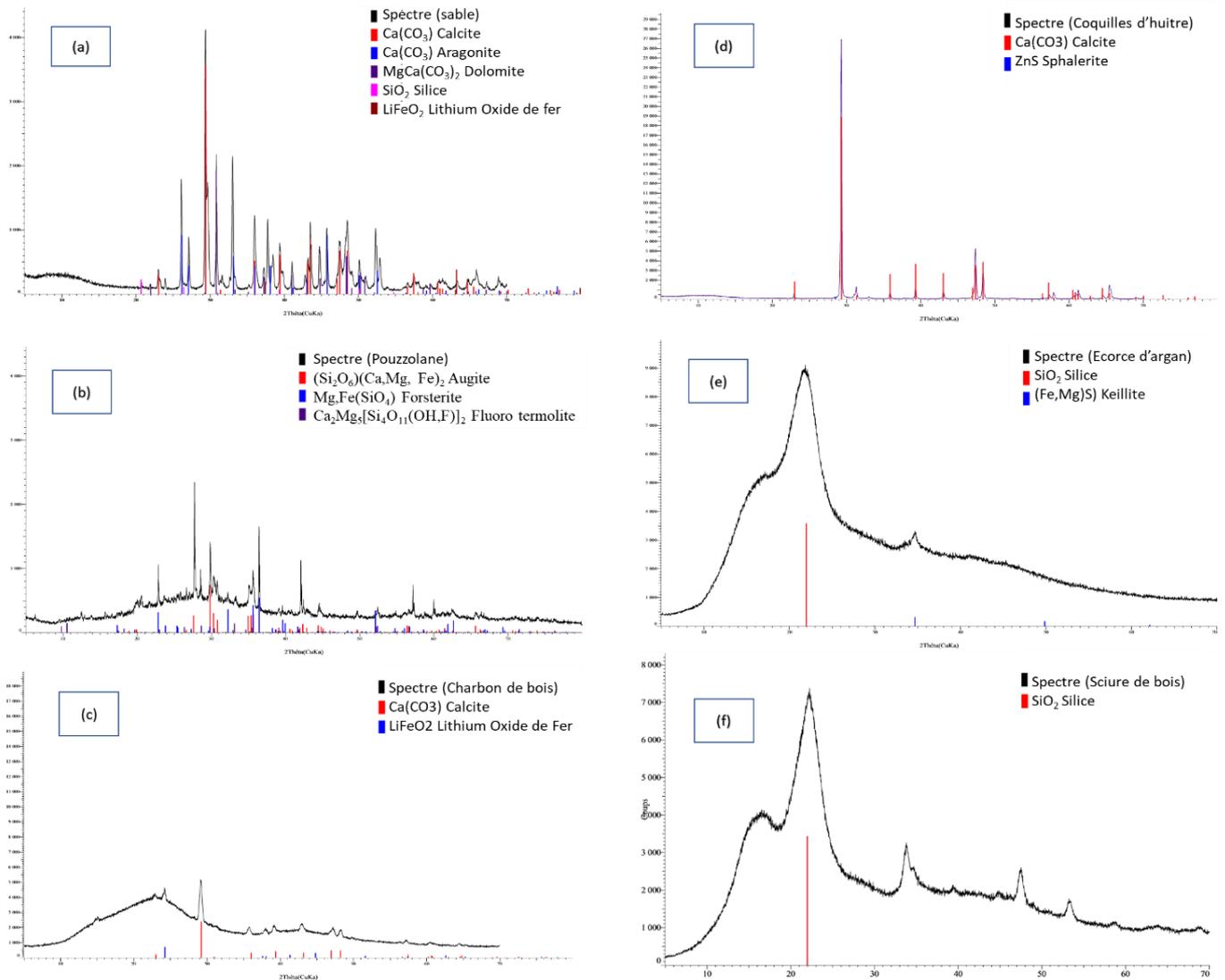


Figure II. 12: Spectres de DRX du sable (a), pouzzolane (b), charbon de bois (c), coquilles d'huitres (d), écorce d'argan (e) et sciure de bois (f)

III.3 Prétraitement des margines par la chaux

L'utilisation de la chaux pour le traitement des margines a été le sujet d'étude de plusieurs chercheurs qui ont trouvé des résultats satisfaisants non seulement au niveau de l'augmentation du pH des margines, mais également au niveau de l'élimination de la matière organique et des polyphénols (Aktas et al., 2001; Achak et al., 2008; Elayadi et al., 2019). Dans cette optique et afin de réduire la charge polluante des margines avant son passage à travers le système d'infiltration-percolation, un prétraitement avec des doses croissantes de la chaux a été étudié. La performance épuratoire de la chaux a été suivie par l'évolution de pH, la DCO et les composés phénoliques à des doses allant de 15 à 35 g/L.

III.3.1 Evolution du pH

La Figure II.13 montre une augmentation importante du pH (10.5) dès l'ajout de la chaux. A une dose de 20 g/L, l'augmentation du pH devient faible et atteint une valeur de 12. Des résultats similaires ont été observés par Aktas et al., (2001); Achak et al., (2008) et Elayadi et al., (2019) dans l'étude de traitement des effluents oléicoles par coagulation-floculation en utilisant la chaux.

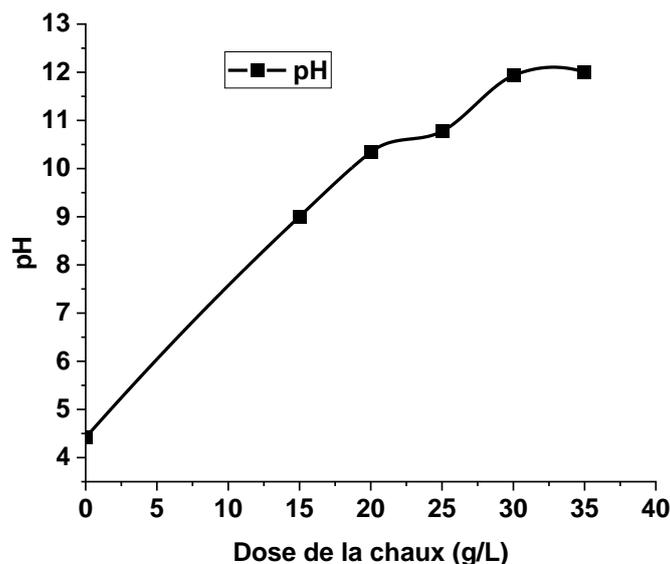
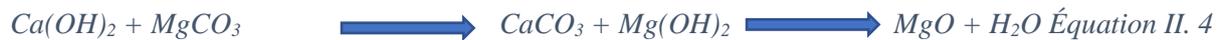


Figure II. 13: Evolution de pH en fonction de la dose de la chaux ajoutée

III.3.2 Evolution de la DCO

Le traitement des margines par des doses croissantes de la chaux allant de 15 à 35 g/L a montré que le taux d'élimination de la DCO est de l'ordre de 40% à une dose de 30 g/L de la chaux (Figure II.14). Les mêmes résultats ont été trouvés par Elayadi et al., (2019) qui ont montré que cette élimination se fait par une précipitation en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, traduit par l'emprisonnement et l'adsorption de la matière dissoute sur les floes. En effet, d'autres travaux sont en accord avec les résultats trouvés. Achak et al., (2008) ont trouvé une élimination de 43% de la DCO pour une dose de 20 g/L, tandis que Aktas et al., (2001) ont montré que la dose optimale de la chaux pour obtenir une élimination de 42 à 46% de la DCO est de 25 g/L. Esra et al., (2001) indiquent qu'une dose de 25 g/L de la chaux permet d'éliminer 41,5% de la DCO des margines. En revanche, Alaoui Slimani et al., (2016) ont rapporté qu'une faible dose de la chaux (7,5 g/L) permet d'éliminer plus que 50% de la DCO.

En général, le mécanisme d'élimination de la DCO est lié principalement au piégeage des particules en suspension et colloïdales par des floccs tels que CaCO_3 et MgO formés lors de traitement et qui agissent comme des agents précipitants. La formation de CaCO_3 est réalisée à partir de Ca(OH)_2 à un pH entre 8,3 et 9,6 selon les équations II.2 et II.3. Tandis que MgO est formé à partir de Ca(OH)_2 et MgCO_3 à un pH entre 9 et 11,5 selon l'équation II.4 (Ayeche, 2012).



III.3.3 Evolution des polyphénols

La Figure II.14 montre l'évolution du taux d'abattement des polyphénols en fonction de la dose de la chaux ajoutée. On constate que le taux d'élimination des polyphénols atteint 62% à 25 g/L de la chaux à un pH basique égal à 11. Cette élimination peut être dû à la précipitation de Ca(OH)_2 qui se forme à pH basique et piège ainsi la matière organique dissoute et les polyphénols en particulier. En plus, l'augmentation du pH permet de transformer les phénols en phénolate ce qui facilite leur élimination (Elayadi et al., 2019). Plusieurs auteurs ont trouvé des résultats similaires avec des pourcentages d'élimination des polyphénols de 65%, 75% et 67% avec des doses de la chaux de 25 g/L, 20 g/L et 60 g/L respectivement (Aktas et al., 2001; Ginos et al., 2006; Achak et al., 2008). La Figure II.14 montre aussi qu'au-delà de 25 g/L de la chaux, le pourcentage d'élimination des composés phénoliques reste stable même avec l'ajout de la chaux. Cette constatation peut être expliquée par la saturation des sites favorables à l'adsorption des polyphénols présents dans la solution. Cependant, d'autres auteurs ont observé une diminution d'élimination des composés phénoliques après la dose optimale ajoutée de la chaux. Selon ces auteurs, cela peut être expliqué par la dissolution de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 ce qui mène à la libération des polyphénols adsorbés (Elayadi et al., 2019).

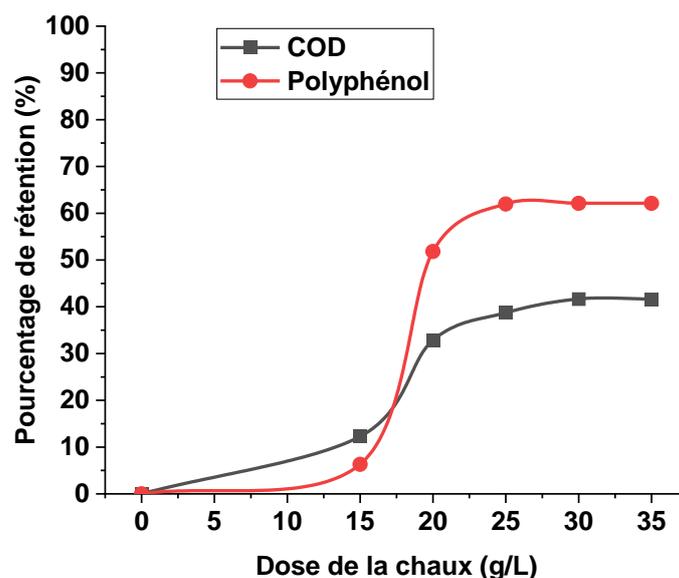


Figure II. 14: Evolution du pourcentage de rétention de polyphénols et de la DCO en fonction de la dose de la chaux ajoutée

III.3.4 Conclusion

La caractérisation physico-chimique des margines montre que ces effluents présentent un pH acide et une teneur très élevée en matière organique exprimée en termes de DCO et des polyphénols. Le prétraitement des margines par coagulation-floculation en utilisant la chaux comme coagulant a permis de réduire significativement la charge polluante de ces effluents. En obtenant un taux d'abattement de 40% en DCO et 62% en polyphénols à une dose de 30 g/L.

Les résultats du Tableau II. 2 montrent bien la réduction de la concentration de tous les paramètres, et plus significativement la concentration des margines en orthophosphate et en phosphore total. Cette réduction peut favoriser potentiellement l'efficacité de traitement des margines par infiltration-percolation. En revanche, les résultats montrent aussi une augmentation de la conductivité électrique des margines et de leur pH, ce qui peut probablement limiter l'activité microbologique et par conséquent affecter la performance du traitement des margines par cette technique.

III.4 Traitement des margines par infiltration-percolation

L'un des objectifs principaux de ce projet est d'évaluer la performance de traitement des margines par infiltration-percolation, en utilisant des adsorbants naturels et moins coûteux comme le charbon de bois, les coquilles d'huitres et l'écorce d'argan. Pour cela nous avons

procédé à traiter trois types des margines (brutes, diluées avec les eaux usées, et prétraitées par la chaux) à l'aide des colonnes d'infiltration-percolation constituées d'une alternation des couches perméables de pouzzolane avec des couches de mélange (70% sable, 10% sciures de bois et 20% d'adsorbant (charbon de bois, coquilles d'huitres et écorce d'argan)). Dans cette partie nous allons faire le suivi des paramètres physico-chimiques (pH, CE, DCO totale et dissoute, polyphénols, OP, PT, $\text{NH}_4\text{-N}$ et NO_3^-) des margines avant et après leur passage à travers les colonnes d'infiltration percolation, tout en comparant l'effet des adsorbants et des margines utilisées sur la performance épuratoire du système.

III.4.1 Evolution du pH

Le pH à l'entrée des colonnes alimentées par les margines brutes (M.B) varie entre 4,7 et 5,43, avec une moyenne de 5,15 (Figure II.15-a). Le pH à la sortie de la colonne de charbon de bois a augmenté jusqu'à la neutralité avec une moyenne de 6,38. De même pour les colonnes des coquilles d'huitres (Figure II.15-d) et d'écorce d'argan (Figure II.15-g) avec un pH à la sortie de ces colonnes de l'ordre de 6,56 et 6,41 au moyen respectivement. Le même comportement a été observé pour les colonnes alimentées par les margines diluées (M.D) avec les eaux usées domestiques avec un pH d'entrée compris entre 4,89 et 5,71 (Figure II.15-b) et qui augmente également à la neutralité à la sortie de ces colonnes avec un pH de l'ordre de 7,36, 7,11 et 6,72 pour les colonnes de charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement (Figure II.15-b-e-h).

Ces résultats sont conformes à ceux rapportés par Achak et al., (2009b) qui ont observé une augmentation du pH des margines de 4,79 jusqu'à 7,68 après traitement des margines par infiltration-percolation à l'aide d'un filtre à sable. Benamar et al., (2020) ont également obtenu un pH neutre des margines après filtration (6,14 – 6,40), alors que Arafa et al., (2018) ont remarqué une augmentation du pH vers la basicité (7,9 à 8,5), ce comportement pourrait être dû à la fixation des acides organiques sur les grains du milieu filtrant. Par ailleurs, l'adsorption et l'échange d'ions sont les principales réactions physiques et chimiques de surface qui se produisent sur ce milieu pendant la percolation des margines à travers celui-ci (Mekki et al., 2007; Achak et al., 2019). Selon Masi et al.,(2015) et Achak et al., (2019), ce comportement de neutralisation de pH pourrait s'expliquer par la dilution des sels de carbonates provenant du sable (Tableau II. 4) ou par l'oxydation biologique. De plus, la neutralité du pH de mélange des coquilles d'huitres et de la pouzzolane ainsi que la légère augmentation du pH de mélange de charbon de bois et du mélange d'écorce d'argan (Tableau II. 3) permet de faire augmenter le pH des margines après traitement grâce à leur pouvoir tampon.

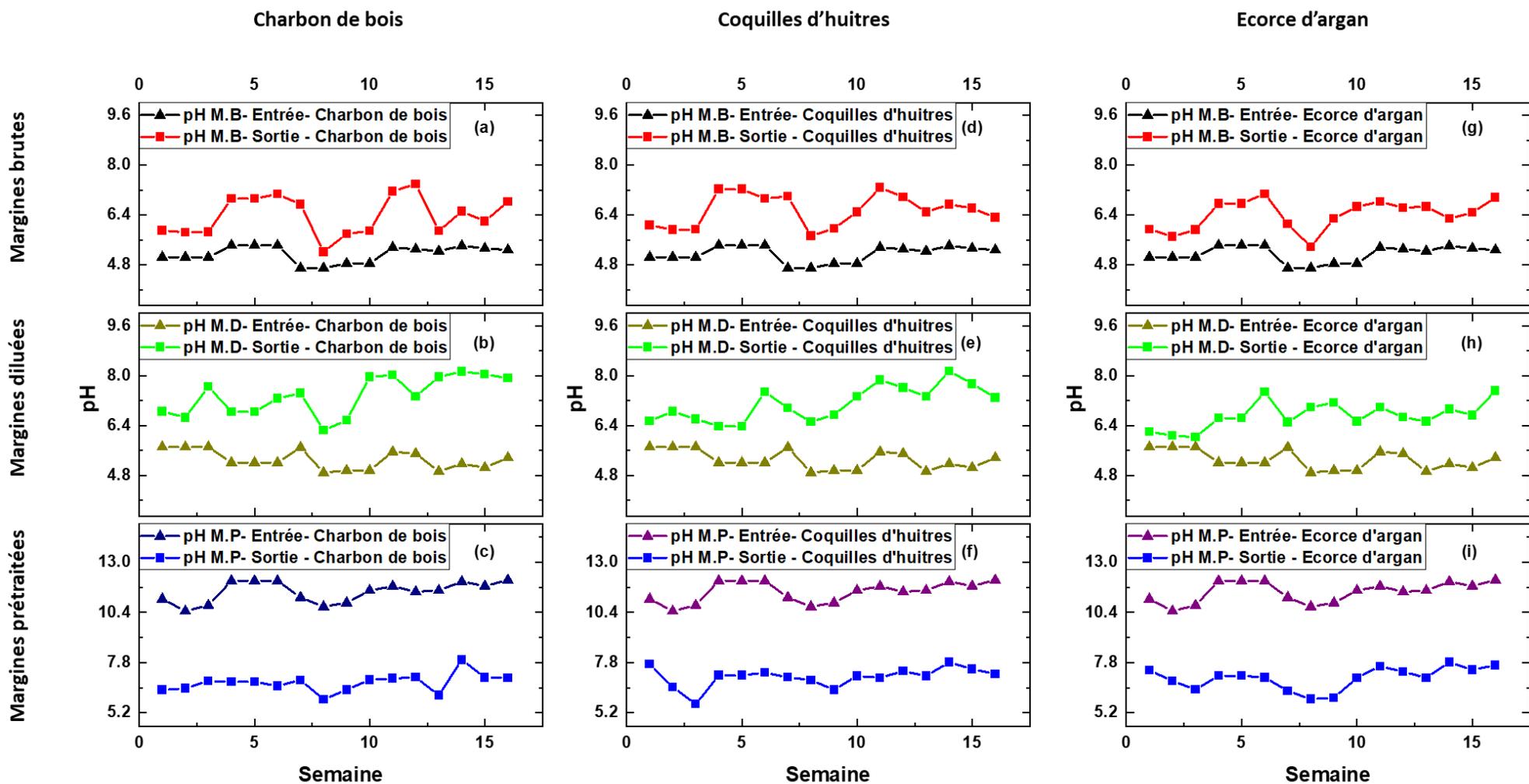


Figure II. 15 : Evolution du pH dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d'huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d'écorce d'argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)

Toutefois, dans la colonne alimentée avec les margines prétraitées (M.P) par la chaux, le pH à l'entrée de la colonne varie entre 10,47 et 12,08 avec une moyenne de 11,46 (Figure II.15-c). Après la percolation, le pH a diminué jusqu'à la neutralité également avec un pH moyen de 6,76, 7,06 et 7,00 à la sortie des colonnes de charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement (Figure II.15-c-f-i). Cette diminution peut être attribuée à l'élimination de l'hydroxyde de calcium qui s'est formé pendant la phase de prétraitement des margines par la chaux (Eq II.5). En outre, les milieux poreux utilisés notamment le sable et la pouzzolane sont connus par leur capacité tampon, ce qui explique la variation du pH des margines utilisées, de l'acidité ou de la basicité à la neutralité (Achak et al., 2019).



III.4.2 Evolution de la conductivité électrique (CE)

La Figure II.15 montre que la CE des margines à la sortie des différentes colonnes a augmenté lors de la percolation des margines à travers le lit filtrant. La valeur de la conductivité électrique des margines brutes a passé de 11,80 mS/cm à 16,14 mS/cm pour la colonne du charbon de bois, à 16,08 mS/cm pour la colonne des coquilles d'huitres et à 15,01 mS/cm pour la colonne d'écorce d'argan (Figure II.16 a-d-g). Le même comportement a été observé pour les colonnes alimentées par les margines diluées, une augmentation de la conductivité électrique qui passe de 7,56 mS/cm des margines diluées à l'entrée jusqu'à 8,73 mS/cm, 10,24 mS/cm et 10,23 mS/cm pour les colonnes de charbon de bois, coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement (Figure II.16 b-e-h). La conductivité électrique des margines prétraitées (15,01 mS/cm) est supérieure à celle des margines brutes et diluées, bien que le traitement de ces margines par infiltration-percolation a permis d'avoir une légère augmentation de la conductivité électrique qui correspond à 16,45 mS/cm, 15,70 mS/cm et 15,66 mS/cm pour les colonnes de charbon de bois, coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement. L'écart de la CE entre l'entrée et la sortie des colonnes alimentées par les margines prétraitées est de l'ordre 0,46 mS/cm à 1,26 mS/cm. Cet écart reste faible par rapport à la CE des colonnes alimentées par les margines brutes et diluées qui indiquent un écart de l'ordre de 4 mS/cm et 2 mS/cm respectivement.

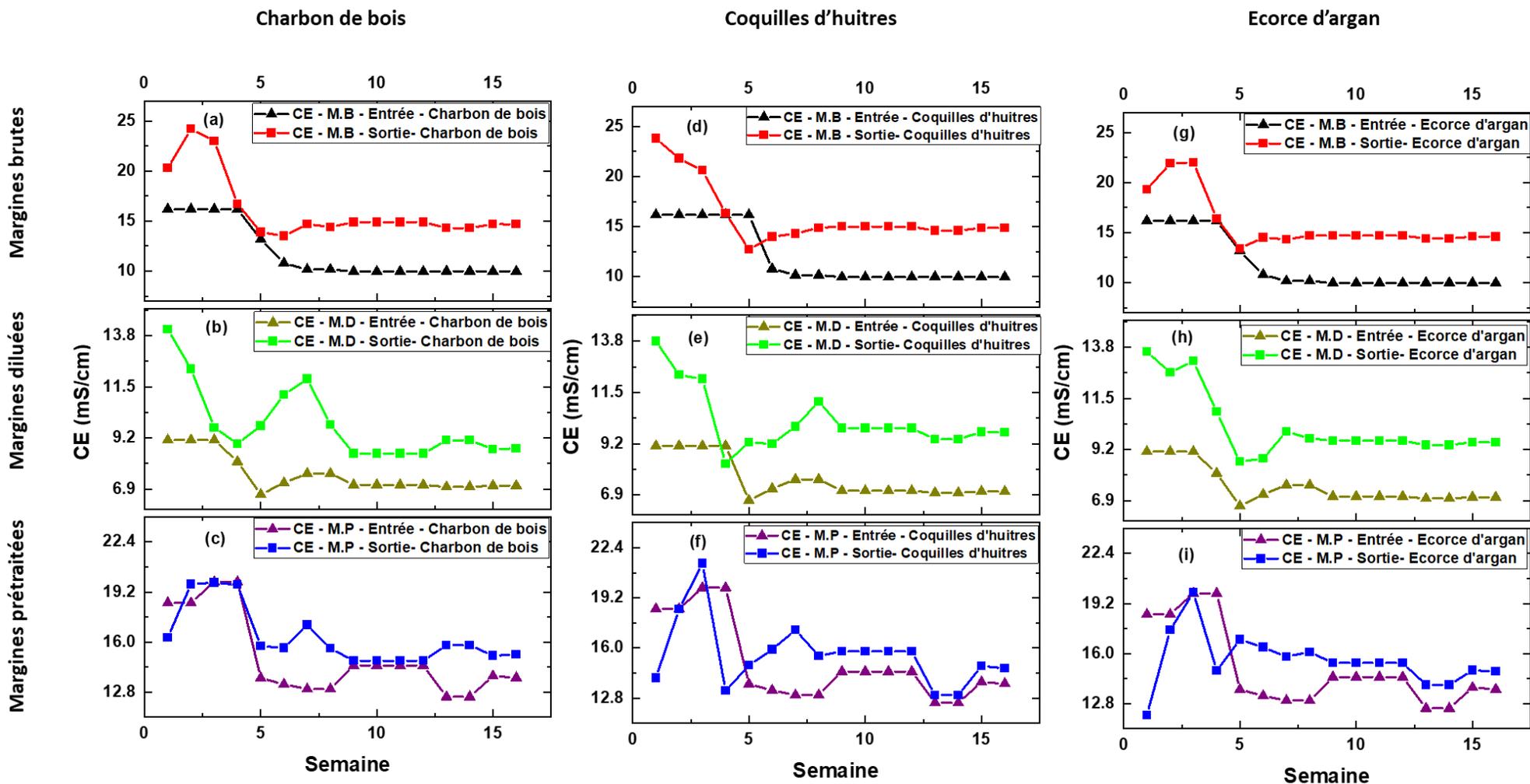


Figure II. 16 : Evolution de la conductivité électrique (CE) dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d'huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d'écorce d'argan alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)

Achak et al., (2019) ont également observé une augmentation de la CE des margines diluées avec les eaux usées de 5,87 mS/cm à 7,37 mS/cm après leur traitement par un filtre à sable. Benamar et al., (2020) ont observé que la CE des margines brutes passe de 16,79 mS/cm jusqu'à 21,60 mS/cm après traitement par infiltration-percolation à l'aide des colonnes contenant un mélange de sable et de la chaux. Des résultats similaires ont été obtenus par Cabrera et al., (1996) et Yalcuk et al., (2010) qui ont également observé une augmentation de la CE des margines après leur passage à travers le filtre. Cette augmentation pourrait être due à la saturation des sites de fixation des ions et d'élution des ions adsorbés à la sortie des colonnes et probablement aussi à la minéralisation de la matière organique. Ce comportement pourrait être attribué également au ruissellement des minéraux du sable qui est riche en calcite et en silice (Tableau II. 4) vers le filtrat causant une augmentation de la concentration des ions et par conséquent une augmentation de la conductivité électrique.

III.4.3 Evolution de la DCO totale

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. La DCO représente l'un des paramètres majeurs qui reflètent la charge globale en polluant organique des margines et des effluents liquides en général. La DCO reflète aussi la capacité des systèmes de traitement des eaux à éliminer la matière organique.

Les Figure II.17-a-b-c montrent la performance de la colonne de charbon de bois à éliminer la matière organique exprimée en termes de la DCO totale. La colonne de charbon de bois montre que parmi les trois différents types des margines, la colonne alimentée par les margines diluées avec des eaux usées a montré la meilleure efficacité et le meilleur taux d'élimination de la DCO totale avec une moyenne de 61 % (Figure II.17-b). Ce pourcentage atteint 93,2 % au cours des trois dernières semaines de traitement, avec une concentration à la sortie de la colonne de 22,4 gO₂/L en moyenne et de 1,8 gO₂/L au cours des trois dernières semaines de traitement. D'autre part, les colonnes de charbon de bois alimentées par les margines brutes et prétraitées, un taux d'élimination moyen de 40,8% et 34,7% a été observé respectivement. Au cours des trois dernières semaines de traitement, le taux d'élimination a légèrement augmenté pour atteindre 43,9 % et 36,8 % pour les margines brutes et les margines prétraitées respectivement. Ces pourcentages correspondent à une concentration de 42,9 gO₂/L de DCO à la sortie de la colonne alimentée en margines brutes et à une concentration de 31,4 gO₂/L à la sortie de la colonne alimentée en margines prétraitées (Figure II.17-b-c).

Les Figures II.17-d-e-f montrent l'efficacité des coquilles d'huitres à réduire la teneur en DCO. D'une manière similaire à la colonne de charbon de bois, on observe que la colonne des coquilles d'huitres alimentée par les margines diluées est la plus performante avec un taux d'élimination de la DCO totale moyenne de 62 %. La Figure II.17-e montre que ce pourcentage augmente au cours de l'utilisation du filtre pour atteindre un pourcentage de 94 %, 71 % et 99 % pour les 3 dernières semaines respectivement, ce qui correspond à des concentrations de 1,62 gO₂/L, 6,60 gO₂/L et 0,26 gO₂/L respectivement. Les colonnes des coquilles d'huitres alimentées par les margines brutes et prétraitées, un taux d'élimination faible de l'ordre de 38 % et 36% en moyenne a été obtenu respectivement. Les Figures II.17-d-f montrent qu'à partir de la 7^{ème} semaine de traitement, le taux d'abattement reste stable aux alentours de 45%, et il atteint son maximum durant la dernière semaine, avec un taux d'abattement de 77 % et 84 % pour les colonnes alimentées par les margines brutes et prétraitées respectivement. Ces pourcentages correspondent à une concentration de 21 gO₂/L et 13 gO₂/L respectivement.

Les Figure II.17 g-h-i montrent l'évolution de la DCO totale dans les colonnes d'écorce d'argan pour les trois différents types de margines. Le résultat obtenu permet de confirmer les résultats précédemment trouvés relatifs à la performance des colonnes alimentées par les margines diluées en termes de pourcentage de rétention de la matière organique (62%). En effet, pendant les trois dernières semaines de traitement, le taux d'abattement de la DCO à travers la colonne d'écorce d'argan alimentée par des margines diluées a connu une augmentation de taux d'abattement pour atteindre un pourcentage de 83%, 89% et 68% qui correspond à une concentration de 4,8 gO₂/L, 2,5 gO₂/L et 6,2 gO₂/L respectivement (Figure II.17-h). En se basant sur l'ensemble des résultats illustrés dans la Figure II.17, on constate que le taux d'élimination de la DCO est similaire pour les différents adsorbants utilisés. Par contre, durant les dernières semaines de traitement, la meilleure rétention est obtenue pour les coquilles d'huitres avec un pourcentage de 99%, suivie par l'écorce d'argan et le charbon de bois.

Les colonnes d'écorce d'argan alimentées par les margines brutes et prétraitées, des taux d'élimination moyens de 34 % et 31% ont été obtenus. Les Figures II.17-g-i montrent qu'à partir de la 9^{ème} semaine de traitement, le taux d'abattement reste stable aux alentours de 40% et 50% pour les colonnes alimentées par les margines brutes et prétraitées respectivement, et ils atteignent leur maximum durant la dernière semaine, avec des taux d'abattement de 46 % et 75 % pour les colonnes alimentées par les margines brutes et prétraitées respectivement. Ces résultats sont légèrement inférieurs par rapport aux colonnes des coquilles d'huitres où le

pourcentage de rétention reste aux alentours de 77 % et 84 % pour la colonne alimentée par les margines brutes et prétraitées respectivement.

En résumé, on conclut que l'ajout des coquilles d'huitres à ce système a permis d'obtenir une meilleure efficacité au niveau d'élimination de la matière organique surtout durant les dernières semaines de traitement, suivie par les colonnes d'écorce d'argan et de charbon de bois qui ont un comportement similaire et des taux de rétention très proches. En effet, cette approche peut être expliquée par la richesse des coquilles d'huitres en calcite (Figures II. 4) par rapport au charbon de bois et l'écorce d'argan ce qui peut contribuer à l'adsorption de la matière organique (Hamester et al., 2012, Zolfagharian et al., 2018).

En guise de comparaison, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont potentiellement élevés par rapport à ceux obtenus par d'autres travaux. Achak et al., (2011) ont rapporté un taux d'élimination de la DCO totale de 79 % lors de l'utilisation d'une filière composée d'un filtre à sable et un lit planté pour le traitement des margines diluées à 50% avec des eaux usées domestiques. Tandis que dans cette étude, le taux d'élimination de la DCO a atteint 93%, 99% et 89% pour le traitement des margines diluées en utilisant des colonnes alimentées par le charbon de bois, coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement. Arafa et al., (2018) ont signalé un taux d'élimination de 91,76 % pour la DCO totale lors de traitement des margines diluées à 50 % avec des eaux usées. Toutefois, selon les mêmes auteurs, le taux d'élimination de la DCO a connu une diminution qui atteint 21,48% suite à l'alimentation des colonnes par des margines brutes. Dans le cas de cette étude, le pourcentage d'élimination de la DCO des margines brutes en présence des adsorbants étudiés dépassent largement le pourcentage trouvé par Arafa et al., (2018), ce qui montre par conséquent l'effet significatif des adsorbants sur l'efficacité de système d'infiltration-percolation utilisé.

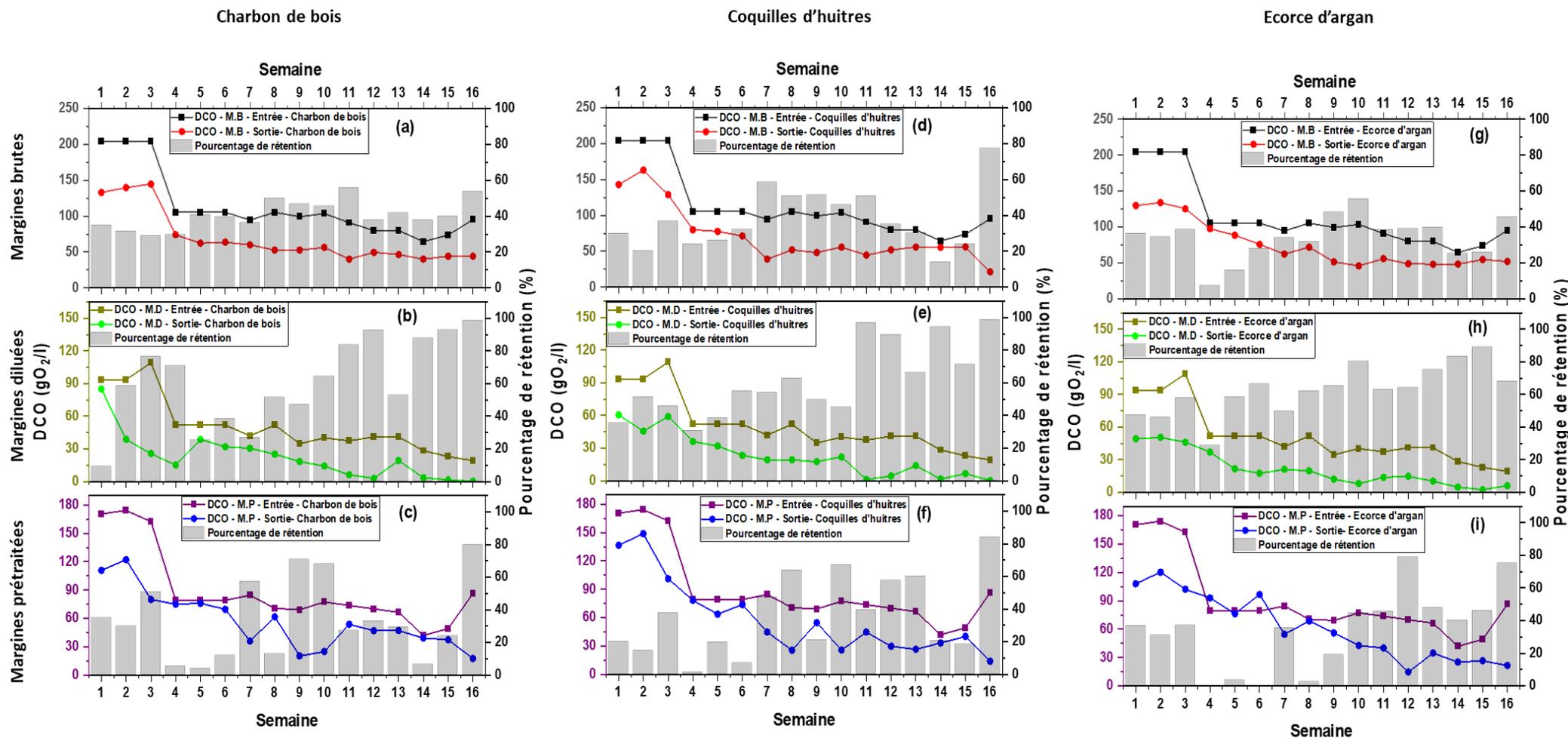


Figure II. 17 : Evolution de la demande chimique en oxygène (DCO) dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.B) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d'huîtres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d'écorce d'argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)

Achak et al., (2009a, 2011); Sato et al., (2011) et Arafa et al., (2018) ont attribué l'élimination de la matière organique en terme de la DCO aux phénomènes physiques tels que la sédimentation, l'adsorption et la filtration des particules. De plus, la présence de substrats de pouzzolane pourrait également contribuer à l'élimination de la matière organique par adsorption, tel que démontré dans les travaux de Siéliéchi et al., (2012). Arafa et al., (2018) ont signalé que le processus biologique pourrait être parmi les mécanismes de dégradation de la matière organique qui se produit principalement dans les couches supérieures de filtre, en raison d'une aération suffisante. Des colonnes équipées par des tubes d'aération latéraux tout au long de la colonne ont été utilisées dans cette étude, assurant ainsi une aération optimale afin de stimuler l'activité biologique, ce qui explique le taux élevé d'élimination de la DCO, en particulier dans les colonnes alimentées par les margines diluées. Selon Luanmanee et al., (2001) et Sato et al., (2011), l'activité biologique se produit lorsque les conditions aérobies prévalent. Cette approche peut expliquer le pourcentage élevé d'élimination de la matière organique dans la colonne alimentée par les margines diluées en particulier. Toutefois, dans les colonnes alimentées par les margines brutes et prétraitées, le faible pourcentage d'élimination de la matière organique peut s'expliquer par le niveau élevé d'acidité dans des margines brutes, et la forte basicité des margines prétraitées par la chaux qui inhibe l'activité biologique, en plus de leur charge élevée en matière polluante et en sels par rapport aux margines diluées (Tableau II. 2). Selon Arafa et al., (2018), plus les margines sont diluées, plus la concentration d'oxygène dissous dans l'effluent est élevée, ce qui augmente l'activité microbiologique et par conséquent, le taux d'élimination des matières organiques. Par ailleurs, Liang et al., (2017) ont observé que la présence d'une charge importante de sels dans les eaux influe négativement la performance de traitement des eaux en inhibant la fonction des microorganismes et même des substrats, ce qui entraîne une performance de purification inférieure à celle des eaux usées non salines (Liang et coll., 2017).

III.4.4 Evolution de la DCO dissoute

La DCO dissoute est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique dissoute dans l'eau ou qui ont un diamètre inférieur à 0,45 μm . Ce paramètre reflète la capacité du système à retenir la matière organique soluble par adsorption, ce qui permet également d'avoir une idée sur l'activité microbiologique dans le filtre et leur efficacité à dégrader la matière organique.

L'analyse de la DCO dissoute a montré que la teneur en matière organique dissoute diminue sensiblement après leur passage à travers les filtres de charbon de bois et plus

particulièrement dans la colonne alimentée par les margines diluées, où la DCO dissoute passe de 24,19 gO₂/L à 6,27 gO₂/L, avec un pourcentage de rétention moyen de 77%. On remarque également que le pourcentage de rétention de cette colonne augmente en fonction du temps pour atteindre un taux d'abattement maximal durant la 14^{ème} semaine (98%) (Figure II.18-b). Pour la colonne de charbon de bois alimentée par les margines brutes, la concentration moyenne de la DCO dissoute passe de 69,45 gO₂/L à 33,54 gO₂/L avec un pourcentage de rétention moyenne de 51% et qui atteint 78% durant la 11^{ème} et la 12^{ème} semaine (Figure II.18-a). En revanche, le pourcentage de rétention de la colonne alimentée par les margines prétraitées est aux alentours de 50% tout au long de la période de traitement avec une concentration moyenne en DCO dissoute à l'entrée et à la sortie de la colonne de 46,05 gO₂/L et 23 gO₂/L respectivement (Figure II.18-c).

L'analyse de la DCO dissoute après la percolation des margines diluées à travers la colonne des coquilles d'huitres a montré une diminution de la matière organique dissoute avec un pourcentage de diminution moyen de 71% (Figure II.18-e). Pour les colonnes alimentées par les margines brutes et prétraitées, les pourcentages de rétentions moyens enregistrés sont 44% et 52% respectivement. En effet, le taux de rétention de la DCO dissoute de ces deux dernières colonnes a une tendance à augmenter en fonction du temps jusqu'à la 12^{ème} semaine où il atteint son maximum avec un pourcentage de 69% et 76%, ce qui correspond à des concentrations de 16,15 gO₂/L et 5,70 gO₂/L respectivement (Figure II.18-d-f). Cette tendance montre que la capacité du système à retenir la matière organique dissoute ainsi que la capacité des microorganismes à les dégrader atteint son maximum durant cette période. Concernant les margines diluées, cette période est détectée à partir de la 9^{ème} semaine avec un taux d'abattement de l'ordre de 90%, ce qui correspond à une concentration de 1,37 gO₂/L. Ces résultats montrent bien l'effet potentiel de la dilution par les eaux usées à favoriser l'activité du processus biologique et par conséquent favoriser la dégradation biologique de la matière dissoute au cours de toute l'expérience.

Le même comportement a été observé pour les colonnes d'écorce d'argan concernant la bonne efficacité de la colonne alimentée par les margines diluées (68%) par rapport aux colonnes alimentées par les margines brutes (43%) et prétraitées (48%). Le pourcentage de rétention maximale de la colonne d'écorce d'argan alimentée par les margines brutes a été enregistré durant la 9^{ème} semaine (73%) avec une concentration de 18,84 gO₂/L (Figure II.18-g). En outre, le taux de rétention de la DCO dissoute dans le cas de la colonne d'écorce d'argan alimentée par les margines prétraitées a la même tendance que les colonnes de charbon de bois

et les coquilles d'huitres. Son taux d'abattement augmente jusqu'au 98 % à la 12^{ème} semaine avec une concentration de 0,26 gO₂/L, puis se stabilise aux alentours de 62% (Figure II.18-i). La richesse d'écorce d'argan en hémicellulose, cellulose et les lignines ne favorise pas seulement l'adsorption de la matière organique dissoute, mais également elle représente une bonne source de carbone pour la survie et la multiplication des microorganismes, ce qui explique l'augmentation de taux d'abattement notamment pendant les dernières semaines de traitement (Rahib et al., 2019).

Les résultats obtenus dans cette étude sont plus élevés par rapport à ceux obtenus par Achak et al., (2011) et Arafa et al., (2018). Achak et al., (2011) ont rapporté une élimination de l'ordre de 76% pour le traitement des margines diluées par un filtre à sable. Arafa et al., (2018) ont obtenu un taux d'élimination de 81,46 % pour la DCO dissoute lors de l'utilisation des margines diluées et un taux très faible lors de traitement des margines brutes (0,69%). En guise de comparaison, la mixture du massif filtrant avec des adsorbants naturels, abondants et moins coûteux améliore l'efficacité du système et par conséquent, augmente la performance de réduction de la charge polluante.

Selon plusieurs études, les mécanismes de réduction de la DCO dissoute à travers le filtre à sable sont liés à de nombreux paramètres de fonctionnement tels que le pH, la disponibilité de l'oxygène à l'intérieur du filtre et la charge organique appliquée. Comme le montrent les Figures II.15 et 18, la diminution de la teneur en DCO dissoute est en bonne corrélation avec l'augmentation du pH depuis le début de l'expérience. Cette constatation est cohérente avec la découverte de Moreira et al., (2015), Lucas et Peres (2015) et Akratos et al., (2020). Lucas et Peres 2015 ont rapporté que ce comportement est lié étroitement au type de micro-organismes et à leur adaptation à des valeurs de pH élevées. Tandis que Litaor et al., (2015) ont montré que la diminution des composés organiques dissous s'accompagne d'une augmentation du CO₂, ce qui entraîne une augmentation du pH à des valeurs alcalines. Sur la base des études évaluées par Ait-hmane et al., (2018) utilisant différentes charges organiques des margines appliquées ont montré que le mélange des margines avec des eaux usées urbaines avec un volume de (1:1), correspondant à 1,4 kg DCO m⁻² j⁻¹, assure une bonne performance dans l'élimination de la DCO dissoute (81,46%).

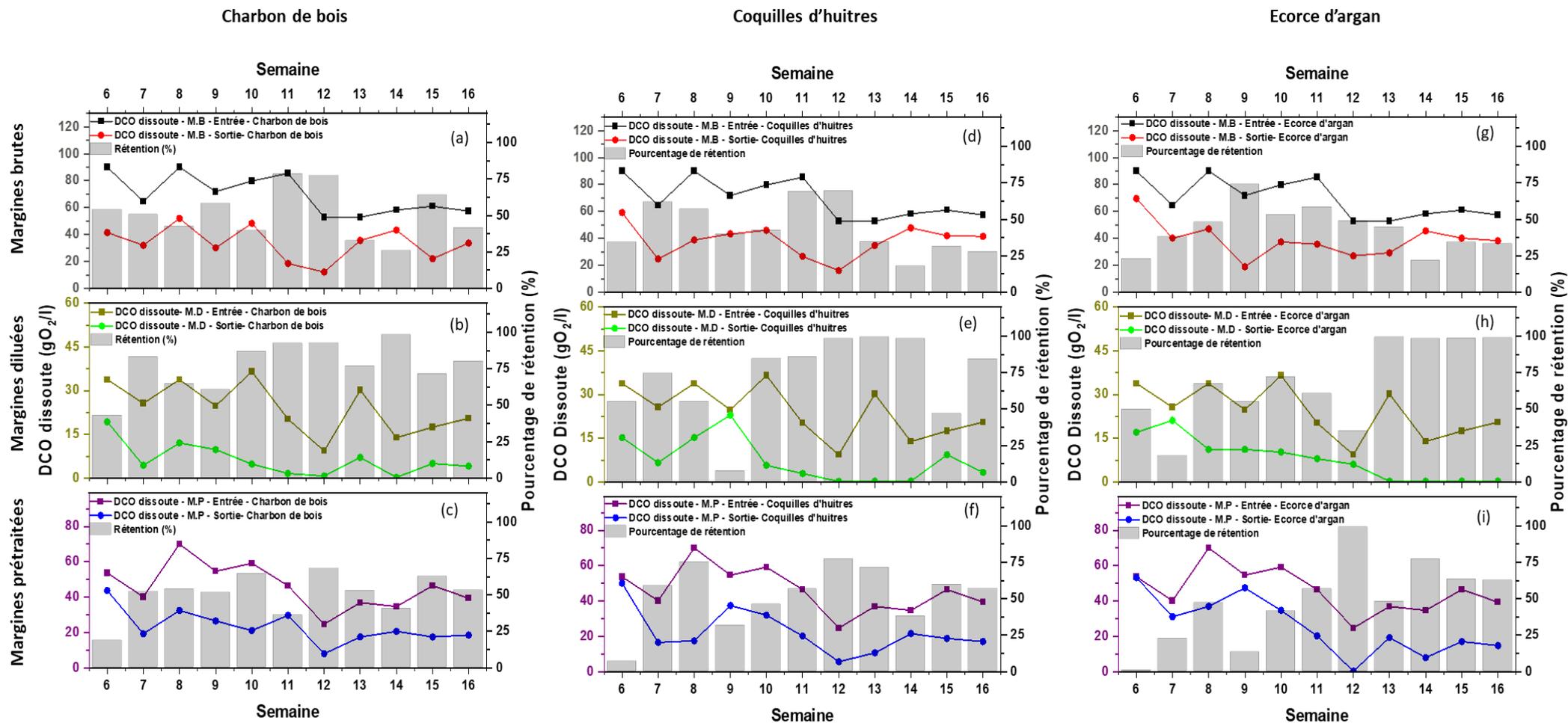


Figure II. 18 : Evolution de la demande chimique en oxygène dissoute (DCO dissoute) dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d'huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d'écorce d'argan alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)

Cependant, lorsque le pourcentage des margines dépasse 50 %, l'efficacité du système à multicouches diminue. D'autre part, de nombreux auteurs ont discuté l'effet des conditions d'aération sur la performance de la réduction de la DCO dissoute à partir des margines. L'étude menée par Bali, (2018) sur l'influence de l'aération du filtre à sable sur les performances épuratoires du procédé d'infiltration-percolation a montré que les colonnes de laboratoire équipées de systèmes d'aération favorisaient les meilleurs taux d'abattement des polluants organiques. De plus, Boller et al., (1993) ont observé que l'infiltration intermittente permet de maximiser le renouvellement convectif de l'air.

III.4.5 Evolution des polyphénols

Pendant le processus d'extraction de l'huile d'olive, les polyphénols des olives sont répartis entre les margines et l'huile produite. Néanmoins, la fraction la plus importante passe dans la phase liquide (les margines) en raison du fait qu'il s'agit des composés hydrosolubles à forte polarité (Rodis et al., 2002; Benamar et al., 2020).

La quantité de polyphénols dans les margines brutes allant de 0,96 g/L à 1,76 g/L. Le taux d'élimination des polyphénols pour la colonne de charbon de bois alimentée par ces margines a augmenté au cours de l'expérience pour atteindre son maximum au cours de la 12^{ème} semaine avec un taux d'élimination de 55 % qui correspond à une concentration de 0,62 g/L à la sortie de cette colonne (Figure II.19-a). Après la 12^{ème} semaine, le taux de rétention commence à diminuer pour atteindre 10 % à la 16^{ème} semaine. En outre, la colonne des coquilles d'huitres alimentée par les margines brutes a pu éliminer un pourcentage moyen de polyphénol de 37 %, ce pourcentage atteint son maximum durant la 10^{ème} semaine de traitement avec un pourcentage de l'ordre de 57 % ce qui correspond à une concentration de 0,6 g/L (Figure II.19-d). La colonne d'écorce d'argan alimentée par les margines brutes a pu éliminer un pourcentage moyen de polyphénols de l'ordre de 30 %, ce pourcentage atteint son maximum durant la 9^{ème} et la 10^{ème} semaine de traitement pour un pourcentage de 66 % qui correspond à 0,48 g/L (Figure II.19-g). Pour les trois colonnes, nous avons remarqué qu'elles se comportent de la même manière, et que les pourcentages moyens de rétentions obtenus ne sont pas significativement différents. Les Figures II.19-a-d-g montrent également, qu'après l'atteinte d'un maximum de réduction des polyphénols, le taux d'abattement connaît une diminution et par conséquent, la teneur en polyphénols augmente à la sortie du filtre. Ce comportement pourrait être contribué à la saturation des sites d'adsorption vacants dans le filtre.

La concentration des margines diluées en polyphénols varie entre 0,50 g/L et 0,94 g/L avec une moyenne de 0,77 g/L. La colonne de charbon de bois alimentée par les margines diluées a montré une meilleure efficacité d'élimination des composés phénoliques par rapport aux colonnes alimentées par les margines brutes, avec un taux d'abattement moyen de 63% qui atteint 92,7 % au cours de la 12^{ème} semaine du traitement. Malgré la diminution du taux d'élimination des polyphénols après la 12^{ème} semaine de l'expérience, l'efficacité du système reste toujours performante et dépasse 60% (Figure II.19-b). Des résultats similaires sont obtenus pour la colonne des coquilles d'huitres. Le pourcentage d'abattement des polyphénols atteint une moyenne de 61%, ensuite, il augmente pour atteindre un taux de 96% au cours de la 11^{ème} semaine de traitement avec une concentration de l'ordre de 0,02 g/L (Figure II.19-e). Après la 11^{ème} semaine, le taux de rétention indique une diminution notamment pendant les deux dernières semaines de traitement. La colonne d'écorce d'argan alimentée par les margines diluées est moins efficace par rapport aux colonnes de charbon de bois et des coquilles d'huitres, avec un pourcentage d'abattement moyen de 50 %. Le pourcentage maximal de rétention a été enregistré durant la 14^{ème} semaine (76 %) avec une concentration de l'ordre de 0,16 g/L (Figure II.19-h). Par ailleurs, le taux d'abattement moyen des composés phénoliques de la colonne d'écorce d'argan reste légèrement faible par rapport à celui obtenu dans le cas des colonnes de charbon de bois (63%) et des coquilles d'huitres (61%). Selon ces résultats et en guise de comparaison, les colonnes alimentées par les margines brutes et les colonnes alimentées par les margines diluées montrent bien l'effet positif de la dilution avec les eaux usées dans l'amélioration de l'élimination des composés phénoliques. En effet, les micro-organismes aérobies provenant des eaux usées domestiques pourraient être responsables de la dégradation des composés phénoliques. D'Annibale et al., (2006); Pradhan and Ingle, (2007); Achak et al., (2009a) ont signalé que de nombreux microorganismes, y compris des bactéries et des champignons, sont capables d'utiliser les composés phénoliques des margines comme une source d'énergie. Benamar et al., (2020) ont obtenu un pourcentage de rétention maximale des polyphénols de 53,17% lors de l'utilisation d'un filtre de charbon actif mélangé avec 15% de la chaux. Arafa et al., (2018) ont observé que lors de l'utilisation des margines diluées entre 50% et 90%, le pourcentage de rétention des polyphénols varie entre 91,47% et 98,48%, alors que lorsque ce pourcentage de dilution devient inférieur à 40% l'efficacité de traitement devient inférieure à 71,19% et ne dépasse pas 19% lors de l'utilisation des margines brutes. Herradi et al., (2016) et Allaoui et al., (2020) ont trouvé un pourcentage d'élimination des polyphénols de l'ordre de 93% et 61% respectivement.

La concentration des margines prétraitées avec la chaux varie entre 0,36g/L et 1,16 g/L avec une concentration moyenne de 0,68 g/L. Pour la colonne de charbon de bois alimentée avec des margines prétraitées, l'élimination des composés phénoliques atteint 88% à la première semaine de traitement, puis l'efficacité d'élimination diminue à des taux très faibles (Figure II.19-c). L'élimination importante des polyphénols au cours la première semaine de l'expérience peut être expliquée par la percolation de l'eau utilisée lors de rinçage du massif filtrant. Après cette semaine, le taux d'élimination devient très faible pour atteindre un taux qui ne dépasse pas 10%. Toutefois, la colonne des coquilles d'huitres alimentée par les margines prétraitées par la chaux est plus efficace que la colonne de charbon de bois, avec un taux d'abattement moyen de 40 % et beaucoup moins efficace par rapport aux colonnes des coquilles d'huitres alimentées par les margines brutes et diluées. La Figure II.19-f montre que le taux de rétention maximal de cette colonne a été enregistré durant la 11^{ème} semaine avec un taux de l'ordre de 69 %, ce qui correspond à une concentration de 0,15 g/L. En revanche, la colonne d'écorce d'argan alimentée par les margines prétraitées par la chaux a un taux d'abattement moyen de 31 %. Si on exclut les résultats de la 1^{ère} semaine, on constate que le taux de rétention maximal pour cette colonne a été enregistré durant les 3 dernières semaines de traitement pour des pourcentages qui varient entre 47% et 56%, ce qui correspond à une concentration moyenne de l'ordre de 0,37 g/L en polyphénols à la sortie de cette colonne. En général, les bactéries liées à l'écosystème humain se développent dans des milieux neutres ou légèrement alcalins. Dommergues, (1971) a noté que la dégradation des composés phénoliques par les bactéries peut être accélérée par une légère augmentation du pH et/ou une amélioration de la ventilation. Achak et al., (2019) ont montré que le taux d'élimination des composés phénoliques atteignait 97 % à pH neutre. Dans cette étude, le pH à l'entrée des colonnes alimentées par les margines prétraitées est très basique, ce qui a conduit à l'inhibition de l'activité microbienne dans le lit filtrant, par conséquent une faible élimination de ces composés. D'autre côté, selon les Figures II.19 c-f-i, la colonne de charbon de bois est beaucoup moins efficace que les colonnes des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan. Cela signifie que le caractère basique du pH défavorise l'adsorption des polyphénols dans la colonne de charbon de bois que dans les autres colonnes.

L'efficacité de la colonne alimentée avec les margines diluées par rapport aux colonnes alimentées avec les margines brutes et prétraitées pourrait être attribuée à la plus grande activité des micro-organismes aérobies du sable ou ceux présents dans les eaux usées qui semblent être responsables de la dégradation des composés phénoliques. De nombreux auteurs ont signalé la

capacité des champignons et des bactéries tels que *Panus tigrinus* et *Serratia plymuthica* à réduire la charge polluante des margines, y compris les composés phénoliques (D'Annibale et al., 2006; Pradhan et Ingle, 2007). Les travaux de Zenjari et al., (1999) ont montré l'effet des microorganismes du sol à éliminer 70 % des composés phénoliques. Une étude réalisée par Yaakoubi et al., (2010) a montré que les microorganismes du sol ne sont pas en mesure de dégrader la matière organique et les polyphénols à pH acide. Cependant, après la neutralisation du pH en présence des microorganismes du sol, ils ont observé un taux d'élimination de 65,71 % des polyphénols et de 51,73 % de la DCO, ce qui indique l'importance de la dégradation biologique des polluants par les microorganismes du sol. Ces observations concordent parfaitement avec nos résultats. Les colonnes alimentées par les margines prétraitées qui sont très chargées en sel, ce qui inhibe l'activité microbiologique, sont les moins efficaces en termes d'élimination des polyphénols, suivies par les colonnes alimentées par les margines brutes, suite à leur forte charge en matière organique et leur pH acide à l'état initial. Quant aux colonnes alimentées par les margines diluées sont les colonnes les plus performantes suite à la dilution par les eaux usées qui permet de réduire la teneur des polyphénols et des sels des margines, ainsi que l'enrichissement des eaux domestiques par les microorganismes. En outre, l'augmentation du pH à la neutralité transforme le phénol en phénolates ($C_6H_5O^-$) qui à leur tour se fixent à l'oxyde de fer, les carbonates de calcium et les silicates qui existaient dans les substrats (Yaakoubi et al., 2010).

En effet, le Tableau II. 4 montre la présence du SiO_2 dans le sable et des traces dans l'écorce d'argan, ainsi que la richesse de la pouzzolane en Augite et en Forsterite qui contiennent des oxydes de silice comme le Si_2O_6 et le SiO_4 . En outre, la présence du $CaCO_3$ dans le sable, le charbon de bois et dans les coquilles d'huitres contribue également à la rétention de ces phénolates. De plus, la richesse de la pouzzolane en fer permet de favoriser la rétention de ces composés. Ceci explique également la bonne efficacité de traitement des colonnes de charbon de bois et des coquilles d'huitres par rapport aux colonnes d'écorce d'argan dans le cas des margines brutes et diluées.

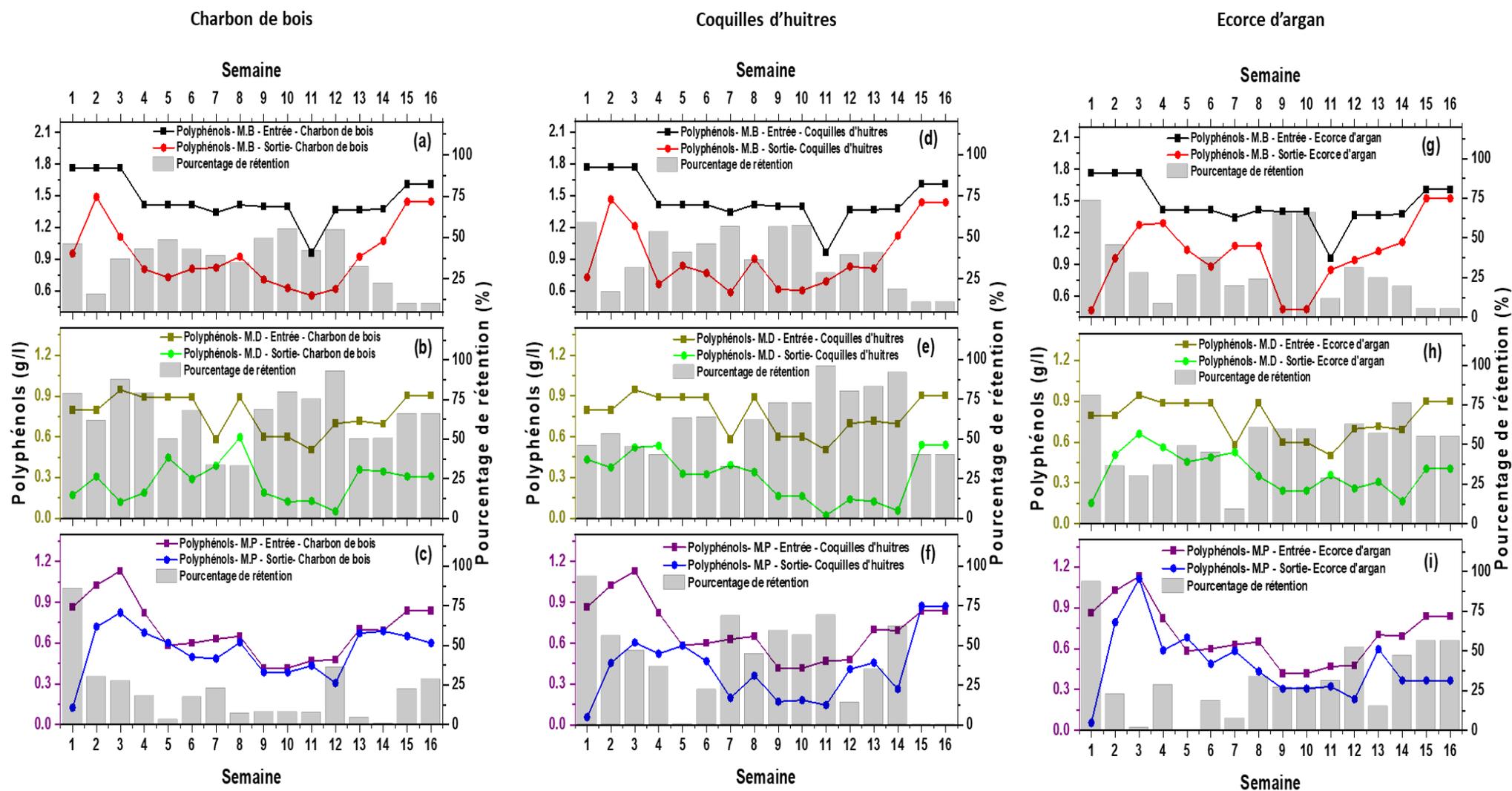


Figure II. 19 : Evolution des polyphénols dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d'huîtres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d'écorce d'argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)

III.4.6 Evolution d'orthophosphate et du phosphore total

III.4.6.1 Evolution d'orthophosphate

La concentration moyenne d'orthophosphate (OP) à l'entrée et à la sortie de la colonne de charbon de bois alimentée par les margines brutes est de 0,34 g/L et 0,17 g/L respectivement (Figure II.20-a). L'efficacité moyenne d'abattement a été déterminée à 51 % au cours de l'expérience, une réduction importante de 71 % a été enregistrée à la 13^{ème} semaine. La concentration moyenne d'orthophosphate (OP) enregistrée à la sortie de la colonne des coquilles d'huitres alimentée par les margines brutes est de 0,17 g/L, avec une efficacité moyenne de cette colonne de 61% qui reste supérieure à celle du charbon de bois, et d'une réduction importante (83 %) enregistrée à la 9^{ème} semaine ce qui correspond à une concentration de 0,05 g/L (Figure II.20-d). Pour la colonne d'écorce d'argan alimentée par des margines brutes, une concentration moyenne de 0,17 g/L d'OP à la sortie de la colonne est obtenue, avec un pourcentage de rétention moyen de 47% qui est relativement faible par rapport aux deux colonnes précédentes. Cependant, le meilleur pourcentage de rétention d'OP (80%) est obtenu à la 9^{ème} semaine comme la montre la Figure II.20-g.

Pour la colonne de charbon de bois alimentée par les margines diluées, la concentration moyenne d'OP à la sortie de la colonne a diminué considérablement par rapport à celle de l'entrée, elle passe de 0,19 g/L à 0,04 g/L (Figure II.20-b). L'efficacité moyenne d'abattement d'OP de cette colonne au cours de l'expérience est de 76%. Pour les colonnes des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan, ce taux devient 72%, et 62% respectivement avec des concentrations moyennes à la sortie des deux colonnes de 0,05 et 0,07 g/L. Contrairement aux colonnes alimentées par les margines brutes, la colonne de charbon de bois alimentée par les margines diluées est plus efficace que la colonne des coquilles d'huitres, alors que la colonne d'écorce d'argan est la moins efficace pour les margines brutes et diluées en termes d'élimination d'OP.

L'analyse de la Figure II.20 a montré que la concentration moyenne d'OP à l'entrée des colonnes alimentées par les margines prétraitées par la chaux varie entre 0,02 g/L et 0,07 g/L avec une moyenne de 0,03 g/L, ce qui est très inférieur par rapport à la concentration des margines brutes et diluées en OP. Les Figures II.20 g-h-i montrent que le traitement des margines prétraitées par infiltration-percolation ne donnent pas des résultats stables, et des pourcentages de rétention moyens faibles de l'ordre de 17%, 17% et 20% pour les colonnes de charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement ont été obtenus.

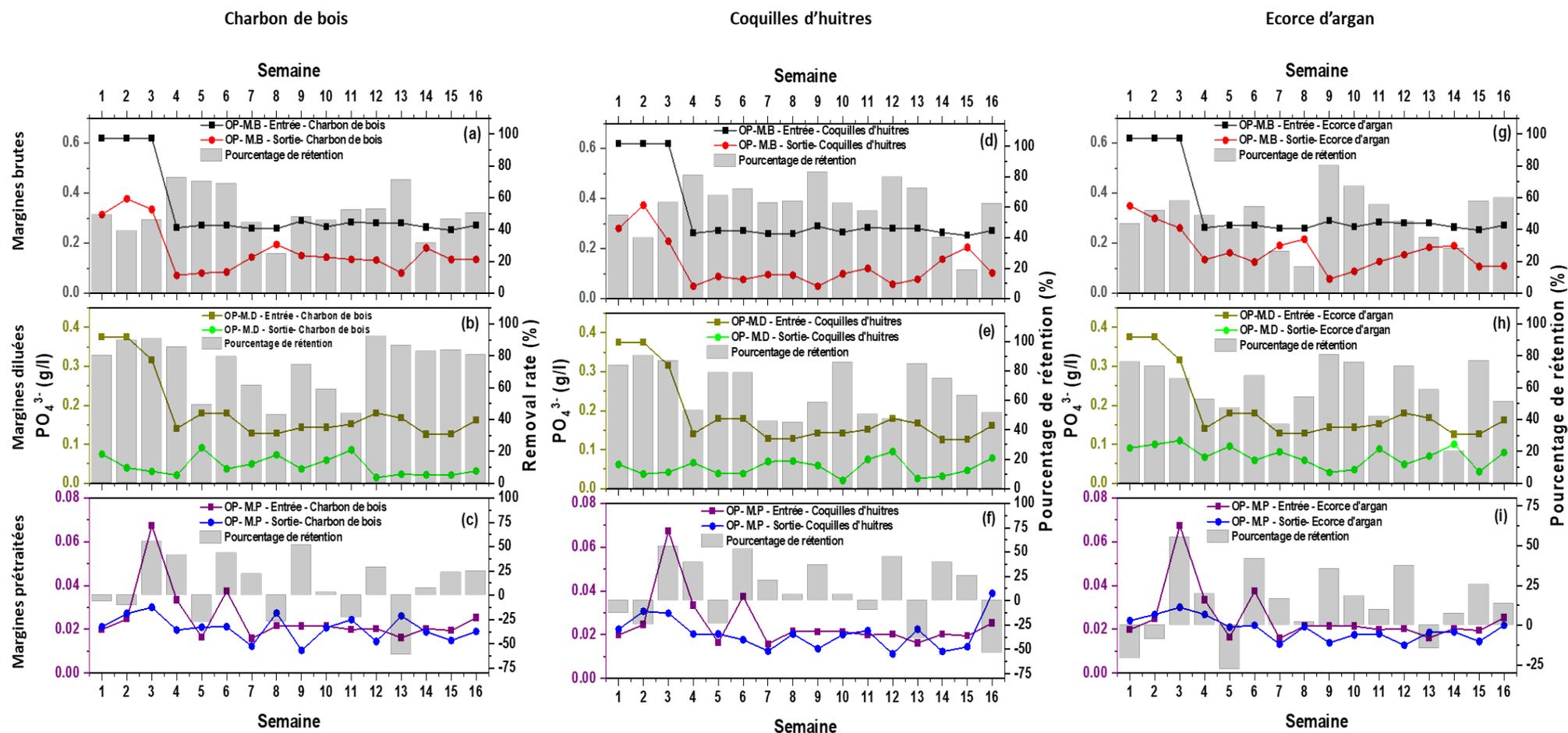


Figure II. 20 : Evolution d'orthophosphate PO_4^{3-} dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d'huîtres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d'écorce d'argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)

III.4.6.2 Evolution du phosphore total (PT)

Selon les résultats de la Figure II.21, le PT se comporte comme l'OP et des résultats similaires ont été obtenus. La concentration des margines brutes en PT allant de 0,21 g/L à 0,91 g/L avec une moyenne de 0,68 g/L (Figure II.21-a). Le pourcentage moyen de rétention de PT des margines brutes par la colonne de charbon de bois atteint son maximum à la 13^{ème} semaine avec un taux d'abattement de l'ordre de 72%. Pour la colonne des coquilles d'huitres, la concentration moyenne du PT enregistrée à la sortie de cette colonne est de 0,25 g/L (Figure II.21-d). L'efficacité moyenne d'abattement est déterminée à 63 %, alors que la réduction maximale est enregistrée durant la 9^{ème} semaine (85%) (Figure II.21-d). En comparant ces résultats par rapport aux colonnes de charbon de bois, on constate que la colonne des coquilles d'huitres est plus efficace en termes d'élimination du phosphore total comme dans le cas de l'orthophosphate. La concentration moyenne de PT à la sortie de la colonne d'écorce d'argane alimentée par les margines brutes passe à 0,32 g/L (Figure II.21-g). L'efficacité moyenne d'abattement obtenue est déterminée à 53 %, alors que la réduction maximale est aussi enregistrée durant la 9^{ème} semaine (82%) (Figure II.21-g). En comparant ces résultats avec ceux des colonnes de coquilles d'huitres et du charbon de bois, on constate que la colonne d'écorce d'argan est moins efficace en termes d'élimination du phosphore total.

La concentration des margines diluées en PT varie entre 0,16 g/L et 0,56 g/L avec une concentration moyenne de 0,37 g/L. le traitement des margines diluées par infiltration-percolation a permis d'obtenir des résultats plus intéressants en termes d'élimination du PT que les colonnes alimentées par les margines brutes. Le pourcentage de rétention du PT dans les colonnes de charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan alimentées par les margines diluées est de l'ordre de 78%, 68% et 63%. Ces colonnes atteignent leur maximum en termes d'efficacité durant la 12^{ème}, 10^{ème} et la 9^{ème} semaine avec un taux de rétention de l'ordre de 95%, 89% et 84% respectivement. En guise de comparaison entre l'efficacité des trois adsorbants pour des colonnes alimentées par des margines diluées, on constate que la colonne de charbon de bois représente la meilleure capacité de traitement suivie par la colonne des coquilles d'huitres et l'écorce. Des résultats similaires ont été obtenus par Achak et al., (2009b) et Arafa et al., (2018).

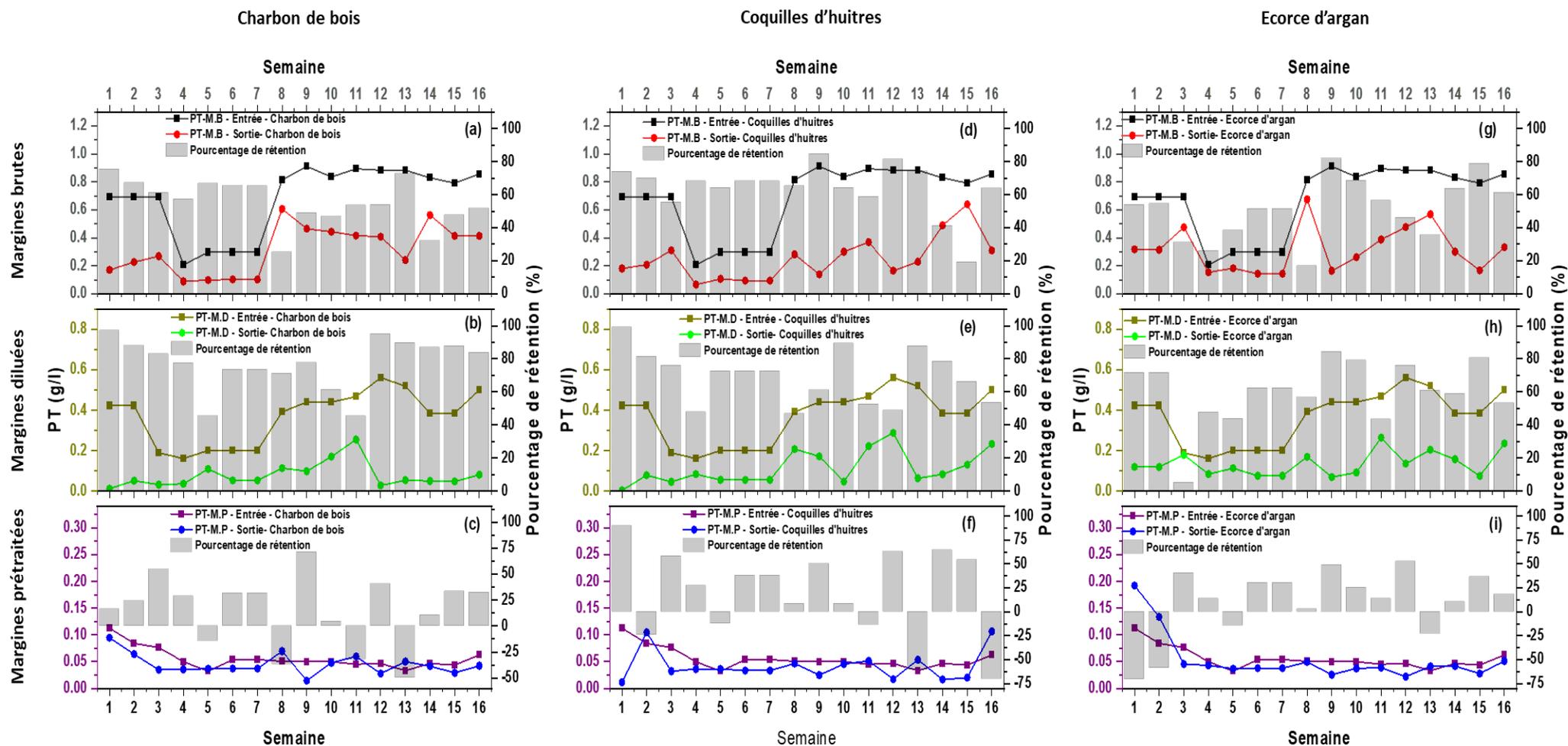


Figure II. 21 : Evolution du phosphore totale (PT) dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d'huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d'écorce d'argan alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)

Similairement aux OP, le prétraitement des margines par la chaux a permis d'éliminer un grand pourcentage du PT des margines, avec une concentration du PT qui varie de 0,02 g/L à 0,11 g/L, et une concentration moyenne de 0,052 g/L. La concentration moyenne du PT à la sortie de la colonne de charbon de bois est de 0,046 g/L avec un pourcentage de rétention moyen de 11,2%. Comme la montre la Figure II.21-c, l'élimination du PT n'est pas stable pendant toute la période d'expérience. Durant les semaines où le pourcentage de rétention enregistré est faible nous avons trouvé que la saturation possible des milieux filtrants et la diminution de la capacité d'adsorption en raison de conditions défavorables dans la colonne sont les raisons principales. De même, pour la colonne des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan où les pourcentages moyens de rétention obtenus sont de l'ordre de 19% et 9% avec une concentration moyenne à la sortie de ces colonnes en PT de 0,042 et 0,047 g/L respectivement (Figure II.21-f-i).

Comme il est mentionné dans la littérature, il existe différents processus et facteurs responsables de l'élimination des OP et PT des margines. Mann et Bavor, (1993) ont signalé que le substrat est le principal facteur de réduction des phosphates à long terme. Dans le même contexte, Bali et Gueddari, (2019) ont noté que l'adsorption du phosphore dans le filtre est limitée par la capacité d'élimination du milieu poreux. Kester et Pytkowicz, (1967) ont estimé que 99,6 % d'OP sont complexés par des cations tels que Mg^{2+} et Ca^{2+} . Grüneberg et Kern, (2001) ont attribué la rétention du phosphore aux phénomènes d'adsorption et de précipitation, tandis que Korkusuz et al., (2005) ont noté que cette réaction dépend essentiellement du contenu du filtre en Ca^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} . Abou Nohra et al., (2004) ont mentionné que dans les conditions acides, l'orthophosphate forme des liaisons covalentes avec les ions Fe^{3+} et Al^{3+} présents dans la pouzzolane (Tableau II. 4). Selon Rakotosaona et al., (2015), la pouzzolane est riche en Fe_2O_3 et Al_2O_3 , ce qui confirme les résultats trouvés dans le Tableau II. 4.

Comme il est montré dans les Figures II.20-c-f-i et les Figures II.21-c-f-i, l'élimination d'OP et du PT n'est pas stable pendant toute la période d'expérience pour les colonnes alimentées par les margines prétraitées par la chaux. Durant les semaines où le pourcentage de rétention enregistré est faible, la saturation possible des milieux filtrants et la diminution de la capacité d'adsorption en raison de conditions défavorables dans la colonne sont les raisons principales de ce comportement. Une autre hypothèse qui peut expliquer l'augmentation de la concentration du phosphore dans le filtrat des margines prétraitées, est que le prétraitement par la chaux enrichit ces margines par le calcium et augmente leur pH (Korkusuz et al., 2005). Ceci peut attribuer à former des liaisons entre les ions de phosphore existant dans le filtre avec

le calcium des margines et les faire relarguer vers le filtrat. Sachant que la concentration des margines prétraitées par la chaux en phosphore est faible, la légère variation de concentration de cet élément dans le milieu devient visible.

Il convient de noter que même si l'efficacité d'élimination des OP et des PT est très faible dans ces colonnes, les valeurs moyennes de concentration des OP et des PT à l'entrée sont de l'ordre de 0,03 ; 0,06 g/L et à la sortie sont de l'ordre de 0,02 ; 0,05 g/L respectivement qui sont plus faibles par rapport à celles obtenues pour les colonnes alimentées par les margines brutes et diluées. Cette différence est due principalement au prétraitement des margines par la chaux ce qui a permis d'avoir une réduction d'OP et du PT de 92 % après la formation de calcite d'hydroxyapatite, surtout à pH basique (8 à 12) (Leila et Achour, 2005) (Eq II. 6).



III.4.7 Evolution de l'azote

III.4.7.1 Elimination de l'azote ammoniacale NH₄-N

L'élimination de NH₄-N peut être attribuée à plusieurs facteurs, tels que (i) la nitrification et la nitrification (Deronzier et al., 2002), (ii) la sédimentation de l'azote organique, (iii) la volatilisation de l'ammoniac et (iv) l'échange de cations pour l'ammonium (Deronzier et al., 2002).

Les résultats expérimentaux de cette étude ont montré que la concentration de NH₄-N à l'entrée des colonnes alimentées par les margines brutes fluctuait entre 5,5 et 18,7 mg/L, avec une valeur moyenne de 10,3 mg/L. La concentration à la sortie de la colonne de charbon de bois alimentée par les margines brutes varie entre 3,4 et 11,9 mg/L, avec une valeur moyenne de 6,37 mg/L (Figure II.22-a), le pourcentage moyen d'élimination est de 38 %. Les colonnes des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan ont un pourcentage moyen d'élimination de 42 %, ce qui est légèrement supérieur à celle du charbon de bois. La concentration moyenne des filtrats à la sortie de ces deux colonnes est de 6,00 mg/L (Figure II.22-d-g).

Dans la Figure II.22-b, la concentration de NH₄-N à l'entrée des colonnes alimentées en margines diluées variait de 3,4 à 11,9 mg/L avec une valeur moyenne de 7,38 mg/L. Le traitement des margines par la colonne de charbon de bois a permis d'avoir un pourcentage de traitement moyen de l'ordre de 50%, avec une concentration en NH₄⁺ qui varie entre 0,85 mg/L et 5,95 mg/L et une valeur moyenne de 3,47 mg/L. La Figure II.22-e montre que la

concentration de $\text{NH}_4\text{-N}$ à la sortie de la colonne des coquilles d'huitres alimentée par les margines diluées varie de 1,7 à 5,95 mg/L avec une valeur moyenne de 3,61 mg/L. Le pourcentage moyen d'élimination est de 49 % et atteint 68 % à la 10^{ème} semaine du traitement. Les résultats de la colonne d'écorce d'argan sont très similaires aux colonnes de charbon de bois et des coquilles d'huitres avec un pourcentage de rétention moyen de 48%, ce qui correspond à une concentration en NH_4^+ à la sortie de cette colonne de 3,66 mg/L.

Comme la montre la Figure II.22-c, les concentrations de $\text{NH}_4\text{-N}$ à l'entrée de la colonne alimentée par les margines prétraitées par la chaux est similaire à celles des margines diluées avec une concentration moyenne de 7,04 mg/L. A la sortie de la colonne de charbon de bois alimentée par les margines prétraitées, la concentration en NH_4^+ variaient de 3,4 à 6,8 mg/L avec une moyenne de 4,78 mg/L. L'efficacité d'élimination moyenne en pourcentage est de 32 % pour cette colonne, 22% pour la colonne des coquilles d'huitres et 34% pour la colonne d'écorce d'argan, ce qui correspond aux concentrations moyennes de 5,47 mg/L et 4,51 mg/L dans les colonnes des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement.

Ces résultats confirment que le traitement des margines diluées permet d'avoir une meilleure efficacité de traitement par rapport aux colonnes alimentées par les margines brutes, alors que les colonnes alimentées par les margines prétraitées sont les moins efficaces. De plus, les adsorbants utilisés ne présentent aucun effet significatif sur la performance de traitement des colonnes.

Comme indiqué dans la littérature, l'élimination de $\text{NH}_4\text{-N}$ pourrait être attribuée au phénomène de volatilisation par transformation de l'ion NH_4 en NH_3 volatile, particulièrement lorsque le pH de l'effluent varie entre 7,8 et 8,4 (Hammer et Knight, 1994). Dans le cas de notre étude, ce mécanisme apparaît probable suite à l'augmentation du pH des margines brutes et diluées au cours de l'expérience. Cependant, le pH très basique des colonnes alimentées par des margines prétraitées inhibe l'effet de ce mécanisme.

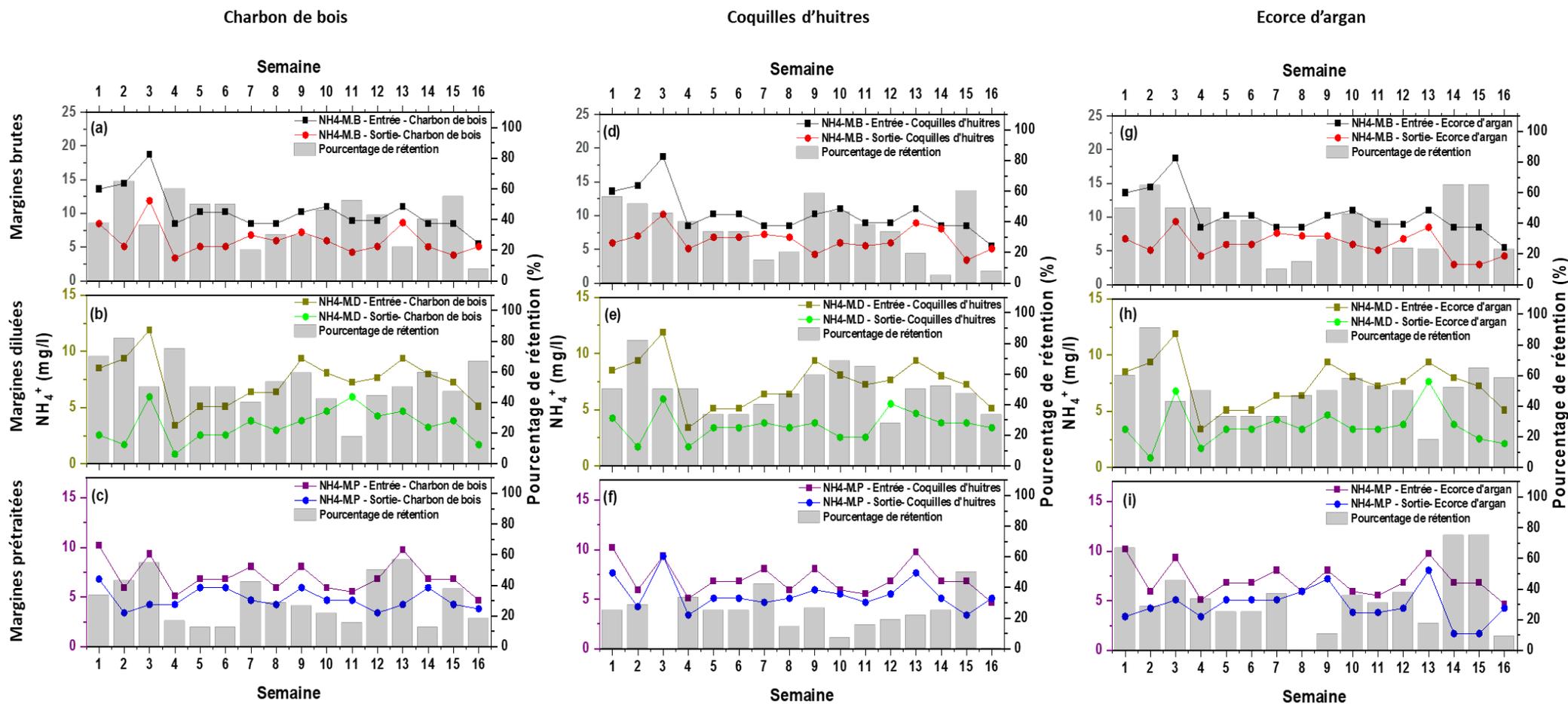


Figure II. 22: Evolution d'azote ammoniacale NH_4^+ dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d'huîtres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d'écorce d'argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)

Selon Ouazzani et al., (1996), l'élimination du NH₄-N pourrait être attribuée au phénomène d'adsorption sur les particules de sable et les particules organiques. Cette observation concorde parfaitement avec les résultats trouvés pour les différentes colonnes étudiées. De plus, le massif filtrant utilisé est composé de pouzzolane qui est dotée d'un pouvoir adsorbant important suite à sa structure poreuse. Le mécanisme de nitrification est l'oxydation biologique de l'ammonium (NH₄⁺) en azote oxydé sous forme de nitrite (NO₂⁻) et de nitrate (NO₃⁻) est également l'un des mécanismes principaux qui permettent d'éliminer l'azote ammoniacal par le système d'infiltration-percolation. Dans la plupart des cas, le NH₄⁺ est rapidement converti en NO₃⁻, qui pourrait s'accumuler dans le lit filtrant à forte concentration. Norton et Ouyang, (2019) ont décrit le processus de nitrification en deux étapes : la première étape se fait par des bactéries oxydantes d'ammoniac, dont le NH₄⁺ est converti en hydroxylamine, puis en NO₂⁻ (Eq II. 7), tandis que la deuxième étape utilise des bactéries oxydantes de nitrite, qui convertit le NO₂⁻ en NO₃⁻ (Eq II. 8). Selon les mêmes auteurs, le pH du substrat est l'un des facteurs les plus importants qui contrôlent la conversion du NH₄⁺ en NO₂⁻ et en NO₃⁻. Les taux d'oxydation de l'ammoniac et du nitrite sont généralement favorisés par le substrat neutre ou légèrement alcalin. Dans cette étude, les filtres utilisés remplissent cette condition de pH (Tableau II. 3).



Sur la base des résultats obtenus, l'élimination de NH₄⁺ pourrait être attribuée à une combinaison des processus mentionnés, qui peuvent conduire à la transformation et à l'élimination des différentes formes d'azote ammoniacal.

III.4.7.2 Élimination de nitrate NO₃⁻

Les concentrations de NO₃⁻ à l'entrée de la colonne de charbon de bois alimentée avec les margines brutes variaient de 0,07 à 0,27 mg/L et de 0,05 à 0,18 mg/L à la sortie, avec une teneur moyenne de 0,13 mg/L et 0,11 mg/L à l'entrée et la sortie de la colonne respectivement, ce qui correspond à un pourcentage de rétention de 14% (Figure II.23-a). Pour les colonnes de coquilles d'huitres et d'écorce d'argan alimentées par les margines brutes, nous avons obtenu des pourcentages de rétention de 14% et 18% avec des concentrations moyennes à la sortie de ces colonnes de 0,101 mg/L et 0,103 mg/L respectivement (Figure II.23-d-g). Pour ces trois colonnes alimentées par les margines brutes, nous avons observé une faible élimination de nitrate au cours de toute l'expérience, ainsi qu'une augmentation de la teneur de NO₃⁻. Le comportement des colonnes des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan concorde avec les

observations enregistrées par Bali et al., (2010); Arafa et al., (2018) qui ont obtenu une augmentation de la concentration des nitrates à la sortie du système après le processus de traitement des eaux usées par infiltration-percolation. La faible diminution de la concentration des nitrates à la sortie de la colonne de charbon de bois pourrait être attribuée aux conditions favorables de dénitrification dans cette colonne. Selon Dubeux et Sollenberger, (2020), les conditions de dénitrification sont réalisées en conditions anaérobies avec la présence de microorganismes dénitrifiants. Toutefois, la faible diminution de l'efficacité d'élimination en pourcentage du nitrate pourrait s'expliquer par la saturation du lit filtrant en NO_3^- au cours du processus de nitrification qui permet de transformer les $\text{NH}_4\text{-N}$ en NO_3^- (Eq II.7 et II.8).

Concernant les colonnes alimentées avec les margines diluées, la concentration de NO_3^- à l'entrée des colonnes variaient de 0,04 à 0,14 mg/L avec une teneur moyenne de 0,07 mg/L. La colonne de charbon de bois a permis d'avoir un filtrat de concentration en nitrates qui varie de 0,02 à 0,09 mg/L à la sortie, et de 0,05 mg/L au moyenne (Figure II.23-b). Le pourcentage moyen d'abattement a atteint 29%. Des résultats très similaires ont été obtenu pour le cas de la colonne des coquilles d'huitres avec un pourcentage de rétention de 28% et une concentration moyenne en nitrate de 0,05 mg/L. Contrairement aux cas des margines brutes, où la colonne d'écorce d'argan était la plus efficace en termes d'élimination du nitrate. La colonne d'écorce d'argan alimentés par les margines diluées est la moins efficace avec un pourcentage de rétention moyen de 7% et une concentration en nitrates à la sortie de 0,06 mg/L. La réduction significative de nitrate dans les colonnes alimentée par les margines diluées, principalement dans les dernières semaines du traitement a montré que les conditions de la dénitrification sont favorables. Ces résultats concordent avec les observations rapportées par Achak et al., (2009b); Bali et al., (2010) et Arafa et al., (2018).

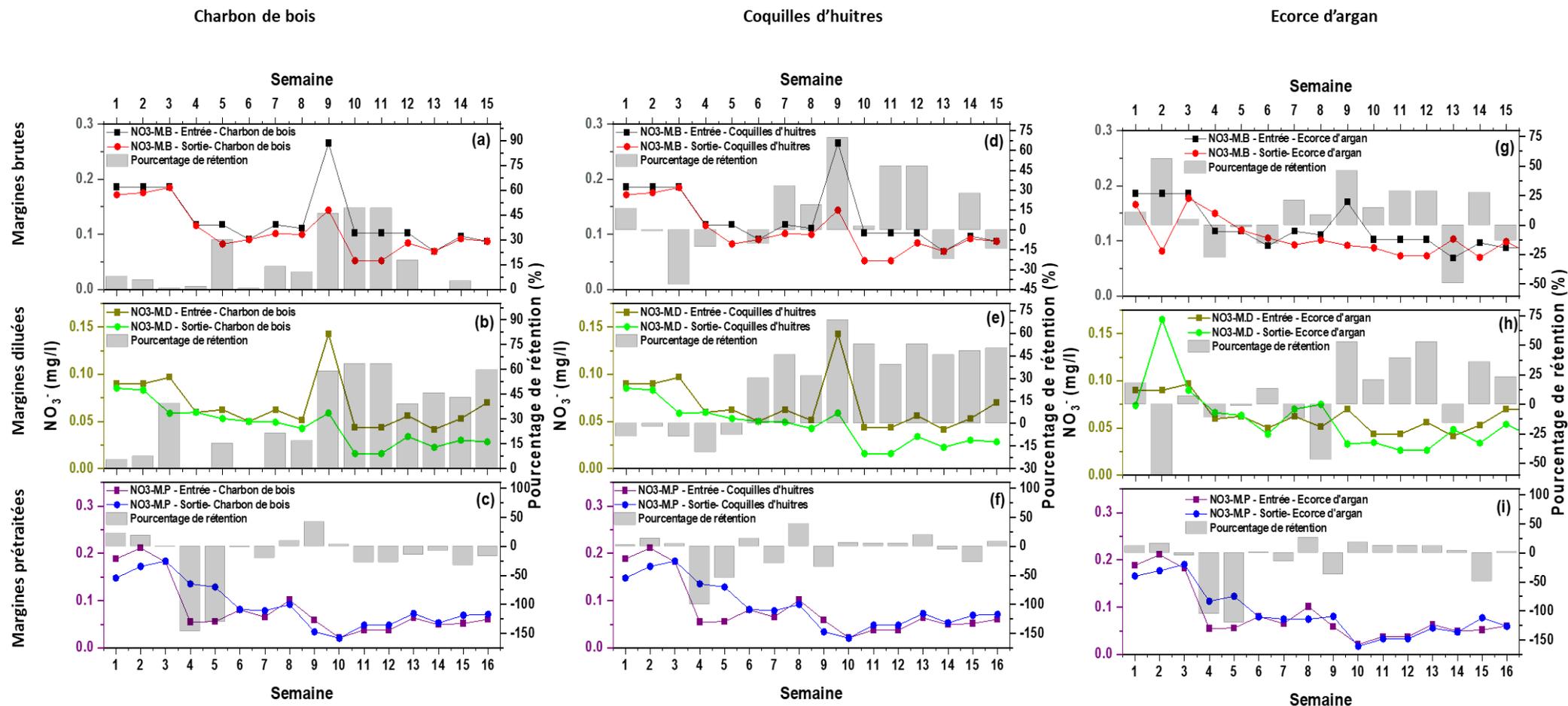


Figure II. 23: Evolution des nitrates NO_3^- dans les colonnes de charbon de bois alimentées avec les margines brutes (M.B) (a), diluées (M.D) (b) et prétraitées (M.P) (c) et dans les colonnes des coquilles d'huitres alimentées avec les margines brutes (d), diluées (e) et prétraitées (f) et les colonnes d'écorce d'argane alimentées avec les margines brutes (g), diluées (h) et prétraitées (i)

Dans le cas de la colonne alimentée avec les margines prétraitées à la chaux, les concentrations de NO_3^- à l'entrée de la colonne variaient de 0,02 à 0,21 mg/L avec une teneur moyenne de 0,09 mg/L (Figure II.23-c). Comme le montre cette figure, la concentration des nitrates à la sortie de la colonne de charbon de bois devient plus importante durant les premières semaines de traitement, ce qui induit à des taux d'abattelements négatifs pour les colonnes de charbon de bois (-8%), des coquilles d'huitres (-2%) et d'écorce d'argan (-6%) (Figure II.23-c-f-i). Ces résultats expliquent bien d'une part, le phénomène de nitrification par la transformation de NH_4^+ en NO_2^- puis en NO_3^- et d'autre part, par l'inefficacité des bactéries dénitrifiantes responsable de la transformation de NO_3^- en N_2 suite au pH basique et la salinité du milieu.

IV. Synthèse générale par analyse en composantes principales (ACP)

Le suivi des différents paramètres physico-chimiques pour toutes les colonnes d'infiltration-percolation qui ont été alimentées par les différents types des margines (brutes, diluées avec les eaux usées et prétraitées par la chaux), nous ont permis d'avoir un grand jeu de données qui nécessite d'être mieux exploité. Le suivi de chaque paramètre physico-chimique séparément pour chaque colonne, a déjà effectué une bonne partie d'exploitation des données.

Afin de mieux visualiser l'effet de chaque colonne ainsi que l'effet du type des margines utilisées sur la performance épuratoire du système d'infiltration-percolation, nous avons fait appel à une méthode d'analyse des données multivariées appelé analyse en composantes principales (ACP).

Dans cette partie on va utiliser un jeu de données constitué de la concentration moyenne de la période de traitement pour toutes les colonnes étudiées et tous les paramètres (Tableau II. 5).

Tableau II.5: Concentration moyenne de tous les paramètres physico-chimiques des margines avant et après traitement par toutes les colonnes

	pH	CE	DCO totale (gO ₂ /L)	DCO dissoute (gO ₂ /L)	Poly-phénols (g/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (g/L)	PT (mg/L)	Turbidité (NTU)
M,B	5,16	12,28	113,52	70,66	1,46	0,13	10,33	0,26	0,68	628,40
M,D	5,30	7,70	50,68	24,56	0,77	0,07	7,09	0,14	0,37	369,80
M,P	11,46	15,19	89,62	46,72	0,68	0,08	7,04	0,02	0,05	312,20
A1	6,39	16,35	69,06	33,53	0,94	0,11	6,38	0,15	0,31	290,80
A2	7,36	9,84	22,36	6,49	0,27	0,05	3,48	0,02	0,08	324,80
A3	6,76	16,45	58,30	23,65	0,54	0,09	4,78	0,02	0,05	295,40
B1	6,56	16,26	71,58	37,93	0,92	0,11	6,00	0,15	0,25	283,40
B2	7,11	10,32	22,67	7,28	0,31	0,05	3,61	0,05	0,11	275,80
B3	7,06	15,70	58,84	23,56	0,41	0,08	5,47	0,02	0,04	328,20
C1	6,41	16,01	74,44	39,06	1,00	0,10	6,00	0,14	0,32	284,20
C2	6,72	10,33	20,94	7,34	0,38	0,06	3,67	0,07	0,14	288,00
C3	7,00	15,66	61,39	28,23	0,47	0,09	4,52	0,02	0,06	367,60

Tableau II.6. Tableau d'abréviation des colonnes

	Colonne charbon de bois	Colonne de coquilles d'huitres	Colonne d'écorce d'argan
Margines brutes (M.B)	A1	B1	C1
Margines diluées (M.D)	A2	B2	C2
Margines prétraitées par la chaux (M.P)	A3	B3	C3

IV.1 Distribution de l'inertie par les valeurs propres (Eigen values)

L'inertie des axes factoriels (CP) indique d'une part, si les variables sont structurées et suggère d'autre part, le nombre judicieux de composantes principales à étudier. En effet, les valeurs propres représentent la proportion de variances ou les informations retenues par les composantes principales.

D'après les résultats de la Figure II.24 et du Tableau II. 7, on constate que les 2 premières composantes principales expliquent 93,44 % de l'inertie totale du jeu de données (leurs valeurs propre > 1), cela signifie que 93,44 % de la variabilité totale du nuage des individus et des variables a été expliqué par les deux premières composantes principales qui représentent le premier plan factoriel. Puisque ces deux composantes représentent le plus grand pourcentage des variables, nous allons employer que le 1^{er} plan factoriel.

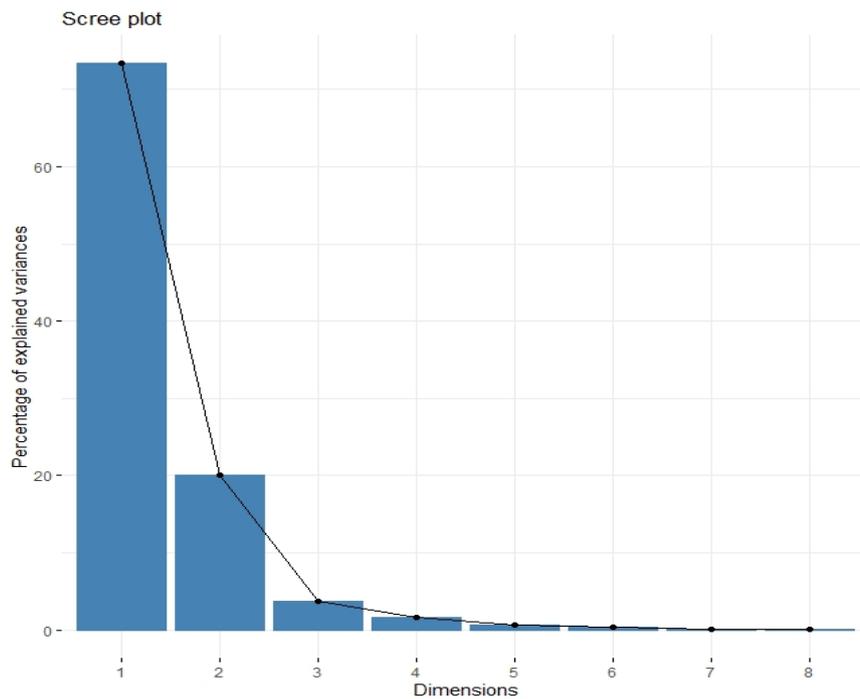


Figure II. 24: Décomposition de l'inertie de chaque composante principale (les valeurs propres).

Tableau II.7: Valeurs propres des différentes composantes principales

	Valeurs propres	Pourcentage des variances (%)	Pourcentage cumulé des variances (%)
CP1	7,33	73,34	73,34
CP2	2,01	20,10	93,44
CP3	0,37	3,70	97,14
CP4	0,16	1,62	98,76
CP5	0,07	0,67	99,43
CP6	0,04	0,39	99,82
CP7	0,01	0,15	99,97
CP8	0,00	0,03	100,00

IV.2 Graphique des variables

➤ Cercle de corrélation

Le graphique des variables permet d'étudier d'une part, les corrélations entre les variables initiales, et les corrélations entre les variables initiales et les CP. On note que les variables qui sont positivement corrélées entre eux forment deux vecteurs d'angle proche de 0° , et de 180° dans le cas où ils sont corrélés négativement. Si cet angle est proche de 90° entre les variables, ça veut dire que ces variables ne sont pas du tout corrélées.

D'après la Figure II.25, on remarque que la plupart des variables sont bien corrélées avec le 1^{er} CP qui représente 73,34 % de la variance totale, sauf la turbidité qui est corrélée avec le 2^{ème} CP qui représente 20,10 % de cette variance. On peut remarquer aussi que la CE, la DCO totale, la DCO dissoute, les NO_3^- et le NH_4^+ sont bien corrélés positivement entre eux, en outre le PO_4^{3-} et le PT étaient corrélés positivement entre eux et corrélés négativement avec le pH. En revanche, la turbidité est presque perpendiculaire avec toutes les variables, ce que signifie qu'elle n'est pas corrélée avec aucune variable.

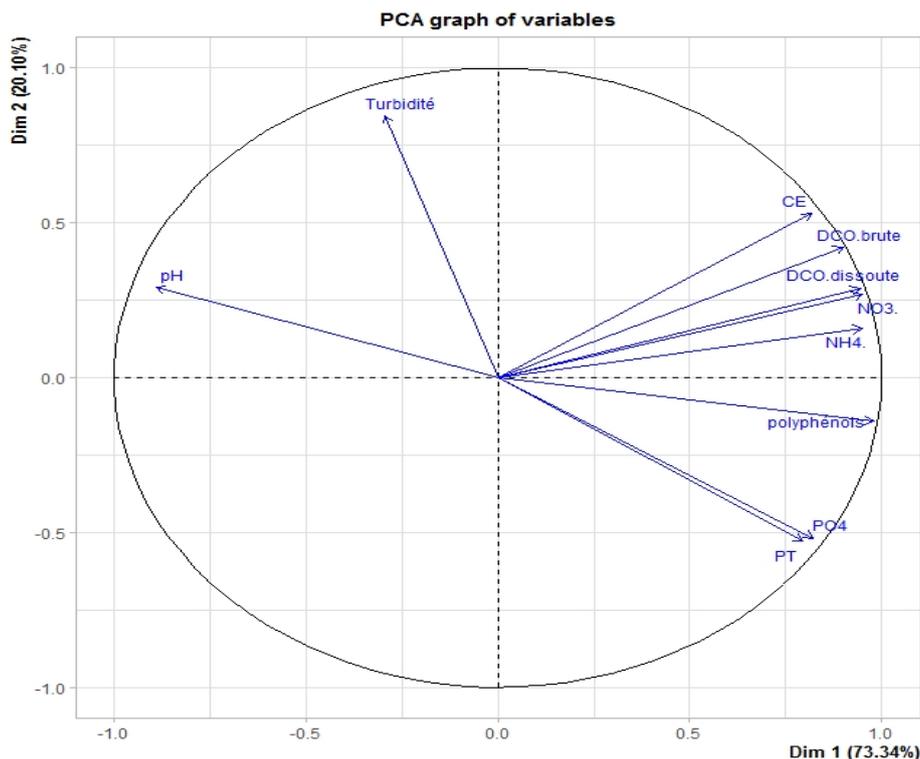


Figure II. 25: Cercle de corrélation des variables selon le premier plan factoriel (CP1 et CP2)

➤ Qualité de représentation

On peut également visualiser les variables en fonction de leurs qualités de représentation (\cos^2) ou leurs contributions aux composantes principales. La distance entre les variables et l'origine représente la qualité de représentation des variables. Les variables qui sont loin de l'origine et restent à l'intérieur du cercle de corrélation sont les variables qui représentent le mieux les CPs.

Un \cos^2 élevé indique une bonne représentation des variables sur les CPs. Dans ce cas, la variable est positionnée à proximité du cercle de corrélation. Au contraire, si la valeur de \cos^2 est faible, les variables qui se trouvent près du centre sont mal représentées par ces CPs.

D’après les Figures II.24, 25 et 26, on remarque que presque toutes les variables sont bien représentées par la première CP en raison de leurs proximités de la circonflexe du cercle, ce qui veut dire que ces variables sont bien expliquées par cette CP, à l’exception de la variable « turbidité » qui est plus représentée par le 2^{ème} CP. En effet, toutes les variables sont représentées par le premier plan factoriel (CP1, CP2).

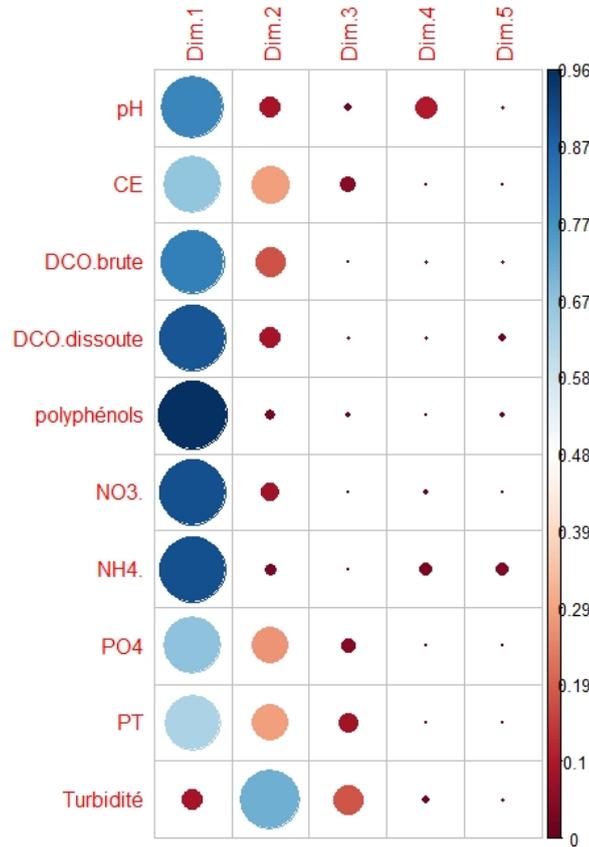


Figure II. 26: Qualité de représentation des variables sur le 5 premières CP

IV.3 Graphique des individus

Comme pour les variables, il est possible d’évaluer la qualité de représentation des individus dans l’espace des variables selon leurs valeurs de \cos^2 , notant que les individus qui ont des caractères similaires peuvent être regroupés dans le graphique des individus.

La Figure II.27 nous permet de distinguer entre 3 groupes d’individus. Le groupe des colonnes alimentées par les margines brutes (A1, B1 et C1), le groupe des colonnes alimentées par les margines diluées (A2, B2 et C2) et le groupe des colonnes alimentées par les margines prétraitées par la chaux (A3, B3 et C3). Cette distribution montre que l’efficacité de traitement

des margines par infiltration-percolation est plus influencé par la nature des margines utilisées que par le substrat utilisé.

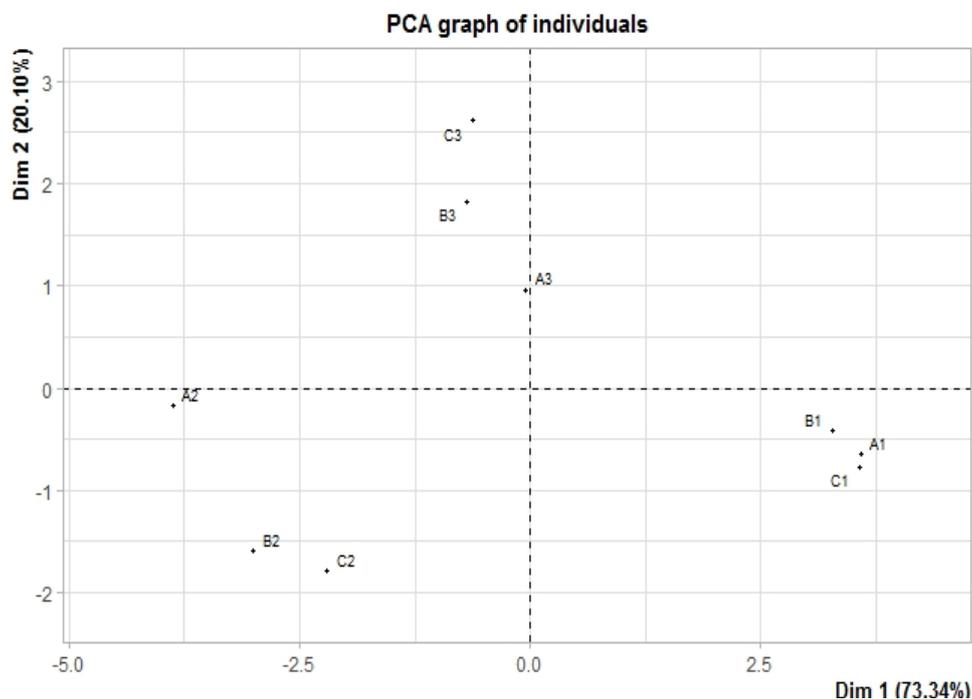


Figure II. 27 : Représentation des individus dans le 1er plan factoriel (CP1(73,34 %), CP2(20,10 %))

IV.4 Biplot

Le Biplot est la représentation des individus et des variables dans le même graphique du plan factoriel dans le but de trouver les relations ou les liens qui existent entre les variables et les individus. Ce graphique peut être interprété comme suit : les individus qui se trouvent du même côté d'une variable donnée se caractérisent par des valeurs plus élevées en cette variable. Toutefois, si les individus et les variables qui se situent des côtés opposés du plan factoriel, cela veut dire que cet ou ces individu(s) ont une faible valeur en cette variable.

La Figure II.28 montre que le groupe des colonnes alimentées par les margines brutes était le groupe qui se situe au côté droit du Biplot, au même endroit où la plupart des variables qui décrit le degré de la pollution des margines se positionnent. Ceci signifie que les filtrats provenant de ces colonnes se caractérisent par la plus grande concentration en matières polluantes et surtout en polyphénols. En outre, on observe que le pH se situe du côté gauche du Biplot. Ce qui signifie que le pH des filtrats des colonnes alimentées par les margines brutes avait le pH le plus faible par rapport aux autres colonnes.

Le groupe des colonnes alimentées par les marges prétraitées par la chaux, se situe au milieu du graphe de Biplot, ce qui signifie que les filtrats de ces colonnes sont moins chargés en matière polluante et se caractérisent par un pH plus élevé que le filtrat des colonnes alimentées par les marges brutes.

En revanche, du côté gauche du Biplot, on trouve le groupe des colonnes alimentées par les marges diluées avec les eaux usées. Ce qui signifie que les filtrats de ces colonnes sont les moins chargés en matière polluante, et ils sont caractérisés par le pH le plus élevé. Ces résultats montrent bien que ces colonnes sont considérées comme des colonnes les plus efficaces en termes d'élimination de la matière polluante et la neutralisation du pH.

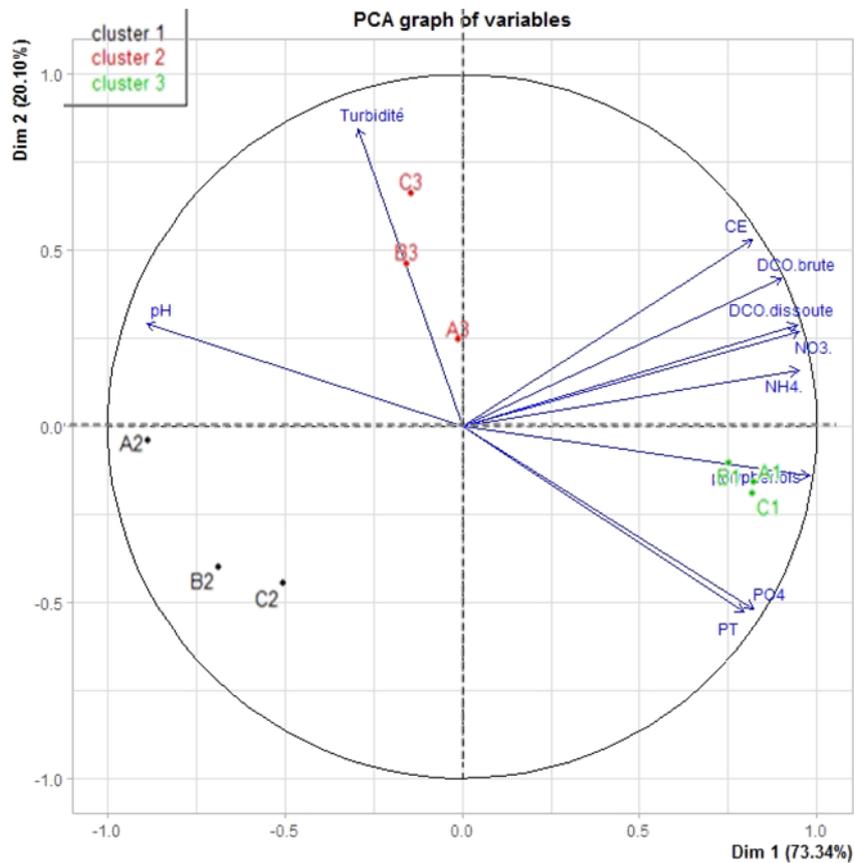


Figure II. 28 : Biplot selon le premier plan factoriel (CP1(73,34 %), CP2(20,10 %))

V. Conclusion

Les résultats de l'ACP montrent d'une manière plus claire et appuient les résultats trouvés dans la partie résultats et discussions. L'étude de l'ACP montre que les colonnes alimentées par les marges diluées sont les colonnes les plus efficaces et performantes en termes

d'abattement de la matière organique et d'augmentation du pH. La teneur des filtrats en matière polluante des margines diluées lors de leur percolation à travers la colonne de charbon de bois est la plus faible teneur pour tous les paramètres avec des pourcentages d'abattement de 93 %, 86%, 60 %, 82 %, 85 %, 49 % et 28 % pour la DCO totale, DCO dissoute, Polyphénol, orthophosphate, phosphore total, NO_3^- et le NH_4^+ respectivement. Des résultats similaires pour la colonne des coquilles d'huitres alimentée par les margines diluées ont été obtenus avec des pourcentages de rétention de 88 %, 81 %, 57 %, 63 %, 58 %, 41 % et 28 % durant les dernières semaines de traitement pour la DCO totale, la DCO dissoute, les polyphénols, l'orthophosphate, le phosphore total, les NO_3^- et le NH_4^+ respectivement. Les résultats d'écorce d'argan sont aussi similaires avec des pourcentages de rétention qui ne sont pas loin des colonnes de charbon de bois et des coquilles d'huitres, avec des pourcentages de rétention de 80 %, 98 %, 62 %, 49 %, 62 %, 19 % et 23 % pour la DCO totale, la DCO dissoute, les polyphénols, l'orthophosphate, le phosphore total, les NO_3^- et le NH_4^+ respectivement.

Ces résultats montrent que la dilution des margines rend le système de traitement par infiltration-percolation plus efficace, non seulement suite au phénomène d'adsorption et de filtration physique, mais également grâce à l'activité biologique qui devient plus importante dans les conditions aérobies comme dans le cas de notre étude, suite à la présence des colonnes d'aération périphérique. De plus, la dilution par des eaux usées domestiques permet d'enrichir davantage le système par des microorganismes capables de dégrader la matière organique des margines, et par conséquent d'améliorer la performance du système d'infiltration-percolation.

La similitude des résultats obtenus entre les 3 colonnes alimentées par les mêmes types des margines montrent que les 3 systèmes performant de la même manière et que les colonnes des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan donnent la même performance que la colonne de charbon de bois. La comparaison de ces résultats avec des résultats d'autres travaux permet de confirmer l'efficacité de notre système par rapport à d'autres systèmes adoptés pour la réduction de la charge polluante par infiltration-percolation, d'autre part, la mixture et le choix du substrat et des adsorbants du massif filtrant étudié permet d'améliorer davantage la performance du système, ainsi que d'éviter le risque de colmatage du filtre.

En revanche, quoique les résultats obtenus par les colonnes alimentées par les margines prétraitées par la chaux présentent un très faible taux d'abattement de la charge polluante, le prétraitement seul par la chaux a permis de réduire considérablement la teneur non seulement de la matière organique, mais également de l'orthophosphate et de phosphore total. Cette

considération explique bien la faible concentration des filtrats des colonnes alimentées par les margines prétraitées par rapport aux colonnes alimentées par les margines brutes.

En guise de conclusion, on peut affirmer que le système d'infiltration-percolation avec les différentes modifications qu'on l'a attribuées donne des résultats satisfaisants, dans le domaine du traitement des margines en particulier. Dans le cadre d'un monde qui s'oriente plus à l'utilisation des méthodes écologiques et durables pour l'industrie en général et dans le domaine de traitement des eaux en particulier. On peut confirmer aussi que le système d'infiltration-percolation peut avoir sa chance dans le marché pour une application industrielle à grande échelle.

VI. Références

- Abou Nohra, J.S., Madramootoo, C.A., Hendershot, W.H., 2004. Modeling phosphorus transport in soil and water, in: 2004 ASAE Annual Meeting. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p. 1.
- Achak, M., Boumya, W., Ouazzani, N., Mandi, L., 2019. Preliminary evaluation of constructed wetlands for nutrients removal from olive mill wastewater (OMW) after passing through a sand filter. *Ecological Engineering* 136, 141–151.
- Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., Mandi, L., 2009. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 166, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.036>
- Achak, M., Ouazzani, N., Mandi, L., 2011. Organic pollutants removal from olive mill wastewater by a combined system of a sand filter and an aquatic plant system. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24, 35–51.
- Achak, Mounia, Ouazzani, N., Mandi, L., 2009a. Treatment of modern olive mill effluent by infiltration-percolation on a sand filter. *Revue Des Sciences De L'Eau* 22, 421–433. <https://doi.org/10.7202/037780ar>
- Achak, Mounia, Ouazzani, N., Mandi, L., 2009b. Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 22, 421–433.
- Achak, M., Ouazzani, N., Yaacoubi, A., Mandi, L., 2008. Modern olive mill effluent characterization and their treatment by coagulation-floculation using lime and aluminium sulphate. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 21, 53–67.
- Ait-hmane, A., Ouazzani, N., Latrach, L., Hejjaj, A., Assabbane, A., Belkouadssi, M., Mandi, L., 2018. Feasibility of olive mill wastewater treatment by multi-soil-layering ecotechnology. *J. Mater. Environ. Sci.* 9, 1223–1233.
- Aggoun, Moufida & Arhab, Rabah & Cornu, Agnes & Portelli, Josiane & Barkat, Malika & Graulet, Benoit. (2016). Olive mill wastewater microconstituents composition according to olive variety and extraction process. *Food Chemistry*. 209. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.034>.
- Aggoun-Arhab, M., 2016. Caractérisation de la composition en microconstituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière. *Memoire doctorat. Option: Biotechnologies Alimentaires. République Algérienne.*
- Aktas, E.S., Imre, S., Ersoy, L., 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research* 35, 2336–2340. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00490-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00490-5)
- Akratos, C. S., Tatoulis, T. I., Tekerlekopoulou A. G., 2020. Biotreatment of Winery Wastewater Using a Hybrid System Combining Biological Trickling Filters and Constructed Wetlands. *Appl. Sci.* 2020, 10, 619.
- Allaoui, S., Naciri Bennani, M., Ziyat, H., Qabaqous, O., Tijani, N., Ittobane, N., 2020. Removing polyphenols contained in olive mill wastewater by membrane based on natural clay and Hydrotalcite Mg-Al. *Moroccan Journal of Chemistry Vol 8, Mor. J. Chem.* 8N°1 (2020) 318-325 Pages. <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/MORJCHEM-V8I1.19171>
- Amaral, C., Lucas, M.S., Coutinho, J., Crespi, A.L., do Rosário Anjos, M., Pais, C., 2008. Microbiological and physicochemical characterization of olive mill wastewaters from a continuous olive mill in Northeastern Portugal. *Bioresource Technology* 99, 7215–7223. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.058>

- APHA, 1992. APHA, 1992. American Public Health Association 1992. Standard Methods for Analysis of Waste and Waste Water. Washington DC.
- Arafa, A.-H., Ouazzani, N., Latrach, L., Hejjaj, A., Assabbane, A., Belkouadssi, M., Mandi, L., 2018. Feasibility of Olive Mill Wastewater treatment by Multi-Soil-Layering Ecotechnology. *Journal of Materials and Environmental Sciences* 9, 1223–1233. <https://doi.org/10.26872/jmes.2017.9.4.134>
- Asses, N., Ayed, L., Marouani, L., Hamdi, M., 2002. Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *Process Biochemistry* 38, 363–365.
- Azzam, M.O.J., 2018. Olive mills wastewater treatment using mixed adsorbents of volcanic tuff, natural clay and charcoal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 2126–2136. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.009>
- Bali, M., 2019. Influence of the aeration of the filter bed on the purification performances of infiltration-percolation process. *rseau* 31, 365–375. <https://doi.org/10.7202/1055594ar>
- Bali, M., Gueddari, M., 2019. Removal of phosphorus from secondary effluents using infiltration-percolation process. *Applied Water Science* 9, 1–8.
- Bali, M., Gueddari, M., Boukchina, R., 2010. Treatment of secondary wastewater effluents by infiltration percolation. *Desalination* 258, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.041>
- Benamar, A., Mahjoubi, F.Z., Barka, N., Kzaiber, F., Boutoial, K., Ali, G.A., Oussama, A., 2020. Olive mill wastewater treatment using infiltration percolation in column followed by aerobic biological treatment. *SN Applied Sciences* 2, 1–12.
- Boller, M. Schwager, A. Eugster, J. Mottier, V., 1993. Dynamic behaviour of intermittent buried filters *Water Sci. Technol.*, 28, 99-107.
- Bori Akadar, A., Bouriou, M., Mohamed, N., Alaoui-Sossé, B., Cavalli, E., 2014. Evaluation of effectiveness of domestic wastewater treatment by infiltration through sand and pozzolana in PVC columns. *International Journal of Environmental Research* 8, 515–522.
- Boukhoubza, F., Ait Boughrous, A., Yacoubi-Khebiza, M., Jail, A., Hassani, L., Loukili Idrissi, L., Nejmeddine, A., 2008. Impact of olive oil wastewater on the physicochemical and biological quality of groundwater in the haouz plain, south of marrakesh (morocco). *Environmental technology* 29, 959–974. <https://doi.org/10.1080/09593330802131669>
- Bouknana, D., Hammouti, B., Salghi, R., Jodeh, S., Zarrouk, A., Warad, I., Aouniti, A., Sbaa, M., 2014. Physicochemical characterization of olive oil mill wastewaters in the eastern region of Morocco. *J. Mater. Environ. Sci* 5, 1039–1058.
- Box, J.D., 1983. Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. *Water research* 17, 511–525.
- Brdjanovic, Damir, Logemann, S., van Loosdrecht, M.C., Hooijmans, C.M., Alaerts, G.J., Heijnen, J.J., 1998. Influence of temperature on biological phosphorus removal: process and molecular ecological studies. *Water Research* 32, 1035–1048.
- Brdjanovic, D., Slamet, A., Van Loosdrecht, M.C.M., Hooijmans, C.M., Alaerts, G.J., Heijnen, J.J., 1998. Impact of excessive aeration on biological phosphorus removal from wastewater. *Water Research* 32, 200–208.
- Cabrera, F., López, R., Martínez-Bordiú, A., Dupuy de Lome, E., Murillo, J.M., 1996. Land treatment of olive oil mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 38, 215–225. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(96\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(96)00054-6)
- Chaari, L., Elloumi, N., Gargouri, K., Bourouina, B., Michichi, T., Kallel, M., 2014. Evolution of several soil properties following amendment with olive mill wastewater. *Desalination and Water Treatment* 52, 2180–2186. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.821030>

- Chen, Y.-C., Pat, H.-W., 2021. Comparing natural red soil and irons for removal of phosphorus from wastewater using the multi-soil-layering system and its economic analysis. *Journal of Environmental Management* 296, 113252. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113252>
- D'Annibale, A., Quarantino, D., Federici, F., Fenice, M., 2006. Effect of agitation and aeration on the reduction of pollutant load of olive mill wastewater by the white-rot fungus *Panus tigrinus*. *Biochemical Engineering Journal* 29, 243–249.
- Deronzier, G., Schétrite, S., Racault, Y., Canler, J.-P., Liénard, A., Héduit, A., Duchène, P., 2002. Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités. Cemagref Editions.
- Dommergues, Y., 1971. Interrelations without symbiotic character between vegetation and soil microflora: the litter effect. *La vie dans les sols: aspects nouveaux, études expérimentales*, Gauthier-Villars, Paris 423–471.
- Dubeux, J.C.B., Sollenberger, L.E., 2020. Nutrient cycling in grazed pastures, in: *Management Strategies for Sustainable Cattle Production in Southern Pastures*. Elsevier, pp. 59–75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814474-9.00004-9>
- El Hadrami, A., Belaqqiz, 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*.
- El Hassani, F.Z., Zinedine, A., Amraoui, M.B., Errachidi, F., Alaoui, S.M., Aissam, H., Merzouki, M., Benlemlih, M., 2009. Characterization of the harmful effect of olive mill wastewater on spearmint. *Journal of hazardous materials* 170, 779–785.
- El Herradi, E.H., El Adlouni, C., Naman, M., Rochdi, I., Aafrane, A., Naman, F., 2018. Effet de margines traitées par infiltration-percolation sur la germination et la croissance de quatre espèces végétales. *rseau* 30, 89–101. <https://doi.org/10.7202/1042920ar>
- El Moussaoui, T., Jaouad, Y., Mandi, L., Marrot, B., Ouazzani, N., 2018. Biomass behaviour in a conventional activated sludge system treating olive mill wastewater. *Environmental technology* 39, 190–202.
- Elabdouni, A., Haboubi, K., Merimi, I., El Youbi, M.S.M., 2020. Olive mill wastewater (OMW) production in the province of Al-Hoceima (Morocco) and their physico-chemical characterization by mill types. *Materials Today: Proceedings* 27, 3145–3150.
- Elayadi, F., Achak, M., Beniich, N., Belaqqiz, M., El Adlouni, C., 2020. Factorial Design for Optimizing and Modeling the Removal of Organic Pollutants from Olive Mill Wastewater Using a Novel Low-Cost Bioadsorbent. *Water Air Soil Pollut* 231, 351. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04695-8>
- Elayadi, F., El Adlouni, C., El Herradi, M.A.E., El Krati, M., Tahiri, S., Naman, M.N.F., 2019. Effects of raw and treated olive mill wastewater (OMW) by coagulation-flocculation, on the germination and the growth of three plant species (wheat, white beans, lettuce). *Moroccan Journal of Chemistry* 7, 7–1.
- Elloumi, A., 2016. Potentiel des traitements enzymatiques de la sciure de bois sur le comportement des composites bois / PEHD.
- García-Gómez, A., 2003. Composting of the solid fraction of olive mill wastewater with olive leaves: organic matter degradation and biological activity. *Bioresource Technology* 86, 59–64. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00106-2)
- Ginos, A., Manios, T., Mantzavinos, D., 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials* 133, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.024>

- Grüneberg, B., Kern, J., 2001. Phosphorus retention capacity of iron-ore and blast furnace slag in subsurface flow constructed wetlands. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 44, 69–75. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0811>
- Gullón, P., Gullón, B., Astray, G., Carpena, M., Fraga-Corral, M., Prieto, M.A., Simal-Gandara, J., 2020. Valorization of by-products from olive oil industry and added-value applications for innovative functional foods. *Food Research International* 137, 109683. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109683>
- Hamester, M.R.R., Balzer, P.S., Becker, D., 2012. Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene. *Mat. Res.* 15, 204–208. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000014>
- Hammer, D.A., Knight, R.L., 1994. Designing Constructed Wetlands for Nitrogen Removal. *Water Science and Technology* 29, 15–27. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0148>
- Herradi, E.E., Boujaber, G., Naman, M., Laamyem, A., Adlouni, C.E., Naman, F., 2016. Treatment of oil mill wastewaters by infiltration-percolation on two types of filters based on soil, sand and fly ash 8.
- Kester, D.R., Pytkowicz, R.M., 1967. Determination of the Apparent Dissociation Constants of Phosphoric Acid in Seawater1. *Limnology and Oceanography* 12, 243–252. <https://doi.org/10.4319/lo.1967.12.2.0243>
- Khoufi, S., Louhichi, A., Sayadi, S., 2015. Optimization of anaerobic co-digestion of olive mill wastewater and liquid poultry manure in batch condition and semi-continuous jet-loop reactor. *Bioresource Technology* 182, 67–74.
- Korkusuz, E., Beklioglu, M., Demirer, G., 2005. Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey. *Ecological Engineering* 24, 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2004.10.002>
- Leila, Y., ACHOUR, S., 2005. Removal of phosphates by physicochemical processes. *Larhyss J.* 4.
- Liang, Y., Zhu, H., Bañuelos, G., Yan, B., Zhou, Q., Yu, X., Cheng, X., 2017. Constructed wetlands for saline wastewater treatment: A review. *Ecological Engineering* 98, 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.005>
- Litaor, M.I., Meir-Dinar, N., Castro, B., Azaizeh, H., Rytwo, G., Levi, N., Levi, M., MarChaim, U., 2015. Treatment of winery wastewater with aerated cells mobile system. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 4, 17–26.
- Luanmanee, S., Attanandana, T., Masunaga, T., Wakatsuki, T., 2001. The efficiency of a multi-soil-layering system on domestic wastewater treatment during the ninth and tenth years of operation. *Ecological Engineering* 18, 185–199.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., 2015. Removal of Emerging Contaminants by Fenton and UV-Driven Advanced Oxidation Processes. *Water Air Soil Pollut.* 226, 273.
- Maeng, S.K., Park, J.W., Noh, J.H., Won, S.-Y., Song, K.G., 2021. Dissolved organic matter characteristics and removal of trace organic contaminants in a multi-soil-layering system. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 105446. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105446>
- Makni, H., 2001. Disinfection of secondary effluents by infiltration percolation. *Water Science And Technology* 43, 175–178.
- Mann, R.A., Bavor, H.J., 1993. Phosphorus Removal in Constructed Wetlands Using Gravel and Industrial Waste Substrata. *Water Science and Technology* 27, 107–113. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0027>
- Masi, F., Bresciani, R., Munz, G., Lubello, C., 2015. Evaporation–condensation of olive mill wastewater: Evaluation of condensate treatability through SBR and constructed

- Wetlands. Ecological Engineering 80, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.11.008>
- Mekki, A., Dhouib, A., Sayadi, S., 2007. Polyphenols dynamics and phytotoxicity in a soil amended by olive mill wastewaters. *Journal of Environmental Management* 84, 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.05.015>
- Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P., 2015. Remediation of a winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes. *Water Res.* 75, 95–108.
- Norton, J., Ouyang, Y., 2019. Controls and Adaptive Management of Nitrification in Agricultural Soils. *Frontiers in Microbiology* 10, 1931. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01931>
- Ntougias, S., Baldrian, P., Ehaliotis, C., Nerud, F., Merhautová, V., Zervakis, G.I., 2015. Olive mill wastewater biodegradation potential of white-rot fungi – Mode of action of fungal culture extracts and effects of ligninolytic enzymes. *Bioresource Technology* 189, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.149>
- Ntougias, S., Bourtzis, K., Tsiamis, G., 2013. The microbiology of olive mill wastes. *BioMed research international* 2013.
- Ouazzani, N., Boussehaj, K., Abbas, Y., 1996. Reuse of wastewater treated by infiltration percolation. *Water Science and Technology, Wastewater Reclamation and Reuse* 33, 401–408. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00443-X](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00443-X)
- Ouzounidou, G., Zervakis, G.I., Gaitis, F., 2010. Raw and microbiologically detoxified olive mill waste and their impact on plant growth. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology* 4, 21–38.
- Pradhan, N., Ingle, A.O., 2007. Mineralization of phenol by a *Serratia plymuthica* strain GC isolated from sludge sample. *International biodeterioration & biodegradation* 60, 103–108.
- Rahib, Y., Elorf, A., Sarh, B., Bonnamy, S., Chaoufi, J., Ezahri, M., 2019. Experimental Analysis on Thermal Characteristics of Argan Nut Shell (ANS) Biomass as a Green Energy Resource. *International Journal of Renewable Energy Research*.
- Rakotosaona, Rijalalaina, Rabarioeliso, L.H., Rakotosaona, Rianasoambolanoro, Ramarosan, J. de D., Andrianary, P., Andrianaivo, L., 2015. Study of the decoloring capacity of pozzolane for wastewater treatment. 3, 13.
- Rodis, P.S., Karathanos, V.T., Mantzavinou, A., 2002. Partitioning of Olive Oil Antioxidants between Oil and Water Phases. *J. Agric. Food Chem.* 50, 596–601. <https://doi.org/10.1021/jf010864j>
- Sato, K., Iwashima, N., Wakatsuki, T., Masunaga, T., 2011. Clarification of water movement properties in a multi-soil-layering system. *Soil Science and Plant Nutrition* 57, 607–618.
- Sbahi, S., Ouazzani, N., Hejjaj, A., Mandi, L., 2021. Nitrogen modeling and performance of Multi-Soil-Layering (MSL) bioreactor treating domestic wastewater in rural community. *Journal of Water Process Engineering* 44, 102389. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102389>
- Schinner, F., Öhlinger, R., Kandeler, E., Margesin, R., 2012. *Methods in soil biology*. Springer Science & Business Media.
- Siéliéchi, J.M., Lartiges, B.S., Ndi, S.K., Kamga, R., Kayem, G.J., 2012. Mobilisation of Heavy Metals from Natural Pozzolan by Humic Acid: Implications for Water and Environment. *International Journal of Environmental Protection* 2, 5.
- Sierra, J., Martí, E., Montserrat, G., Cruañas, R., Garau, M.A., 2001. Characterization and Evolution of a Soil Affected by Olive Oil Mill Wastewater Disposal. *The Science of the total environment* 279, 207–14. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00783-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00783-5)

- Tao and Mancl, 2016. Sand Size Analysis for Onsite Wastewater Treatment System, Determination of Sand Effective Size and Uniformity Coefficient. The Ohio State University
- Yaakoubi, A., Chahlaoui, A., Elyachioui, M., Chaouch, A., 2010. Traitement Des Margines À Ph Neutre Et En Conditions D'aérobic Par La Microflore Du Sol Avant Épandage. undefined.
- Yalcuk, A., Pakdil, N.B., Turan, S.Y., 2010. Performance evaluation on the treatment of olive mill waste water in vertical subsurface flow constructed wetlands. *Desalination* 262, 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.013>
- Yangui, A., Abderrabba, M., 2018. Towards a high yield recovery of polyphenols from olive mill wastewater on activated carbon coated with milk proteins: Experimental design and antioxidant activity. *Food Chemistry* 262, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.091>
- Zenjari, B., Hafidi, M., E. H. drami, I., Bailly, J.R., Nejmeddine, A., 1999. Aerobic treatment of olive mill effluents by soil microorganisms. *Agrochimica* 43, 277–286.
- Zhou, Q., Sun, H., Jia, L., Zhao, L., Wu, W., 2021. Enhanced pollutant removal from rural non-point source wastewater using a two-stage multi-soil-layering system with blended carbon sources: Insights into functional genes, microbial community structure and metabolic function. *Chemosphere* 275, 130007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130007>
- Zolfagharian, P., Arslan, G., Yiğit-Hunçe, S., Soyer, E., 2018. Preparation of Calcium Carbonate Nanoparticles: Adsorption and Desorption Behavior of Organic Matter. *Proceedings* 2, 655. <https://doi.org/10.3390/proceedings2110655>

Chapitre III : Hydrodynamique et transport de polluants dans les milieux poreux adsorbants

I. Introduction

Avec la croissance démographique rapide et l'urbanisation croissante des villes, la consommation d'eau augmente et la production des eaux usées domestiques et industrielles augmente également. Selon Jones et al., (2021) 359,4 milliards de m³ est le volume de production des eaux usées dans le monde par an et 63 % de ce volume (225,6 milliards de m³/an) sont collectés. Seulement 52 % (188,1 milliards de m³/an) sont traités et 48 % sont rejetés dans l'environnement. Diverses techniques relatives aux eaux usées, fondées sur des procédés chimiques (Jorgensen et Weatherley, 2003; Azimi et al., 2017; Elayadi et al., 2019), biologiques (Zenjari et al., 1999; Azbar et al., 2008a, 2008b; El Moussaoui et al., 2018) ou physiques ont été développées pour le traitement des eaux usées. Dans certains cas, le couplage de deux ou plusieurs processus différents ont été employés pour assurer une restauration optimale. L'infiltration-percolation, qui est l'une des techniques existantes utilisée pour le traitement des eaux usées, implique la percolation des effluents à travers un lit filtrant perméable, composé de sable ou d'autres substrats. Il s'agit d'un processus de traitement qui vise à éliminer la matière organique et à oxyder l'azote ammoniacal des eaux usées (Bancolé et al., 2004; Achak et al., 2009). Cette technique est de plus en plus utilisée pour le traitement des effluents liquides en raison de ses faibles besoins en énergie et en entretien, comparativement aux autres techniques traditionnelles (Bali et al., 2010). Le traitement des eaux usées fondé sur cette technique combine des processus physiques, chimiques et biologiques (Bali et al., 2010; Achak et al., 2011; Arafa et al., 2018; Benamar et al., 2020).

De nombreux travaux de recherche ont étudié le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles, en particulier les effluents liquides oléicoles (les margines), en utilisant la technique d'infiltration-percolation. À ce jour, plusieurs chercheurs ont publié des résultats de recherche concluants sur le traitement des eaux urbaines par infiltration-percolation, en utilisant des lits filtrants constitués de sable ou de sols poreux. Peu d'études ont porté sur l'utilisation de nouveaux substrats, composés d'un mélange de sable et d'adsorbants naturels, abondants et moins coûteux. Récemment, certains adsorbants naturels comme le charbon de bois (Azzam, 2018), les coquilles d'huîtres (Luo et al., 2013) et l'écorce d'argan (Mpatani et al., 2021) ont montré leur efficacité pour le traitement des eaux. Pour éviter les phénomènes de colmatage dans les réacteurs/colonnes remplis de ces matériaux poreux, différentes configurations de remplissage commencent à être utilisées : soit un mélange de ces adsorbants avec du sable, soit des systèmes stratifiés multicouches, appelés Multi-Sand-Layering (MSL). Ces derniers ont été présentés dans le chapitre précédent.

Les études disponibles dans la littérature sur la technique d'infiltration-percolation sont généralement limitées à la caractérisation des effluents des eaux usées entrantes et sortantes du lit, sans tenir compte des propriétés physiques du milieu poreux avant et après le traitement, et l'hydrodynamique impliquée dans le transfert des polluants. L'hydrodynamique du milieu poreux est un enjeu scientifique important et une clé pour optimiser cette opération spécifique de traitement des eaux usées, car elle conditionnera les mécanismes impliqués dans le transport, la rétention et la dégradation des polluants des eaux usées (Lamy et al., 2013; Bai et al., 2016, 2018). Les conditions favorables au traitement des eaux usées sont conditionnées par une distribution uniforme de la teneur en eau à l'échelle du réacteur. La structure physique hétérogène des adsorbants solides et leur évolution pendant le traitement des eaux pourraient entraîner une distribution hétérogène de la teneur en eau. Cette hétérogénéité de l'échelle des pores entraîne des variations de la vitesse du fluide, résultant en un écoulement non uniforme (Lamy et al., 2013; Bai et al., 2017; Dussaussoy et al., 2021). Un écoulement non uniforme à l'échelle d'un réacteur pourrait avoir un impact négatif sur le processus de traitement, entraînant une rétention non uniforme de polluants dans le réacteur. Pour cette raison, il est utile de comprendre les mécanismes qui régissent l'écoulement et le transport des polluants à travers ces matériaux poreux hétérogènes complexes pour déterminer l'efficacité de cette technique dans le traitement des eaux usées. Une quantification pertinente du mouvement de l'eau et des cheminements préférentiels à travers ces milieux poreux complexes peut donc être une information importante pour optimiser la performance de la technique d'infiltration-percolation.

À notre connaissance, aucune étude documentaire n'a été trouvée sur le comportement hydrodynamique de ces nouveaux adsorbants naturels et hétérogènes pour le traitement des eaux usées. Cependant, certaines études réalisées sur des milieux poreux hétérogènes et complexes portent sur des déchets solides, dans le cadre des centres de stockage de (décharges). Ces études réalisées sur un mélange très hétérogène de différents matériaux solides ont souligné l'importance de l'écoulement dans le processus de la biodégradation des déchets (Bogner et Spokas, 1993; Christensen et al., 1996; El-Fadel et al., 1996).

Rosqvist et Destouni, (2000) ont mentionné qu'un écoulement non uniforme dans le massif poreux de déchets peut impacter le processus de biodégradation en provoquant une carence en eau dans certaines zones. Certaines études ont mis en évidence l'existence des écoulements préférentiels favorisés dans de tels mélanges hétérogènes, que ce soit à l'échelle du terrain (Blight et al., 1992; Bendz et al., 1997), ou bien à l'échelle de laboratoire (Ugucconi et Zeiss,

1996). Le transport rapide des solutés dans les chemins préférentiels de l'écoulement (macroporosité) est accompagné d'un transport massique diffusif des solutés entre le domaine d'écoulement préférentiel (macroporosité) et le domaine matriciel (microporosité). Le transport dans le domaine matriciel ou dans les micropores a lieu à une vitesse négligeable par rapport à celle dans macropores (Bai et al., 2016). Une approche à deux domaines (Van Genuchten et Wierenga, 1976), connue sous le nom « approche de non équilibre physique » est habituellement utilisée dans les sols hétérogènes ou agrégés pour tenir compte d'une région de transport rapide (région mobile) et d'une région de transport lent (région immobile).

Le transfert des molécules réactives comme les nanoparticules (Prédélys et al., 2017), des surfactants (Adrian et al., 2018; Dussaussoy et al., 2021) et des pesticides (Genuchten et al., 1974; Cheviron et Coquet, 2009; Paradelo et al., 2014) a été largement abordé dans la littérature. En revanche concernant les margines, plusieurs auteurs ont rapporté les performances d'abattement de polluants de ces effluents par infiltration-percolation (Achak et al., 2009, 2011; Benamar et al., 2020; Alaoui et al., 2022), sans s'intéresser aux mécanismes de transfert des margines dans les milieux poreux filtrants. Une seule étude a porté sur le transport des margines dans un milieu poreux (Seferou et al., 2013). Ces auteurs ont étudié le transport vertical de margines dans une colonne de sol en conditions non saturées en eau en utilisant des données d'imagerie géophysique comme substitut pour les mesures de concentration de contaminants afin de suivre le mouvement de l'effluent. Un modèle d'écoulement et de transport de soluté (code d'éléments finis FEFLOW) a été employé pour simuler le transport vertical du contaminant étudié dans des conditions saturées et non saturées. Les résultats ont montré un très bon accord entre les données d'imagerie géophysique et les résultats de la modélisation FEFLOW.

Le transport de contaminants dans un milieu poreux est régi par : (i) la convection qui est le déplacement du soluté par le mouvement général de l'eau, à une vitesse définie par la loi de Darcy ; (ii) la dispersion qui résulte de deux processus : la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique. La diffusion moléculaire est un processus où les constituants ioniques ou moléculaires se déplacent dans la direction de leurs gradients de concentration. Dans ce cas, les constituants sont transportés des régions de concentrations plus élevées vers les régions de concentrations plus faibles. La dispersion mécanique se produit du fait de la variabilité des vitesses du fluide au sein d'un même pore et d'un pore à l'autre en raison de la tortuosité du milieu (Freeze et Cherry, 1979). Le mélange est amélioré essentiellement dans la direction de l'écoulement. Ce processus est appelé dispersion mécanique. Lors du transfert, la matière peut

interagir avec le milieu poreux et il en résulte un processus de sorption qui est l'échange de molécules et d'ions entre la phase solide et la phase liquide. On peut avoir de l'adsorption et/ou de la désorption. L'adsorption est l'attachement des composés à la phase solide entraînant une diminution de leur concentration dans la phase liquide. La désorption est la libération des composés de la phase solide vers la phase liquide (Patil et Chore, 2014). La modélisation de ces mécanismes a fait l'objet de plusieurs études (Chung, 1991; Sardin et al., 1991; Gupta et al., 1999; Bradford et al., 2003a; Sbahi et al., 2021). Prédélys et al., (2017) ont utilisé le modèle Mobile-IMobile (MIM) pour modéliser le transfert des nanoparticules à travers le milieu poreux, et ils ont souligné l'effet de la variation de la vitesse d'écoulement sur l'hydrodynamique et l'efficacité du milieu à retenir les nanoparticules. Bradford et al., (2003) ont modélisé le transfert des colloïdes à travers un milieu poreux hétérogène en conditions saturées. Ces auteurs ont indiqué que l'attachement d'origine physico-chimique des colloïdes sur le milieu granulaire était l'un des mécanismes responsables à leur rétention. De plus, la rétention d'ordre physique résultant du piégeage des nanoparticules entre les grains du milieu poreux est également responsable de la rétention globale à l'échelle de colonne, si le rapport diamètre médian des nanoparticules / diamètre médian des grains est supérieur à 5.10^{-3} (Bradford et al., 2003b).

Le but de ces travaux est de caractériser l'écoulement et le transport des polluants dans les milieux poreux complexes et hétérogènes utilisés durant le traitement des margines par infiltration-percolation. Pour caractériser l'écoulement, des expériences de traçage à l'échelle de laboratoire ont été effectuées sur différents adsorbants naturels dans des conditions saturées d'écoulement. La modélisation descriptive du traceur a permis de quantifier le degré d'uniformité de l'écoulement dans ces milieux poreux. Les adsorbants, avec une taille de grain comprise entre 0,3 et 2,5 mm, ont été introduits en couches successives et/ou mélangés avec du sable pour avoir une distribution homogène du matériau dans les colonnes. Différentes configurations ont été étudiées : i) colonnes remplies de 100% d'adsorbants (charbon de bois, coquilles d'huître et écorces d'argan). Des colonnes témoins de sable, de la sciure de bois et de pouzzolane ont également été étudiées ; ii) colonnes remplies d'un mélange de chaque adsorbant dans les proportions suivantes : 20% d'adsorbant, 10% de sciure de bois et 70% de sable et iii) système de filtres multicouches, constitué des colonnes remplies de couches perméables de pouzzolane alternées avec des couches de mélanges (70 % de sable + 20 % d'adsorbant + 10 % de sciure de bois). Les expériences de traçage et de transfert des margines ont été réalisées pour deux vitesses de Darcy de 0,56 cm/min et de 0,88 cm/min respectivement.

Il est à noter que la vitesse de Darcy (q) représente une densité de flux volumique. Elle a été calculée par le rapport entre le débit volumique d'eau et la surface totale de la section du milieu poreux considéré. Le choix de ces vitesses avait pour but de se rapprocher de débit de l'expérience de l'infiltration-percolation effectuée sur les grandes colonnes. Ce dernier était de l'ordre de 4,05 ml/min. L'élution du traceur de l'eau a été suivie par conductimétrie et simulée à l'aide d'un modèle de transport mobile-immobile (MIM), implémenté dans le code HYDRUS-1D.

Une étude du phénomène du transfert des margines dans les filtres multicouches a été aussi réalisée à l'échelle de colonne de laboratoire. Ainsi, les composés phénoliques contenus dans les margines ont été détectés par un suivi indirect spectrophotométrique. Préalablement, une corrélation entre l'absorbance et la concentration des composés phénoliques a été réalisée dans le but de convertir les mesures d'absorbance en concentration. Le modèle MIM modifié, incluant le coefficient de transfert de masse du milieu aqueux vers la phase solide du milieu poreux a été employé. Il permet d'obtenir les coefficients d'attachement et de détachement permettant d'expliquer les phénomènes de dépôt et de relargage des composés phénoliques respectivement.

II. Matériels et méthodes

Dans cette partie du manuscrit sont décrites les méthodes utilisées pour la caractérisation de l'écoulement au sein des milieux poreux sous différentes conditions et les paramètres de transferts des composés phénoliques des margines dans les différents milieux poreux.

II.1 Préparation des échantillons

Les milieux poreux utilisés sont les mêmes que ceux mentionnés dans le chapitre précédent. Ils ont été préparés de la même manière : broyage et tamisage des adsorbants et du sable afin de récupérer que les particules ayant une granulométrie entre 0,315 mm et 2,5 mm. La pouzzolane a été employée comme un matériau perméable afin de limiter le colmatage du système filtrant, et une granulométrie comprise entre 2,5 mm à 5 mm a été retenue pour les expériences.

II.2 Dispositif expérimental

Pour la détermination des paramètres hydrodynamiques de l'écoulement dans les milieux poreux, des tests de traçage ont été effectués en utilisant des colonnes de 3,3 cm de diamètre et 18 cm de hauteur (Fig. III.1). Ces tests consistent à injecter dans un milieu poreux un composé non réactif (traceur) qui se comporte comme la molécule d'eau (fluide moteur) (Ptak et al.,

2004). Les colonnes utilisées étaient fermées des deux côtés à l'aide des bouchons amovibles perforés. Des filtres Whatman ont été placés en entrée et en sortie de colonne pour éviter l'échappement des particules du milieu poreux. Après le remplissage de la colonne avec les milieux poreux selon la configuration mentionnée dans le Tableau III. 1, celle-ci a été saturée par une solution neutre faiblement ionique de NaCl à 10^{-4} mol/L à l'aide d'une pompe péristaltique (ICC ISM4406 Imlab). La même solution neutre a été utilisée pour le rinçage du milieu poreux, la saturation de la colonne, le maintien d'un écoulement permanent ainsi que pour fournir une résistance ionique faible et constante de la solution. La détermination du débit moyen a été effectuée en mesurant la variation du volume de la solution injectée en fonction du temps. Deux vitesses darcyennes d'injection ont été utilisées (0,56 cm/min et 0,88 cm/min). Le suivi de la concentration du traceur a été effectué par une mesure directe de la conductivité à l'aide d'un conductimètre (Seven Multi, Mettler Toledo). L'acquisition des valeurs de la variation du volume et de la conductivité a été réalisée à l'aide d'un système d'acquisition en temps réel. Les margines ont été injectées en colonne à la même vitesse que celle utilisée pour le traceur. Le suivi des composés phénoliques contenus dans les margines au cours du temps a été réalisé en mesurant la densité optique de l'effluent par un suivi spectrophotométrique. Préalablement, une corrélation entre l'absorbance et la concentration du polluant a été réalisée dans le but de convertir les mesures d'absorbance en concentration.



Figure III. 1: Dispositif expérimental du test de traçage

II.3 Préparation des colonnes

Avant utilisation, les colonnes et les tuyauteries utilisées ont été nettoyés avec l'eau déminéralisée puis séchés à température ambiante. Chaque colonne vide a été pesée, puis remplie avec le milieu poreux utilisé selon la structure visée (Tableau III.1).

Trois configurations de colonnes ont été testées : colonnes de 100% d'adsorbants, colonnes de mélanges (20% d'adsorbant + 10% de sciure de bois + 70% de sable) et colonnes stratifiées (Multi-Sand-layering) en alternant 2 couches de mélanges et 2 couches perméables de pouzzolane (Figure III. 2) et (Tableau III.1).

Après remplissage des colonnes, le milieu poreux introduit a été tassé au moyen d'un équipement (Densitap) pour atteindre la densité maximale et pour obtenir un lit poreux tassé avec une géométrie répétable. Ceci permettra aussi de déterminer la densité apparente sèche ρ (g/mL) du lit poreux, en divisant l'écart entre la masse de la colonne remplie de milieu poreux et la masse de la colonne vide sur le volume occupé (Eq III.1) :

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad \text{Équation III. 1}$$

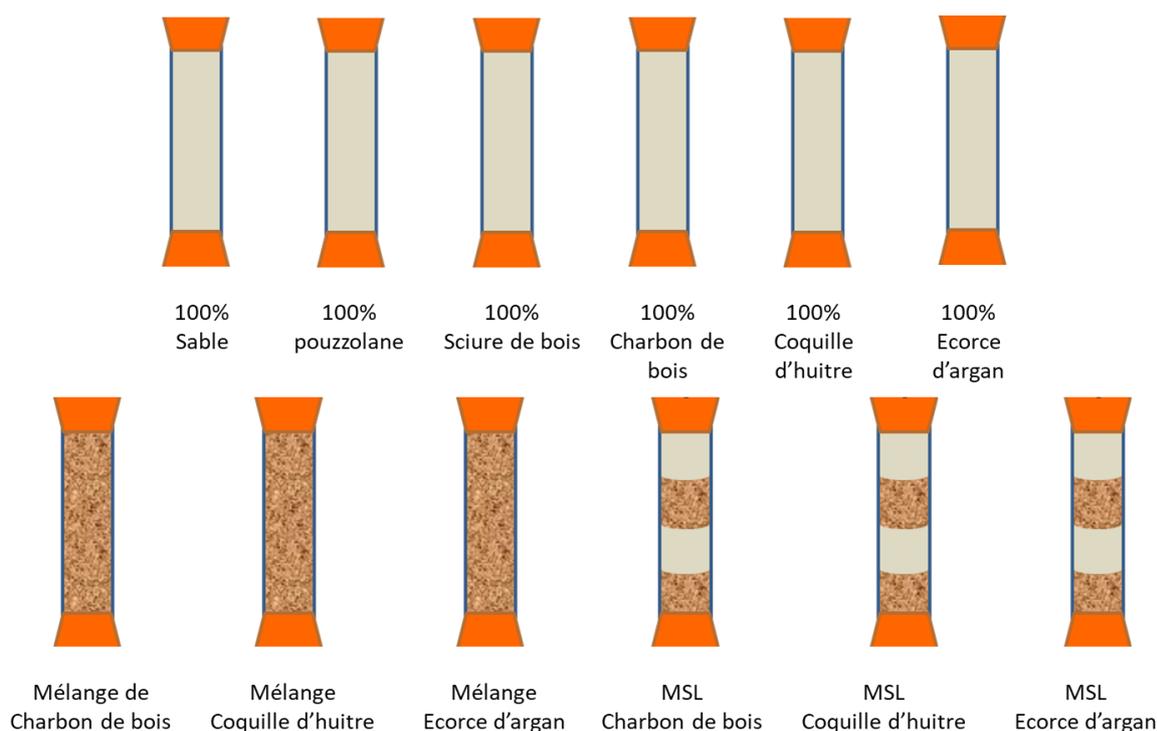


Figure III. 2: Configurations de remplissage de colonnes utilisées durant les expériences d'écoulement et de transport des margines

Tableau III.1 : Composition des colonnes d'élution utilisées

Colonnes témoin	Colonnes de mélange	Colonnes stratifiées (MSL)
100% Sable	-	-
100% Pouzzolane	-	-
100% Sciure de bois	-	-
100% charbon de bois	70% Sable 10% Sciure bois 20% Charbon de bois	MSL charbon de bois (2 couches de mélange de charbon de bois alterné par 2 couches de pouzzolane)
100% Coquilles d'huitres	70% Sable 10% Sciure bois 20% Coquilles d'huitres	MSL coquilles d'huitres (2 couches de mélange des coquilles d'huitres alterné par 2 couches de pouzzolane)
100% Ecorce d'argan	70% Sable 10% Sciure bois 20% Ecorce d'argan	MSL Ecorce d'argan (2 couches de mélange d'écorce d'argan alterné par 2 couches de pouzzolane)

Ensuite on procède à la saturation de la colonne avec la solution neutre de NaCl 10^{-4} mol/L (Fisher Chemicals pureté > 99,9 %) de bas vers le haut de la colonne, à faible débit afin d'assurer l'échappement des poches d'air et d'atteindre la saturation complète. La mesure de la masse de la colonne après saturation permet de déterminer le volume poreux de la colonne, V_0 . Ce dernier est déterminé par la différence entre la masse de la colonne saturée et la masse de la colonne remplie de milieu poreux sec avant saturation (Eq. III.2). Ce volume correspond au volume total des pores occupés par l'eau injectée (V_0).

Après saturation de la colonne en injectant la solution neutre de bas vers le haut, on tourne la colonne, pour que l'alimentation soit de haut vers le bas, et on continue l'injection pour éliminer les impuretés ioniques relarguées par le lit poreux, jusqu'à ce que la conductivité mesurée à la sortie de la colonne devienne stable (Figure III.3).

$$V_0 = m_3 - m_2 \quad \text{Équation III. 2}$$

Avec :

m_1 : masse de la colonne vide

m_2 : masse de la colonne + substrat

m_3 : masse de la colonne + substrat + eau

V : volume de la colonne occupé par le substrat

V_0 : volume poreux occupé par le liquide

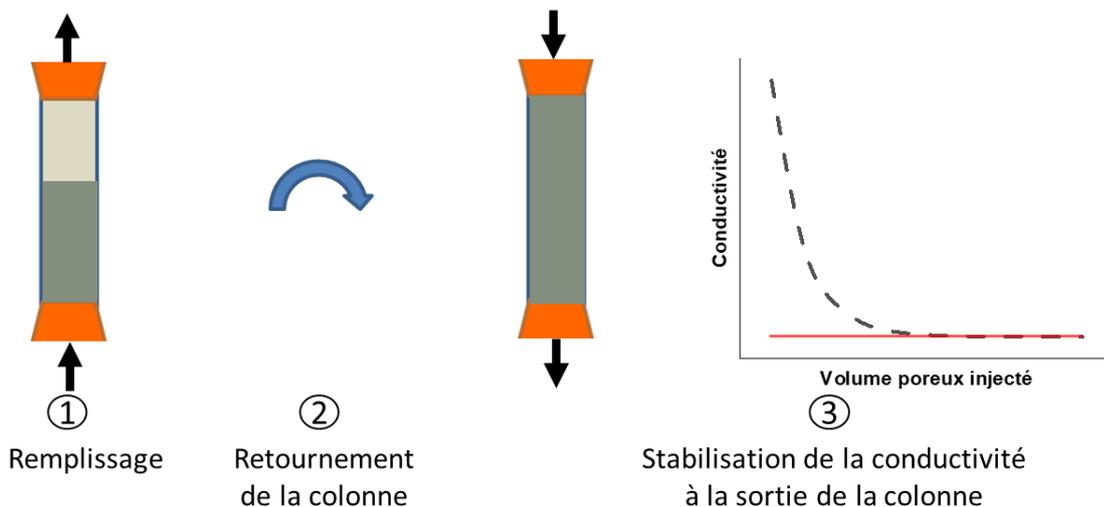


Figure III. 3: Schéma de saturation et conditionnement de chaque colonne

II.4 Percolation du traceur et des composés phénoliques des margines

Après la préparation, la saturation et le conditionnement des colonnes on procède à l'injection du traceur. Une solution de KBr (AnalaR Normapur, VWR BDH Chemicals) de concentration de 0,01 mol/L est injecté dans la colonne à débit constant. Le volume d'injection du traceur correspond à 1/3 du volume poreux de la colonne (V_0). La sortie de la colonne est liée à un conductimètre qui permet de mesurer la conductivité en continu. Cette dernière est ensuite convertie en concentration du traceur en fonction du temps. La colonne est ensuite rincée avec 4 à 5 volumes poreux par la solution neutre jusqu'à ce que la conductivité revienne à sa ligne de base, ce qui indique que la colonne est exemptée de toute trace de KBr (Figure III.3).

Ensuite un volume des margines représentant 1/3 du volume poreux de la colonne a été injecté, et suivi par l'injection de la solution de rinçage avec le même débit. En sortie de la colonne, des échantillons des margines ont été récupérés chaque minute pour les analyser et faire le suivi des composés phénoliques par la méthode de dosage des polyphénols (méthode du Folin) mentionnée dans le chapitre précédent (chapitre 2. II.3.5).

Les résultats obtenus permettront de tracer les courbes d'élution du traceur et des composés phénoliques contenus dans les margines en fonction du temps.

II.5 Analyse des courbes d'élution

Afin de comparer les différents résultats issus des expériences menées à différentes vitesses d'écoulement dans différentes colonnes remplies de milieux adsorbants de structures différentes, les courbes d'élution sont exprimées en données adimensionnelles. Par conséquent, la concentration C du traceur ou des polyphénols en sortie de colonne a été divisée par la concentration initiale injectée C_0 , et le volume élué V de la solution du traceur ou des polyphénols a été divisé par le volume poreux du milieu V_0 (Figure III. 4).

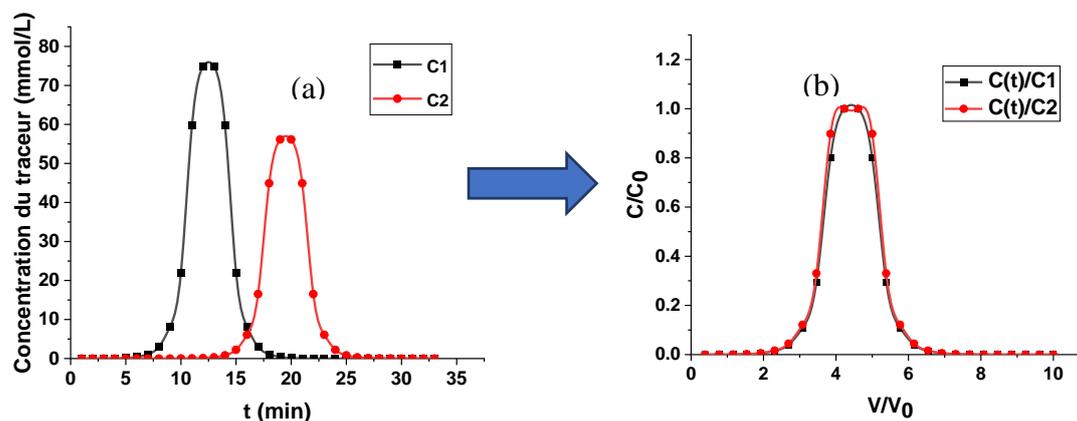


Figure III. 4 : Exemple des courbes d'élution dimensionnés (a) et courbes d'élution adimensionnées (b)

Les courbes d'élution obtenues ont été analysées par la méthode des moments, où le moment d'ordre N est défini par l'expression suivante :

$$\mu_N = \int_0^{+\infty} \frac{C(t)}{C_0} \cdot t^N \cdot dt \quad \text{Équation III. 3}$$

Le calcul du bilan de masse (BM) et du facteur de retard R, définis ci-dessous, est obtenu en calculant les moments d'ordre 0 (μ_0) et d'ordre 1 (μ_1) selon les équations III.4 et III.5 respectivement :

$$\mu_0 = \int_0^{+\infty} \frac{C(t)}{C_0} dt \quad \text{Équation III. 4}$$

$$\mu_1 = \int_0^{+\infty} t \frac{C(t)}{C_0} dt \quad \text{Équation III. 5}$$

Avec :

μ_0 : moment d'ordre zéro [min]

μ_1 : moment d'ordre un [min²]

C(t) : concentration en traceur ou en polyphénols en sortie de colonne [mol/L] ou [g/L]

C₀ : concentration initiale en traceur et en polyphénols [mol/L] ou [g/L]

Le moment d'ordre 0 (μ_0) représente l'aire sous les courbes d'élution et permet de calculer la quantité de soluté récupérée à la sortie de la colonne (Sardin et al., 1999; Houzelot, 2013). La division du moment d'ordre 0 sur le temps d'injection de la molécule d'intérêt permet de calculer le bilan de matière, BM (Eq. III.6). Si le BM = 1 (ou BM=100%), cela signifie que le soluté est conservatif et tout le traceur a été restitué de la colonne. Si le BM est différent de 1, cela signifie que le soluté a subi une réaction irréversible avec le milieu poreux. Si le BM < 1 on parle de rétention et si le BM > 1 on parle de relargage de solutés (Sardin et al., 1991; Lamy et al., 2013) :

$$BM = \frac{\mu_0}{\delta t} \quad \text{Équation III. 6}$$

Avec

δt : temps d'injection du traceur ou du polyphénol [min]

Le facteur de retard R est un paramètre qui exprime le retard que subit un soluté par rapport au transfert d'une molécule d'eau. Ce facteur est défini comme le rapport entre le temps de séjour du traceur ou la molécule d'intérêt (t_s) par rapport à temps de séjour théorique de la molécule d'eau (τ_s) (Eq III.10). Le facteur de retard $R = 1$ signifie que la molécule d'intérêt sort au même temps que la molécule d'eau. Si $R > 1$, ceci indique que le soluté se déplace plus lentement que l'eau, révélateur de probables interactions avec le milieu. Par ailleurs, des valeurs de $R < 1$ sont généralement signe de présence de chemins préférentiels dans le milieu (Lamy et al., 2013).

Le temps de séjour moyen du soluté (t_s) dans la colonne est déterminé comme suit (Eq. III.7) :

$$t_s = \frac{\mu_1}{\mu_0} - \frac{\delta t}{2} \quad \text{Équation III. 7}$$

Le temps de séjour théorique (τ_s) peut être déterminé comme suit (Eq. III.8) :

$$\tau_s = \frac{Lc \theta}{q} \quad \text{Équation III. 8}$$

$$q = \frac{Q}{A_s} \quad \text{Équation III. 9}$$

Avec :

t_s : temps de séjour de la molécule d'intérêt [min]

τ_s : temps de séjour théorique de l'eau [min]

Lc : longueur de la colonne [cm]

θ : teneur en eau de la colonne [-]

q : vitesse darcienne [$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$]

Q : débit de liquide dans la colonne [$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$]

A_s : section de colonne [cm^2]

Donc :

$$R = \frac{t_s}{\tau_s} = \frac{\frac{\mu_1}{\mu_0} - \frac{\delta t}{2}}{\frac{Lc * \theta}{q}} \quad \text{Équation III. 10}$$

II.6 Modélisation du transfert de solutés non réactifs et détermination des paramètres hydrodispersifs

Dans ce travail, l'écoulement du traceur et le transfert des polyphénols dans les milieux poreux utilisés ont été modélisés en se basant sur les résultats expérimentaux, en faisant appel au modèle mathématique MIM (Mobile/Immobile) pour déterminer les paramètres hydrodispersifs du transfert. Ce modèle se base sur une hypothèse de l'existence de deux régions dans le milieu poreux : une région de l'eau mobile, qui correspond à la teneur en eau mobile θ_m où les solutés sont transportés par convection et dispersion, et une région de l'eau immobile θ_{im} où les solutés diffusent sont transportés entre zones mobiles et immobiles par diffusion (Lamy et al., 2009; Bai et al., 2017). La teneur en eau totale du milieu θ est définie comme la somme de teneur en eau mobile et immobile : $\theta = \theta_m + \theta_{im}$. Elle est concrètement estimée en divisant le volume poreux (V_0) de la colonne [cm^3] (équivalent au volume d'eau de la colonne saturée) par le volume total (V_{tot}) de la colonne [cm^3] : $\theta = V_0 / V_{tot}$

Dans ces conditions, le transfert non réactif du traceur est régi par le système d'équations suivants (Van Genuchten et Wierenga, 1976) (Eq. III.11, Eq. III.12) :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad \text{Équation III. 11}$$

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad \text{Équation III. 12}$$

Avec :

θ_m : teneur en eau mobile [-]

θ_{im} : teneur en eau immobile [-]

C_m : concentration dans la fraction d'eau mobile [mol/L]

C_{im} : concentration dans la fraction d'eau immobile [mol/L]

q : vitesse moyenne de Darcy [cm/min]

D_m : coefficient de dispersion dans la fraction mobile [cm^2/min]

α : coefficient d'échange de solutés entre zone mobile et immobile [1/min]

t : temps [min]

z : distance [cm]

La modélisation a été réalisée avec le logiciel Hydrus-1D qui permet de simuler l'écoulement ainsi que le transport et les interactions d'un soluté en milieu poreux saturé, en ajustant les paramètres du modèle appliqué aux données expérimentales. Ceci permet de déterminer la teneur en eau dans la région immobile (θ_{im}), la dispersivité du soluté (λ) et le coefficient de transfert de matières du soluté entre les deux régions (α).

La dispersivité (λ) est considérée comme une caractéristique intrinsèque du milieu poreux et peut-être déterminée par l'équation suivante (Eq. III. 13)

$$\lambda = \frac{\theta_m D_m}{q} \quad \text{Équation III. 13}$$

Les données d'entrées du modèle sont : la longueur du lit poreux, la masse volumique du milieu poreux, la teneur en eau du milieu, la vitesse d'écoulement et le temps d'injection de la solution du traceur ou des margines. Ensuite, on choisit le modèle de transport adéquat (modèle MIM à double porosité (non équilibre physique)) pour le cas du traceur non réactif, alors que pour le cas de transfert des margines le modèle MIM modifié (non équilibre chimique) a été retenu. On introduit également les conditions initiales estimées du modèle (dispersivité, teneur en eau immobile et coefficient d'échange de soluté), et finalement on insère les résultats expérimentaux obtenus ($C/C_0 = f(t)$) et on exécute la simulation.

La détermination de la teneur en eau immobile (θ_{im}) permet de calculer le pourcentage de régions d'eau immobiles dans lesquelles le transport est régi par diffusion, appelé fraction d'eau immobile (f_{im}). Celle-ci est définie comme le rapport entre la teneur en eau dans la région immobile (θ_{im}) et la teneur en eau totale dans la colonne (θ) (Eq. III.14). La fraction d'eau mobile (f_m) est le rapport entre la teneur en eau de la région mobile (θ_m) et la teneur en eau totale dans la colonne (θ) (Eq. III.15).

$$f_{im} = \frac{\theta_{im}}{\theta} \quad \text{Équation III. 14}$$

$$f_m = \frac{\theta_m}{\theta} = \frac{\theta - \theta_{im}}{\theta} \quad \text{Équation III. 15}$$

Des valeurs de fraction d'eau mobile proche de 1 ou de 100% sont indicateurs d'un écoulement homogène ou uniforme au sein du milieu. Quand les valeurs de fraction d'eau immobile deviennent non négligeables, cela signifie que l'écoulement est régionalisé.

II.7 Transfert de polluants : mécanismes de transport et de dépôt des margines

Pour simuler le transfert des composés phénoliques existant dans les margines, nous avons utilisé un modèle de non équilibre chimique (Eq. III. 16) :

$$\frac{\partial \theta C_{sol}}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_m D \frac{\partial C_{sol}}{\partial x} \right) - \frac{\partial q C_{sol}}{\partial x} \quad \text{Équation III. 16}$$

avec :

θ : teneur en eau totale [-]

C_{sol} : concentration totale en polyphénol en solution [g/L]

q : vitesse de Darcy [m/s]

S : concentration des polyphénols déposés sur le solide en fonction du temps t [qté de soluté/g milieu poreux]

D : coefficient de dispersion [m²/s]

θ_m : teneur en eau mobile [-]

La caractérisation du transfert des polyphénols peut ainsi être estimée par la quantification des paramètres de transport et de dépôt. Les paramètres de transport estimés par le calage du modèle aux données expérimentales concernant la teneur en eau dans la région immobile (θ_{im}) et la dispersivité des polyphénols dans le milieu (λ). Les paramètres de dépôt sont les coefficients d'attachement physico-chimique (k_{att}), les coefficients de relargage (k_d) des polyphénols dans les différents milieux poreux ainsi que la concentration maximale en polyphénols sur le matrice solide (s_{max}). Dans ce modèle le transfert de matière dans la phase solide est décrit par l'équation ci-dessous (Eq. III. 17 et 18) :

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} = \theta_m \Psi_t k_{att} C - k_d S \quad \text{Équation III. 17}$$

avec :

Ψ_t : coefficient de dépôt dépendant du temps [-]

k_{att} : coefficient d'attachement physico-chimique [min⁻¹]

k_d : coefficient de relargage [min⁻¹]

Afin de simuler le coefficient de dépôt une équation de type Langmuir peut être utilisée.

$$\Psi_t = 1 - \frac{S}{S_{max}} \quad \text{Équation III. 18}$$

Avec :

S_{max} : Concentration maximale des polyphénols sur le solide [qté de soluté/g milieu poreux].

III. Résultats et discussion

III.1 Caractérisation de l'écoulement dans les milieux poreux

Le transport du traceur, des composés phénoliques ou d'autres molécules (colloïdes, nanoparticules, tensioactif, bactérie ...) dans un milieu poreux est conditionné par plusieurs paramètres comme la vitesse d'écoulement, la granulométrie, la porosité et la distribution de taille des pores du milieu poreux. Dans ce chapitre, nous allons caractériser l'écoulement au sein des différents milieux poreux (sable, pouzzolane, sciure de bois, charbon de bois, coquilles d'huitres et écorce d'argan) utilisés seuls (100% de remplissage) ou employés dans les configurations telles que mélange de sable et d'adsorbants et systèmes stratifiés. Ces expériences ont été réalisées à deux vitesses d'écoulement de 0,56 cm/min et de 0,88 cm/min.

Les expériences de traçage à l'échelle des colonnes de laboratoire ont été réalisées en conditions saturées. Une solution de KBr à 10^{-2} mol/L à un volume de $1/3V_0$ a été utilisé comme traceur, car il a montré ses propriétés conservatives lors de ses applications sur le sable (Costa et al., 2007; Lamy et al., 2013). La solution du traceur est suivie par l'injection d'une solution neutre ($\text{NaCl } 10^{-4}$ mol/L) jusqu'à l'obtention de la conductivité initiale en sortie de la colonne. La comparaison entre les différentes expériences se fait par comparaison des courbes d'élution adimensionnelles de $C/C_0=f(V/V_0)$ et des paramètres obtenus par simulation.

III.1.1 Caractéristiques physiques des colonnes des matrices poreuses constituées de 100% milieu poreux (colonnes témoins)

Les conditions expérimentales des colonnes qui contiennent les milieux poreux à 100% ont été résumées dans le Tableau III. 2. Pour rappel, la densité du lit poreux a été déterminée par le calcul du rapport entre la masse du solide et le volume total de la colonne. La porosité du milieu ainsi que le volume poreux ont été déterminés par pesée de la colonne contenant le milieu poreux avant et après saturation en eau. La vitesse de Darcy (q) a été calculée par le rapport entre le débit volumique d'eau et la surface totale de la section du milieu poreux considéré. Toutes les expériences ont été réalisées au moins deux fois.

Tableau III.2: Résumé des caractéristiques physiques moyennes pour chaque milieu poreux

Milieux poreux	Porosité (%)	Densité apparente (g/cm ³)	Densité réelle (g/cm ³)	d ₅₀ (µm)	Span (d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	Vitesse de Darcy (cm/min)
Sable	49,73 ± 0,01	1,56 ± 0,02	2,61	508	1,06	0,57/0,88
Sciures de bois	94,57 ± 0,84	0,17 ± 0,01	1,36	853	1,80	0,54/0,88
Pouzzolane	62,65 ± 0,02	0,85 ± 0,01	2,37	-	-	0,59/0,88
Charbon de bois	51,75 ± 0,50	0,36 ± 0,01	0,81	980	2,02	0,56/0,88
Coquilles d'huitres	54,06 ± 0,35	1,13 ± 0,03	2,54	700	1,54	0,58/0,87
Ecorce d'argan	43,26 ± 0,01	0,74 ± 0,01	1,30	724	1,36	0,55/0,84

La caractérisation physique des milieux poreux a montré que le sable est caractérisé par une porosité de 49% et une densité de 1,56 g/cm³. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus par Dussaussoy et al., (2021) pour le sable de Compiègne ayant une porosité de 45% et une densité 1,51 g/cm³. Les Figures III.5 et III.6 montrent que ce sable se caractérise par une distribution uniforme et unimodale de taille des grains et des pores. Le diamètre médian des grains de sable atteint d₅₀=508 µm avec un Span de 1,06. Il est à noter que le Span représente le degré d'uniformité de distribution de tailles des grains et permet de renseigner sur la dispersion des tailles autour du diamètre médian d₅₀. Des valeurs de Span proche de 1 indiquent que le diamètre des particules est concentré vers le diamètre médian du milieu poreux, alors que si le Span >1, la distribution de taille des particules est plus large autour du diamètre médian. Le diamètre médian des pores du milieu sableux est de 132 µm. Contrairement au sable, les sciures de bois se caractérisent par une densité apparente très faible de 0,17 g/cm³ et une densité réelle spécifique plus élevée de 1,36 g/cm³. Ceci explique la porosité élevée de 94% estimée pour ce milieu. La distribution de la taille des particules (Figure III.5) montre que les sciures de bois ont une large distribution monomodale des tailles des grains avec un d₅₀=853 µm et un Span de 1,80. En revanche, la Figure III.6 montre que ce milieu est caractérisé par une distribution bimodale de la taille des pores avec un premier pic à 18µm et un deuxième à 108µm. La pouzzolane est caractérisée par une distribution granulométrique des grains comprise entre 2,5 et 5 mm et une distribution bimodale de la taille de pores, représentée par deux pics obtenus à 0,655 µm et à 28 µm respectivement (Figure III.6). La porosité de ce milieu en colonne atteint 62%.

Les adsorbants se caractérisent par des porosités similaires de 51%, 54% et 43% pour le charbon de bois, les coquilles d’huitres et l’écorce d’argan respectivement. La Figure III.5 montre que le charbon de bois présente une distribution non uniforme de taille des particules avec un $d_{50}=980 \mu\text{m}$ et un Span important de 2,02, contrairement à l’écorce d’argan qui a une distribution uniforme des particules avec un $d_{50}=724 \mu\text{m}$ et un Span de 1,3. Les coquilles d’huitres sont caractérisées par une distribution bimodale avec deux pics distincts : un grand pic symétrique à $700 \mu\text{m}$ qui correspond à la valeur de d_{50} et un autre petit pic à $10 \mu\text{m}$. Cependant, le Span de ce milieu reste toujours inférieur à celui du charbon de bois (Span de 1,53).

Ces milieux représentent une distribution de taille de pores différente de la distribution de la taille des grains. Ainsi, la Figure III.6 montre que le charbon de bois à une large distribution de taille des pores avec 4 pics à $1,2 \mu\text{m}$, $3,6 \mu\text{m}$, $49 \mu\text{m}$ et à $209 \mu\text{m}$. Un seul pic à $228 \mu\text{m}$ est obtenu pour les coquilles d’huitres, indiquant que leur taille de pores est uniforme. Une distribution de taille de pores similaire à celle des coquilles d’huitres a été observée pour l’écorce d’argan avec un diamètre de taille des pores concentré à $150 \mu\text{m}$.

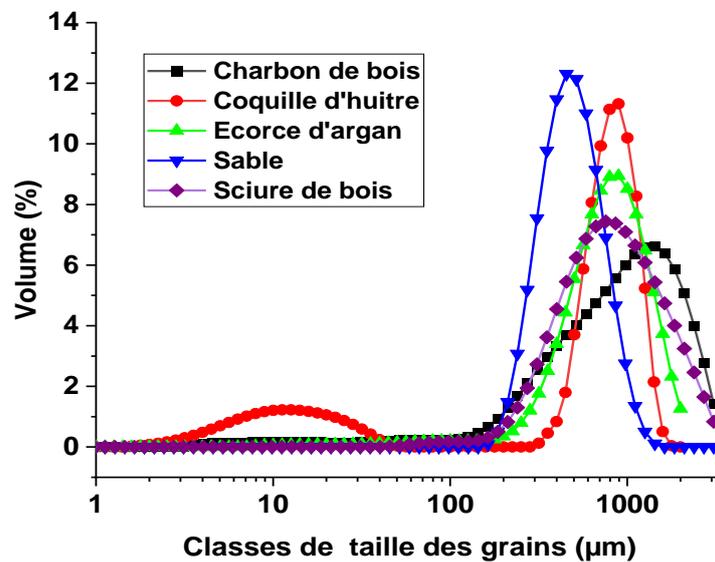


Figure III. 5: Distribution de la taille des particules pour les milieu poreux témoins (100% sable, 100% sciure de bois, 100% charbon de bois, 100% coquilles d’huitres et 100% écorce d’argan)

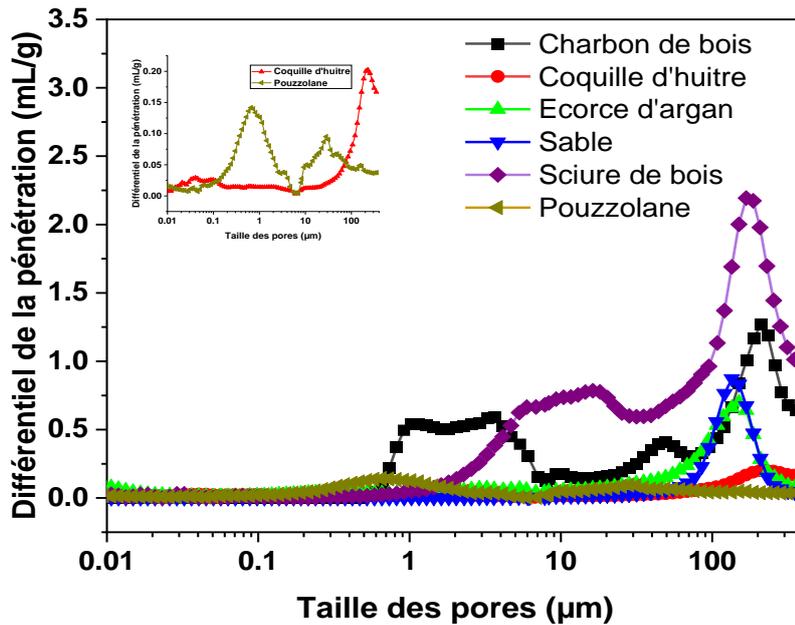


Figure III. 6 : Distributions représentatives de tailles de pores pour les milieux poreux témoins (100% sable, 100% pouzzolane, 100% sciure de bois, 100% charbon de bois, 100% coquilles d’huitres et 100% écorce d’argan) estimées via prosimètre à intrusion de mercure

III.1.2 Ecoulement dans les matrices poreuses constituées de 100% milieu poreux (colonnes témoins)

Dans la littérature il est indiqué que l’écoulement ayant lieu dans un milieu est fortement conditionné par la vitesse d’écoulement (Costa et al., 2007), les conditions hydriques comme le degré de saturation (Bai et al., 2017), et les caractéristiques physiques du milieu poreux comme la porosité et la granulométrie (Sardin et al., 1991; Lamy et al., 2009; Dussaussoy et al., 2021). Dans un premier temps nous allons étudier l’écoulement dans des colonnes témoins (100% sable, 100% sciure de bois, 100% pouzzolane, 100% charbon de bois, 100% coquilles d’huitres et 100% écorce d’argan) en comparant les résultats obtenus entre ces milieux poreux lorsque la vitesse d’écoulement est identique ($0,56 \pm 0,02$ cm/min).

Les bilans de masse et les facteurs de retard obtenus pour chaque expérience sont indiqués dans le Tableau III. 3. La plupart des bilans de masses obtenues sont proches de l’unité, ce qui montre que le KBr utilisé est un bon traceur conservatif qui n’interagit pas avec le milieu poreux et il se restitue entièrement de la colonne à la fin de l’expérience. Ceci est le cas des sciures de bois, du charbon de bois, des coquilles d’huitres et de l’écorce d’argan. En effet les valeurs de bilans de masse varient entre 93% et 107% avec un bilan de masse moyen de 100,9%

pour les sciures de bois, 94% pour le charbon de bois, 106% pour les coquilles d’huitres et 100% pour les écorces d’argan. En revanche, le bilan de masse obtenu pour le sable est supérieur à l’unité, (BM = 120% au moyen), ce qui signifie qu’il y a un relargage des sels qui cause une augmentation de la conductivité globale de la solution. Dans ce cas, le KBr ne se comporte pas parfaitement comme une solution conservative. Ceci explique aussi l’augmentation de la conductivité lors du traitement des margines par infiltration-percolation comme mentionnée dans le chapitre précédent. Le BM obtenu pour la pouzzolane est de l’ordre de 86%, ce qui indique que 14% du traceur a été retenu par le milieu poreux.

Différentes études ont utilisé le KBr comme traceur, et ils ont montré sa capacité à être utilisé comme traceur conservatif pour la caractérisation de l’écoulement dans les sols sableux. Un BM de 100% a été obtenu par Costa et al., (2007) et Lamy et al., (2009). De même Bai et al., (2017) ont obtenus des BM de 99,3% pour le sable de Fontainebleau et 98,4% pour le sable de Compiègne.

Le facteur de retard (R) est un paramètre aussi important qui permet de décrire le temps de restitution du traceur de la colonne par rapport à la molécule d’eau. Si R est inférieur à 1, cela signifie que le temps de séjour du traceur est inférieur au temps de séjour théorique de la molécule d’eau. Des valeurs de $R > 1$, indiquent que le temps de restitution de la solution de la colonne est plus long que celle de la molécule d’eau.

Le Tableau III.3 montre que le facteur de retard est proche de 1 pour le sable ($1 \pm 0,01$), les sciures de bois ($0,99 \pm 0,01$), ainsi que pour le charbon de bois ($0,96 \pm 0,01$). Ceci signifie que le traceur sort au même temps que la molécule d’eau dans ces milieux poreux.

Tableau III.3: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne et valeurs obtenus du bilan de masse et facteur de retard des colonnes constituées de 100% adsorbant

Vitesse de Darcy (cm/min)	Porosité (%)	Densité apparente (g/cm ³)	Temps d'injection (min)	Facteur de retard (R) (-)	Bilan de masse (BM) (%)
Sable					
0,57	49,80* (2,05E-01)**	1,55 (2,07E-03)	5,33 (0,00E00)	0,99 (7,07E-03)	120,35 (2,12E-01)
Sciures de bois					
0,54	93,84 (1,05E-00)	0,18 (6,07E-02)	8,94 (8,48E-02)	0,99 (7,07E-03)	100,90 (9,62E-00)
Pouzzolane					
0,58	62,65 (5,35E-01)	0,86 (9,56E-03)	5,55 (4,95E-02)	1,58 (7,07E-03)	86,70 (0,00E00)
Charbon de bois					
0,56	51,32 (9,5E-01)	0,37 (7,07E-03)	5,32 (2,12E-02)	0,96 (1,41E-02)	94,00 (1,41E-00)
Coquilles d'huitres					
0,57	54,37 (2,05E-01)	1,14 (3,53E-02)	5,23 (2,83E-02)	0,72 (3,54E-02)	106,05 (2,61E-00)
Ecorces d'argan					
0,55	43,26 (4,15E-01)	0,75 (8,07E-03)	4,30 (0,00E00)	0,84 (6,36E-02)	100,10 (2,54E-00)

*moyenne ; ** Ecart-type

Des résultats similaires ont été observés par Costa et al., (2007); Lamy et al., (2009) et Bai et al., (2017). Par contre, nous avons constaté que le facteur de retard pour la pouzzolane est de l'ordre de $1,58 \pm 0,01$. Ceci indique que le traceur a un temps de séjour supérieur à celui théorique de l'eau. Cela peut être expliqué par le fait que le traceur a subi des interactions avec ce milieu poreux, ce qui explique le BM faible obtenu pour la pouzzolane (Gaudet et Vaucelin, 2005). En revanche le facteur de retard obtenu pour les coquilles d'huitres et l'écorce d'argan est de l'ordre de $0,72 \pm 0,03$ et de $0,84 \pm 0,04$ respectivement. Ceci signifie que le traceur passe moins de temps pour être complètement restitué de la colonne que la molécule d'eau. Généralement un facteur de retard inférieur à 1 peut être dû à la non saturation de la colonne (Padilla et al., 1999; Lamy et al., 2009; Bai et al., 2017), ce qui n'est pas notre cas, puisque nous avons travaillé dans des conditions saturées. Une autre hypothèse serait à cause d'une exclusion anionique, ou de l'existence des chemins préférentiels aux milieux poreux, ce qui correspond potentiellement à notre cas.

III.1.3 Estimation de l'uniformité d'écoulement à l'aide des courbes d'élution et du modèle MIM des matrices poreuses constituées de 100% milieux poreux (colonnes témoins)

Les paramètres hydrodispersifs (fraction d'eau mobile, la dispersivité et le coefficient d'échange de soluté) peuvent être déterminés à partir des courbes d'élutions et à l'aide de la simulation numérique par l'ajustement des courbes théoriques obtenues par le modèle MIM aux données expérimentales. Dans notre étude, nous avons obtenu un bon calage du modèle sur les données expérimentales pour tous les milieux poreux avec un $R^2 > 0,99$ (Tableau III.4), ainsi que des coefficients d'erreurs standards qui sont généralement faibles.

III.1.3.1 Caractérisation de l'écoulement dans les colonnes de 100% de sable

Pour la colonne de sable à 100%, nous avons obtenu des bilans massiques de 120%, indiquant que des sels ont été relargués à la sortie de la colonne et que la méthode de suivi de traceur par conductimétrie n'est pas adaptée. Il aurait été préférable de suivre le traceur en effectuant une électrophorèse capillaire ou par chromatographie ionique (Costa et al., 2007) (Tableau III. 3). Pour cela nous avons procédé à la modélisation en utilisant les données normées, en divisant les données expérimentales par le bilan de masse obtenu. La courbe d'élution moyenne du traceur montre une distribution asymétrique de la concentration de ce dernier à la sortie de la colonne (Figure III.7-a) : le début de sortie du traceur était à $0,5 V/V_0$ et le pic maximal a été observé avant $1 V/V_0$. Une longue trainée à la fin de la courbe a été observée, ce qui est indicatif d'un écoulement non uniforme dans la colonne du sable. Ces résultats concordent avec les calculs quantitatifs de θ_m/θ obtenus par simulation. Les valeurs de la fraction mobile obtenues sont comprises entre 65 % et 76 % (Tableau III. 4). Cela signifie que le traceur a été transporté à travers le sable par convection dans 71% des pores au moyen, et le 29% restant représente le pourcentage de la fraction immobile, où la diffusion est le phénomène qui contrôle l'écoulement dans cette région du milieu. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par Dussaussoy et al., (2021). Il a observé un écoulement non uniforme dans le sable de Compiègne qui a une distribution de taille des pores similaire au sable que nous avons utilisé (Figure III.6) et une fraction d'eau mobile entre 71% et 82%.

On remarque que la dispersivité obtenue pour ces expériences est dans le même ordre de grandeur que la taille des particules ($\lambda = 0,25 \pm 0,03$ cm). Ces valeurs sont plus faibles par rapport à celles rapportées par Dussaussoy et al., (2021). Il a en effet obtenu une dispersivité entre 0,43 cm et 0,68 cm.

Brdjanovic et al., (1998) ont indiqué que plus la fraction d'eau mobile est faible plus le coefficient d'échange de soluté (α) devient important. Les résultats de (α) de $2,04E-2 \text{ min}^{-1}$ obtenus lors de ce travail confirment cette observation. Ce coefficient indique que le temps d'échange de solutés entre la région mobile et la région immobile de ce milieu poreux est lent.

III.1.3.2 Caractérisation de l'écoulement dans les colonnes de 100% de sciures de bois
La courbe d'élution moyenne obtenue pour les colonnes de sciure de bois a montré une distribution symétrique du traceur (Figure III.7-b) : une sortie du traceur à $0,5 V/V_0$ et un pic d'élution autour de $1 V/V_0$, confirmé par le calcul du facteur de retard proche de 1 pour ces expériences (Tableau III. 3). Ces observations qualitatives sont indicatives d'un écoulement uniforme dans les colonnes de sciures de bois, et elles concordent avec les calculs quantitatifs d'uniformité d'écoulement (valeurs θ_m/θ) obtenus par simulation. Il convient de rappeler que les fractions d'eau mobiles élevées (θ_m/θ) indiquent un écoulement uniforme dans les milieux poreux. En effet, les valeurs θ_m/θ obtenues représentent entre 96% et 99 % du volume total des pores dans les colonnes de sciures de bois. Cela signifie que le traceur a été principalement transporté par convection à travers ce milieu.

La dispersivité (λ) obtenue pour ces expériences est de l'ordre de $0,48 \pm 0,02 \text{ cm}$. Il est à noter que ce paramètre est une caractéristique intrinsèque du milieu poreux et généralement pour des conditions hydrodynamiques similaires, les valeurs de dispersivité devraient être du même ordre de grandeur que le diamètre des grains du milieu poreux (Tableau III. 2 et 3). Ceci est le cas pour les sciures de bois qui présentent un diamètre médian de grains $d_{50} = 853 \mu\text{m}$. Les valeurs de dispersivité obtenues pour ce milieu sont plus élevées par rapport à celles obtenues dans le sable, ayant une granulométrie et une dispersivité plus faible. Le coefficient d'échange de solutés (α) obtenu était faible pour toutes les expériences réalisées aux colonnes de sciures de bois ($1,14E-03 \text{ min}^{-1}$) (Tableau III. 4). Ceci indique que l'échange entre de soluté entre la région mobile et immobile est lent. Il est à noter que ce milieu présente une structure physique spécifique caractérisée par un petit réseau de pores dont le diamètre médian atteint $200 \mu\text{m}$ (Figure III.6) et une granulométrie uniforme, ce qui peut expliquer l'homogénéité d'écoulement dans ce milieu (Figure III.5).

III.1.3.3 Caractérisation de l'écoulement dans les colonnes de 100% de pouzzolane

Les colonnes de pouzzolane contiennent des particules grossières dont la taille varie de 2,5 mm à 5 mm. Contrairement aux colonnes de sable où nous avons obtenu un $BM > 1$, le bilan massique du traceur dans les colonnes de pouzzolane obtenu est de 87 %, ce qui indique que le

KBr a été légèrement retenu dans ce milieu poreux (Tableau III. 3). Les courbes d'élutions moyennes obtenues montrent une distribution asymétrique de la concentration du traceur à la sortie de la colonne (Figure III.7-c) : une percée du traceur à $0,5 V/V_0$ et un pic maximal à $1 V/V_0$ a été observé. Contrairement aux sciures de bois, on remarque une longue trainée à la fin de la courbe ce qui est indicatif d'un écoulement non uniforme dans les colonnes de pouzzolane. Ces résultats concordent avec les calculs quantitatifs de θ_m/θ obtenus par simulation, en obtenant des valeurs de la fraction mobile entre 68 % et 71 % à $0,58 \text{ cm/min}$ (Tableau III. 4). Cela signifie que le traceur a été transféré à travers ce milieu poreux par convection dans 69% des pores, et le volume restant de 31% représente le pourcentage de la fraction immobile, où la diffusion est le phénomène qui contrôle l'écoulement. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la pouzzolane est caractérisée par une double porosité, comme la Figure III. 6 montre. La distribution de taille des pores de la pouzzolane présente deux pics, le premier représentant des petits pores obtenus à $0,7 \mu\text{m}$ et le second avec des pores plus grands à $28 \mu\text{m}$. Il faut cependant noter que la distribution de taille de pores représentée dans la Figure III.6, obtenue par porosimétrie mercure, représente une fourchette de distribution de taille de pores des 0 à $400 \mu\text{m}$ et ce milieu peut posséder une autre classe de taille de pores de diamètre supérieur à $400 \mu\text{m}$, non indiqué sur le graphique. Cette distribution non uniforme de la taille des pores ainsi que la taille des particules grossières utilisées (entre 2,5 et 5mm) expliquent la non-uniformité de l'écoulement et la faible valeur de θ_m/θ obtenue. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par Bai et al., (2016) qui ont observé un écoulement non uniforme dans un gravier ayant une large distribution de taille des pores et une fraction d'eau mobile de 81,7 %. Cependant, pour le sable uniforme possédant une distribution de taille des pores uniforme, ils ont obtenu un écoulement très homogène. Ceci confirme que plus la distribution de la taille des pores du milieu poreux est large, plus l'écoulement devient régionalisé. Menoret et al., (2001) ont obtenu une courbe d'élution du traceur avec une longue trainée pour la pouzzolane, ce qui confirme la régionalisation de l'écoulement dans ce milieu.

Ainsi, une partie du traceur pourrait préférentiellement se déplacer à travers ces régions mobiles rapidement par convection, tandis qu'une autre partie du traceur peut se diffuser dans les régions d'eau immobile. En raison du gradient de concentration, le traceur dans les régions d'eau immobile a pu se diffuser lentement dans les régions d'eau mobile, ce qui a causé la trainée indiquée à la courbe d'élution. Ceci est confirmé par le facteur de retard obtenu ($R=1,58$).

Contrairement aux colonnes de sable et de sciures de bois, on remarque que la dispersivité (λ) obtenue pour ces expériences n'est pas dans le même ordre de grandeur que le diamètre de grains de pouzzolane utilisée. En effet, $\lambda = 0,3 \pm 0,02$ cm. Cette valeur est plus faible par rapport à celle obtenue pour les sciures de bois, mais toujours supérieure à la dispersivité du sable.

Le coefficient d'échange de solutés (α) obtenu pour la pouzzolane ($1,6E-1 \text{ min}^{-1}$) était supérieur à celui obtenu pour le sable et les sciures de bois, indiquant un échange rapide des solutés entre la phase mobile et immobile.

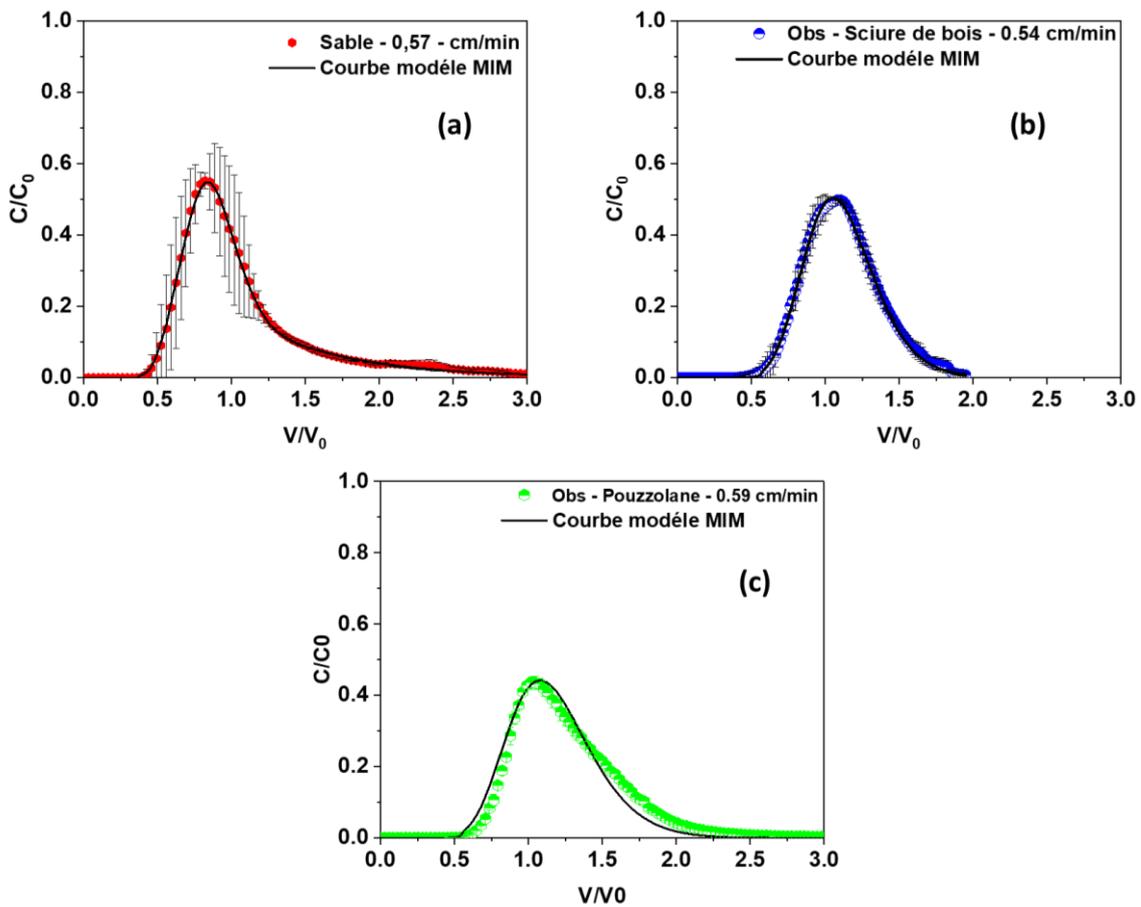


Figure III. 7 : Courbes d'élution du traceur dans les colonnes témoins de sable (a), de sciures de bois (b) et de pouzzolane (c) à une vitesse de Darcy $0,57 \pm 0,03$ cm/min

Tableau III.4: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus dans les matrices poreuses constituées de 100% de milieux poreux (colonnes témoins) par le calage du modèle sur les données expérimentales grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D

Vitesse de Darcy (cm/min)	λ (cm)		θ_{im}		θ_m/θ (%)		α (min ⁻¹)		R ²
	Valeur	S.E. Coeff.*	Valeur	S.E. Coeff.	Valeur	Valeur	S.E.Coeff.		
	Sable								
0,57	0,25** (3,54E-02)***	1,16E-02 (3,34E-03)	1,46E-01 (4,10E-02)	9,86E-04 (2,18E-04)	70,75 (8,13E+00)	2,04E-02 (1,01E-02)	5,45E-04 (1,73E-04)	0,99 (0,00E+00)	
	Sciure de bois								
0,54	0,49 (2,12E-02)	2,23E-02 (8,34E-03)	1,75E-02 (2,36E-02)	2,74E-02 (3,46E-02)	98,15 (2,47E+00)	1,14E-03 (1,25E-03)	2,42E-02 (3,35E-02)	0,99 (0,00E+00)	
	Pouzzolane								
0,58	0,3 (2,12E-02)	6,48E-02 (4,17E-03)	1,92E-01 (1,56E-02)	1,78E-03 (5,16E-04)	69,4 (2,55E+00)	1,60E-01 (7,07E-03)	3,01E-02 (5,23E-03)	0,97 (1,41E-02)	
	Charbon de bois								
0,56	0,77 (2,12E-02)	3,65E-02 (4,45E-03)	8,65E-02 (1,48E-02)	2,60E-03 (3,46E-04)	83,25 (3,04E+00)	6,39E-03 (4,82E-03)	8,63E-04 (1,92E-04)	0,99 (0,00E+00)	
	Coquilles d'huitres								
0,57	0,50 (1,56E-01)	6,48E-02 (4,17E-03)	2,16E-02 (1,70E-03)	2,93E-03 (2,26E-03)	87,1 (2,55E+00)	7,02E-03 (3,13E-03)	7,59E-03 (9,63E-03)	0,99 (0,00E+00)	
	Ecorce d'argan								
0,55	1,35 (5,44E-01)	4,60E-02 (2,02E-02)	8,44E-02 (2,50E-02)	2,21E-03 (4,38E-04)	80,55 (5,73E+00)	7,41E-06 (7,34E-06)	2,35E-03 (2,95E-03)	0,985 (7,07E-03)	

* S.E. Coeff. : Coefficient d'erreur standard obtenu par le code HYDRUS-1D

** Moyenne

*** Ecart-type

III.1.3.4 Caractérisation de l'écoulement dans les colonnes de 100% d'adsorbants (charbon de bois, coquilles d'huitres et écorces d'argan)

Les Figures III.8-a et III.8-c montrent que les courbes d'élutions moyennes obtenues pour les colonnes de charbon de bois et d'écorces d'argan présentent une distribution asymétrique de la concentration du traceur à la sortie des colonnes : une percée du traceur légèrement avant $0,5V/V_0$, un pic avant $1V/V_0$ et une longue trainée à la fin des courbes d'élution ont été observées pour ces deux milieux poreux. Ces observations ont été appuyées par la simulation numérique, qui montre que la fraction d'eau mobile θ_m/θ obtenue varie entre 81 % et 85 % pour les colonnes de charbon de bois et elle se situe entre 76% et 84% pour les colonnes d'écorce d'argan (Tableau III.4). Ceci signifie que l'écoulement dans ces milieux poreux est plus uniforme que celui obtenu pour le sable et la pouzzolane, mais plus régionalisé en comparaison de celui dans les sciures de bois.

En revanche les colonnes des coquilles d'huitres ont montré une distribution plus symétrique du traceur (Figure III.8-b), avec une percée du traceur légèrement avant $0,5V/V_0$, et un pic avant $1V/V_0$. Cependant, une légère trainée à la fin des courbes d'élution a été remarquée. Ceci est indicatif que l'écoulement est plus homogène dans ce milieu par rapport aux colonnes de charbon de bois et d'écorce d'argan. La simulation numérique confirme ces observations, et montre que la fraction d'eau mobile obtenue dans ce milieu (entre 85% et 88%) est supérieure à celles de ces deux adsorbants, indicative d'un écoulement plus homogène dans les colonnes des coquilles d'huitres par rapport aux autres milieux poreux étudiés, à l'exception des sciures de bois.

Le Tableau III. 4 montre que la dispersivité obtenue pour les colonnes d'écorce d'argan ($1,34 \pm 5,4 \text{ E-}01 \text{ cm}$) est plus élevée que celle du charbon de bois ($0,76 \pm 2,1 \text{ E-}02 \text{ cm}$) et des coquilles d'huitres ($0,5 \pm 1,5 \text{ E-}01 \text{ cm}$). Les résultats de ces deux derniers milieux sont similaires à ceux obtenus par Murphy et al., (2006) qui ont reporté une dispersivité du charbon actif de 0,4 cm. Il est à noter que ces valeurs de dispersivité (Tableau III.4) sont dans le même ordre de grandeur que le diamètre des grains du milieu poreux (Tableau 3. 2).

La Figure III.6 montre que la distribution de taille des pores du charbon de bois est caractérisée par 4 pics : 2 pics pour les petits pores obtenus à $1 \mu\text{m}$ et $3,6 \mu\text{m}$, un troisième pic avec un diamètre moyen des pores de $49 \mu\text{m}$ et le dernier pic à $209 \mu\text{m}$ pour les pores plus grands. La porosité du charbon de bois utilisé est de 52% et elle est similaire à la valeur de 53% trouvée par Murphy et al., (2006). Ces valeurs expliquent la raison pour laquelle la dispersivité

dans le charbon de bois est supérieure à celle obtenue pour les sciures de bois et la pouzzolane. En outre, la Figure III.5 montre la distribution non uniforme de taille des particules du charbon de bois avec un Span assez élevé de 2,02, ce qui est indicatif de l'hétérogénéité de taille des particules de charbon de bois. Cependant, même si le charbon de bois a une distribution de la taille des pores plus large que celle de la pouzzolane, nous avons constaté que l'écoulement est plus uniforme dans le charbon de bois. Une observation similaire avait été obtenue par Bai et al., (2016) qui ont observé un écoulement plus uniforme dans un gravier ayant une plus grande distribution de taille des pores que dans le sable de Compiègne qui se caractérise par une distribution de taille des pores unimodale étroite.

La dispersivité (λ) obtenue pour la colonne des coquilles d'huitres est de l'ordre de $0,5 \pm 0,1$ cm, ce qui est en effet au même ordre de grandeur que le diamètre des grains de ce milieu poreux (Tableau III. 4), qui a un diamètre médian ($d_{50} = 0,7$ mm). En outre, les figures III.5 et III.6 montrent que les coquilles d'huitres se caractérisent par une distribution de taille des grains (Span=1,54) et distribution de taille des pores homogènes (Tableau III. 2). Ceci explique le fait que l'écoulement est plus homogène et moins dispersif dans ce milieu poreux par rapport à celui dans le charbon de bois et le sable, et que la dispersivité obtenue dans la colonne des coquilles d'huitres soit proche de celle de la sciure de bois. Par contre les colonnes d'écorce d'argan ont une dispersivité (λ) plus élevée ($1,13 \pm 0,24$ cm), malgré une distribution de tailles des grains uniforme (Figure III.6) avec un Span de 1,36. De plus, ce milieu est caractérisé par une distribution de taille des pores unimodale.

Des faibles coefficients d'échange de soluté de traceurs (α) ont été obtenus pour toutes les expériences réalisées : $6,39 \text{ E-}03$, $7,02 \text{ E-}03$ et $7,41 \text{ E-}06 \text{ min}^{-1}$ pour les colonnes de charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement (Tableau III. 4). Ces coefficients d'échange sont plus faibles que ceux obtenus pour le sable et la pouzzolane. Des valeurs faibles de (α) indiquent que le temps d'échange est lent entre les deux régions mobiles et immobiles du milieu poreux. Il est à noter que le coefficient d'échange de solutés obtenu pour les colonnes témoins d'écorce d'argan est inférieur à celui obtenu dans des colonnes de charbon de bois et des coquilles d'huitres.

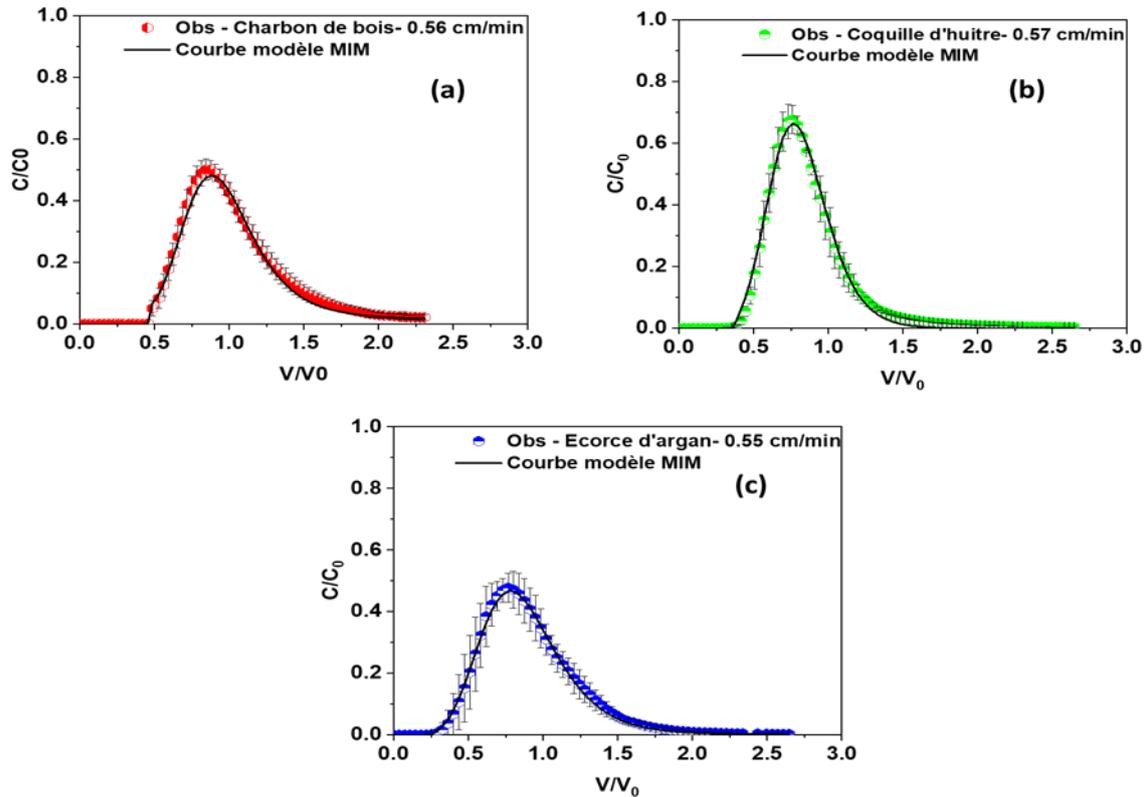


Figure III. 8 : Courbes d'élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes des adsorbants : 100% charbon de bois (a), 100% coquilles d'huitres (b) et 100% écorce d'argan (c) à une vitesse de darcy de $0,56 \pm 0,01$ cm/min

III.2 Caractérisation de l'écoulement dans les matrices poreuses agrégats (colonnes de mélange)

Dans cette partie du manuscrit, la caractérisation de l'écoulement a été réalisée au sein des différents milieux poreux contenant un mélange de sable à 70%, la sciure de bois à 10% et 20% d'adsorbant (charbon de bois, coquilles d'huitres ou écorce d'argan) à une vitesse de Darcy de 0,56 cm/min.

III.2.1 Caractéristiques physiques des colonnes remplies des matrices poreuses agrégats (20% d'adsorbant+ 10% sciure de bois +70% sable)

Les conditions expérimentales des colonnes de mélanges ont été résumées dans le Tableau III. 5. La caractérisation physique des milieux poreux a montré que le mélange de charbon de bois est caractérisé par une porosité de $50 \pm 0,32$ % et une densité de $1,27$ g/cm³. La Figure III.9 montre que le mélange de charbon de bois se caractérise par une distribution symétrique et unimodale de taille des particules avec un diamètre médian des grains de $d_{50}=504$ μ m et un Span de 1,34 (Tableau III. 5), indiquant une distribution homogène de taille des particules. Le mélange des coquilles d'huitres se caractérise par une porosité légèrement plus faible que celle

du charbon de bois (44%) et une densité apparente plus importante de $1,45 \text{ g/cm}^3$. La distribution de la taille des grains (Figure III.9) montre que ce mélange se caractérise par une distribution aussi symétrique des particules avec un $d_{50}=567\mu\text{m}$ et un Span de 1,34. Concernant le mélange d'écorce d'argan, on constate qu'il possède des caractéristiques similaires aux mélanges de charbon de bois et des coquilles d'huitres, avec une porosité de 51%, une densité de $1,29 \text{ g/cm}^3$. Ce milieu possède un $d_{50}=656 \mu\text{m}$ et un Span de 1,18 (Figure III.9), indiquant que la distribution de taille des particules dans ce mélange est plus uniforme que celle dans les mélanges de charbon de bois et des coquilles d'huitres (Tableau III. 5).

Tableau III.5: Résumé des caractéristiques physiques moyennes des colonnes de mélanges

Milieux poreux	Porosité (%)	Densité apparente (g/cm^3)	Densité réel (g/cm^3)	d_{50} (μm)	Span ($(d_{90}-d_{10})/d_{50}$)	Vitesse de Darcy (cm/min)
Mélange Charbon de bois	$49,59 \pm 0,32$	$1,27 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,02$	504	1,34	0,57/0,89
Mélange Coquilles d'huitres	$44,01 \pm 1,46$	$1,45 \pm 0,04$	$2,58 \pm 0,04$	567	1,34	0,54/0,87
Mélange Ecorces d'argan	$51,46 \pm 0,86$	$1,29 \pm 0,04$	$2,63 \pm 0,04$	656	1,18	0,53/0,84

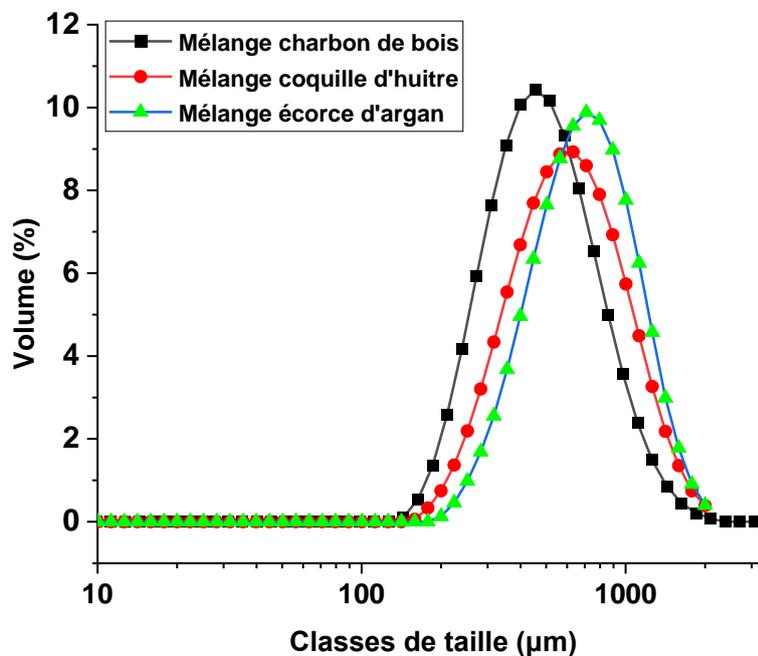


Figure III. 9: Distribution de taille des particules pour les milieux poreux agrégats (colonnes de mélange) obtenue par des mesures au granulomètre laser

III.2.2 Ecoulement dans les matrices poreuses agrégats (colonnes de mélange)

D'après le Tableau III. 6, nous avons observé que le bilan de masse obtenu pour les colonnes de mélange de charbon de bois était de l'ordre de $105 \pm 1\%$ avec un léger relargage des sels à la sortie des colonnes, ce qui justifie les 5% de plus que nous avons obtenu. Pour le mélange des coquilles d'huitres, nous avons constaté que le BM = 114%, ce qui est un indice du relargage des sels à la sortie de la colonne. Il faut indiquer que le même comportement a été observé dans les colonnes témoins de sable avec un BM de 120% et pour les colonnes des coquilles d'huitres avec un BM de 106%. En revanche, le BM obtenu pour les colonnes de mélange d'écorce d'argan était de $101 \pm 2\%$, ce qui permet de déclarer que le KBr est traceur est conservatif dans ce milieu.

Concernant le facteur de retard (R), le Tableau III. 6 montre que le facteur de retard pour le mélange de charbon de bois est proche de 1, ce qui signifie que le traceur sort au même temps que la molécule d'eau dans ce milieu poreux. Des résultats similaires ont été observés lors de l'utilisation du charbon de bois à 100%. Par contre, nous avons constaté que les facteurs de retards obtenus pour les colonnes de mélange des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan sont de l'ordre de $1,17 \pm 0,01$ et $1,25 \pm 0,06$ respectivement. Ces observations indiquent que le traceur a eu un temps de séjour supérieur à celui théorique de l'eau. Cela peut être expliqué par le fait que le traceur a subi des interactions avec ces milieux poreux, et qu'il passe plus de temps pour être resitué de la colonne par rapport à la molécule d'eau (Gaudet et Vaucelin, 2005). En revanche le facteur de retard obtenu pour les colonnes témoins des coquilles d'huitres et l'écorce d'argan est de l'ordre de $(0,72 \pm 0,03)$ et $(0,84 \pm 0,04)$ respectivement. Pour le sable le facteur de retard était proche de l'unité à cette vitesse. Ces observations donnent des indications d'un écoulement non uniforme dans ces milieux poreux et ceci sera traité dans les prochains paragraphes.

Tableau III.6: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne et valeurs obtenues du bilan de masse et du facteur de retard des milieux agrégats

Vitesse de Darcy (cm/min)	Porosité (%)	Densité apparente (g/cm ³)	Temps d'injection (min)	Facteur de retard (R) (-)	Bilan de masse (BM) (%)
Mélange de charbon de bois (70% sable + 10% sciure de bois+ 20% charbon de bois)					
0,57	49,59* (0,40)**	1,27 (0,02)	5,18 (0,04)	1,00 (0,00)	105,65 (0,92)
Mélange coquilles d'huitres (70% sable + 10% sciure de bois+ 20% coquilles d'huitres)					
0,54	44,01 (1,80)	1,46 (0,05)	4,32 (0,01)	1,18 (0,01)	114,10 (0,00)
Mélange d'écorce d'argan (70% sable + 10% sciure de bois+ 20% écorce d'argan)					
0,53	51,47 (1,05)	1,30 (0,05)	5,94 (0,08)	1,26 (0,06)	101,75 (2,62)

*moyenne ; **Ecart-type

III.2.3 Estimation de l'uniformité d'écoulement à l'aide des courbes d'élution et du modèle MIM des matrices poreuses agrégats (colonnes de mélange)

Les paramètres hydrodispersifs des colonnes de mélanges comme la dispersivité, la teneur en eau immobile et le coefficient d'échange de solutés ont été déterminés à l'aide de la simulation numérique par l'ajustement du modèle MIM aux données expérimentales.

Le Tableau III. 7 exprime les résultats des paramètres hydrodispersifs des milieux poreux des colonnes de mélanges utilisées. Nous avons obtenu un bon calage du modèle sur les données expérimentales pour toutes les colonnes avec un $R^2 > 0,96$ (Tableau III. 7).

La Figure III.10 représente les courbes d'élution du traceur à une vitesse de $0,55 \pm 0,02$ cm/min pour les colonnes de mélange de charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan. Cette figure montre une distribution asymétrique du traceur à la sortie de la colonne de charbon de bois (Figure III.10-a), avec une percée du traceur à $0,5 V/V_0$ et un pic obtenu à $1 V/V_0$ pour la colonne de mélange de charbon de bois. Ceci est confirmé par des calculs de facteurs de retard proches de 1 pour cette colonne (Tableau III. 6). En revanche pour les colonnes de mélange des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan, la percée du traceur a été enregistrée après $0,5 V/V_0$ et le pic est obtenu après $1 V/V_0$. Ceci est cohérent avec les valeurs des facteurs de retards supérieurs à l'unité pour ces deux colonnes (Tableau III. 9). A la fin des courbes des trois colonnes, nous avons obtenu une longue trainée ce qui est indicatif d'un

écoulement non uniforme. Le calcul quantitatif de l'uniformité d'écoulement (θ_m/θ) obtenu par simulation confirme les observations qualitatives, avec une fraction d'eau mobile θ_m/θ de $80 \pm 2\%$ pour le mélange charbon de bois, $81 \pm 1\%$ pour le mélange des coquilles d'huitres et de $73 \pm 1\%$ pour le mélange d'écorce d'argan à $0,55 \pm 0,02$ cm/min (Tableau III.7). Ces résultats permettent de remarquer également que l'écoulement était plus régionalisé dans les colonnes de mélange d'écorce d'argan par rapport aux colonnes de charbon de bois et des coquilles d'huitres.

En comparant la fraction d'eau mobile obtenue dans ces colonnes de mélange par rapport aux colonnes qui contiennent 100% d'adsorbants (colonnes témoins), on peut remarquer une diminution de 83% à 80% pour le charbon de bois lors de l'utilisation des colonnes de mélanges par rapport aux colonnes témoins (Tableau III. 4), de 87 à 81% pour les coquilles d'huitres et de 80 à 73% pour l'écorce d'argan respectivement. Ceci confirme que l'écoulement dans les colonnes de mélange est légèrement plus régionalisé par rapport aux colonnes témoins.

Des résultats similaires ont été obtenus par Lamy et al., (2008) et Prédélus et al., (2017). Ces auteurs ont trouvé une fraction d'eau mobile de l'ordre de 71%, et 76% respectivement pour les milieux poreux hétérogènes. Ils ont déclaré également que cette diminution de la fraction d'eau mobile est indicative de la régionalisation de l'écoulement en deux régions : une région mobile où l'eau percole à travers le milieu poreux rapidement à la vitesse de Darcy, et une région immobile dont la vitesse d'écoulement est faible voir négligeable par rapport à celle dans la région mobile. Ceci peut être expliqué également par le fait que l'hétérogénéité des milieux poreux résulte de l'existence de deux types de porosités : l'inter-porosité dans laquelle la vitesse de l'eau peut être importante, et l'intra-porosité où la vitesse d'écoulement est faible ou négligeable. On peut supposer que l'écoulement de l'eau est limité à l'inter-porosité et que l'eau dans la matrice (intra-porosité) est immobile. Ainsi, les pores plus petits (intra-porosité) peuvent représenter des poches immobiles qui peuvent échanger, retenir et stocker l'eau, mais ne permettent pas un écoulement convectif (Lamy et al., 2008).

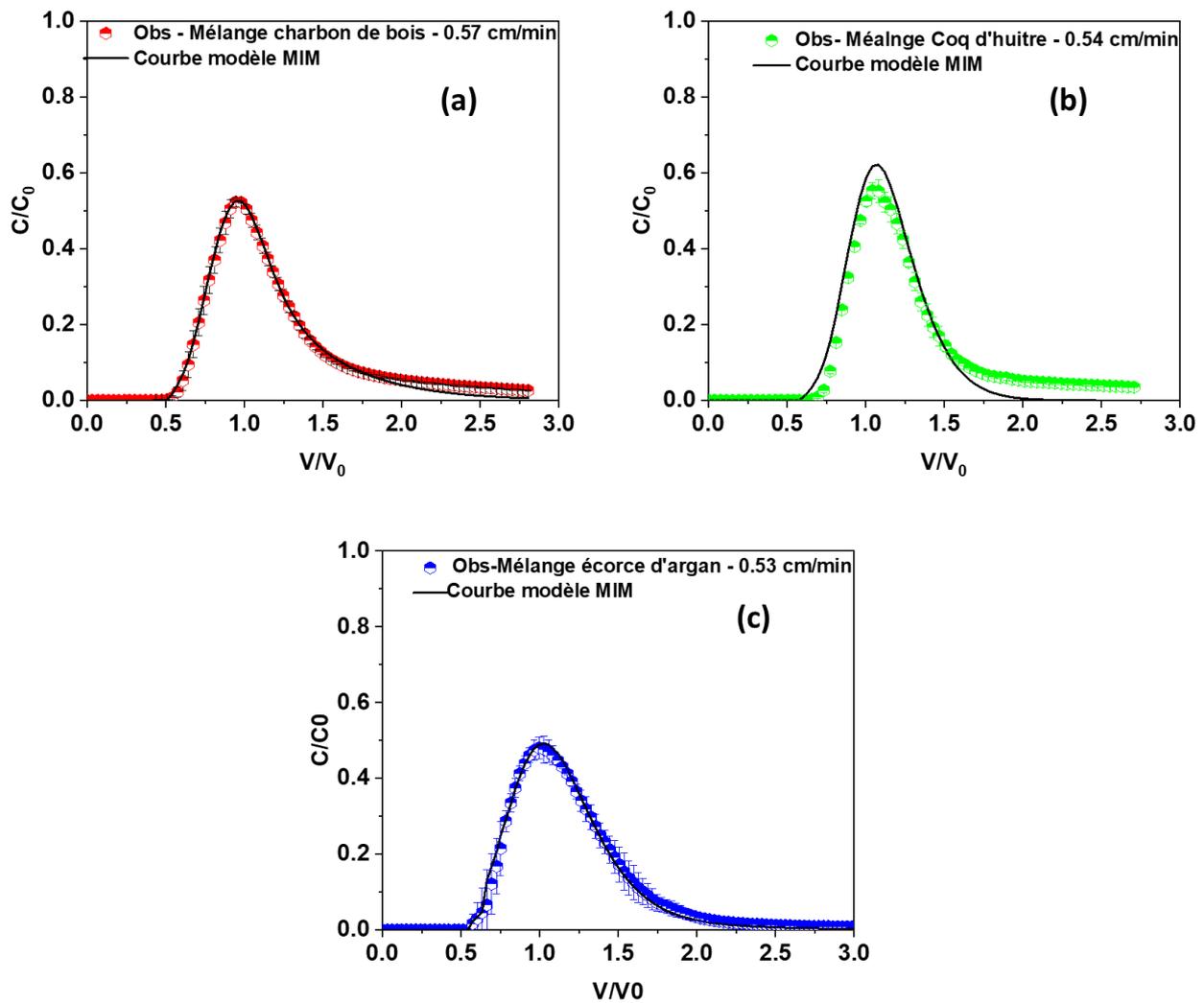


Figure III. 10 : Courbes d'élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes de mélange : mélange de charbon de bois (a), mélange de coquilles d'huitres (b) et mélange d'écorce d'argan (c) à une vitesse de Darcy de $0,56 \pm 0,01$ cm/min

La dispersivité (λ) obtenue pour ces expériences a atteint environ $0,32 \pm 0,04$ cm pour le mélange de charbon de bois, $0,21 \pm 0,04$ cm pour le mélange des coquilles d'huitres et $0,74 \pm 0,04$ cm pour le mélange d'écorce d'argan (Tableau III. 7). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que la taille des grains des mélanges. Il convient de noter que la dispersivité des colonnes de mélange est inférieure par rapport à celle des témoins, ayant une dispersivité de 0,76 cm, 0,50 cm et 1,34 cm pour les colonnes témoins de charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement. Cette diminution de dispersivité peut être attribuée à la faible dispersivité du sable ($0,25 \pm 0,03$ cm), qui constitue 70% de ces colonnes de mélange. En outre, le Tableau III. 5 montre que ces mélanges disposent des distributions homogènes de taille des grains avec des Span de 1,34, 1,34 et 1,18 pour les mélanges de

charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement, ce qui explique également la faible dispersivité du milieu poreux des colonnes de mélange.

Des résultats similaires ont été obtenus par Wendland, (2000) avec une dispersivité de 0,6 cm dans des colonnes de grès fracturé. Schulze-Makuch et Cherkauer, (1995) ont trouvé également une dispersivité qui varie entre 0,1 et 0,38 cm dans des colonnes de dolomite et Prédélus et al., (2017) ont trouvé une dispersivité de l'ordre de 0,8 cm lors de l'utilisation d'un sol. Par contre Lamy et al., (2008) et Thevenot et Dousset, (2015) ont trouvé une dispersivité plus élevée lors de l'utilisation des milieux granulaires comme le gravier et le sol qui ont une dispersivité de l'ordre de 1,9 et 2,5 cm respectivement. La grande dispersivité des milieux poreux hétérogènes pourrait s'expliquer par le processus de diffusion des solutés dans la porosité intra particulaire (Lamy et al., 2008).

De faibles taux d'échange de solutés (α) ont été obtenus pour toutes les expériences effectuées sur les colonnes de mélange, avec un (α) de $2,5E-2 \pm 4E-3 \text{ min}^{-1}$ pour le mélange charbon de bois, de $1.45E-02 \pm 6.36E-04 \text{ min}^{-1}$ pour le mélange des coquilles d'huitres et de $1.15E-03 \pm 7.93E-04 \text{ min}^{-1}$ pour le mélange d'écorce d'argan. Ces valeurs indiquent que l'échange de solutés entre la phase mobile et immobile est très faible.

A notre connaissance, l'étude de l'écoulement dans ce genre de milieu poreux n'a pas été rapportée dans la littérature, mais on peut comparer nos résultats avec d'autres milieux aussi hétérogènes qui contiennent un mélange de matériaux tels que les déchets solides. Ainsi, plusieurs auteurs ont réalisé des études hydrodynamiques sur des milieux hétérogènes comme les déchets solides, et ils ont constaté que l'écoulement dans ce type de milieu complexe est très hétérogène, avec des courbes d'élution asymétriques et avec une trainée importante. Le pourcentage de pores qui participe à l'écoulement reporté est de l'ordre de 47%, plus faible que les pourcentages obtenus à l'issue de nos expériences (Rosqvist et Destouni, 2000).

Tableau III.7: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus dans les milieux agrégats (colonnes de mélanges) grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D

Vitesse de Darcy (cm/min)	λ (cm)		θ_{im}		θ_m/θ (%)		α (min ⁻¹)		R ²
	Valeurs	S.E.Coeff *	Valeur	S.E.Coeff.	Valeur	Valeur	S.E.Coeff.		
Mélange de charbon de bois (70% sable + 10% sciure de bois+ 20% charbon de bois)									
0,57	0,32** (4,95E-02) ***	1,94E-02 (6,08E-03)	1,08E-01 (2,12E-03)	1,64E-03 (1,43E-03)	80,30 (3,11E+00)	2,50E-02 (4,45E-03)	1,24E-03 (2,97E-04)	0,99 (0,00E+00)	
Mélange des coquilles d'huitres (70% sable + 10% sciure de bois+ 20% charbon de bois)									
0,54	0,21 (4,24E-02)	1,50E-02 (1,52E-02)	9,34E-02 (6,86E-03)	3,12E-02 (3,18E-02)	81,45 (1,48E+00)	1,45E-02 (6,36E-04)	8,99E-02 (1,02E-01)	0,98 (2,12E-02)	
Mélange d'écorce d'argan (70% sable + 10% sciure de bois+ 20% écorce d'argan)									
0,53	0,75 (4,95E-02)	2,15E-02 (1,21E-02)	1,35E-01 (7,07E-03)	1,65E-03 (1,00E-03)	73,44 (1,45E+00)	1,15E-03 (7,93E-04)	3,62E-04 (2,33E-04)	0,99 (7,07E-03)	

* S.E.Coeff. : Coefficient d'erreur standard obtenu par le code HYDRUS-1D

** Moyenne

*** Ecart-type

III.3 Caractérisation de l'écoulement dans les colonnes stratifiées

Dans cette partie du manuscrit, nous allons caractériser l'écoulement au sein des différentes colonnes stratifiées qui sont constituées successivement des couches perméables de pouzzolane et des couches de mélange (70% de sable + 10% de sciure de bois + 20% d'adsorbant). Les adsorbants employés sont le charbon de bois, les coquilles d'huitres ou l'écorce d'argan. Les couches de mélange ont une granulométrie entre 0,315 mm et 2,5 mm, alors que les couches perméables contenant des particules grossières de pouzzolane ont une granulométrie entre 2,5 mm et 5 mm (Figure III.2) (Tableau III. 1). Les expériences sont réalisées à une vitesse de $0,56 \pm 0,03$ cm/min.

III.3.1 Caractéristiques physiques des colonnes stratifiées

Les conditions expérimentales des colonnes stratifiées ont été résumées dans le Tableau III. 8. La caractérisation physique des milieux poreux a montré que les colonnes MSL de charbon de bois se caractérisent par une porosité de $50 \pm 1,42$ % et une densité de $1,12 \pm 0,01$ g/cm³ (Tableau III. 8). Les résultats trouvés pour les colonnes de MSL coquilles d'huitres sont similaires à ceux de MSL charbon de bois avec une porosité de $50 \pm 4,24$ % et une densité apparente de $1,17 \pm 0,01$ g/cm³. Les colonnes MSL d'écorce d'argan se caractérisent par une porosité légèrement plus faible de $45 \pm 0,47$ g/cm³ et une densité apparente de $1,12 \pm 0,02$ g/cm³ (Tableau III. 10). Ces observations montrent que la porosité et la densité de ces trois milieux stratifiés (MSL) sont similaires et ils ont des structures similaires.

III.3.2 Ecoulement dans les colonnes stratifiées

Cette partie sera dédiée à l'étude hydrodynamique des colonnes stratifiées, réalisée à une vitesse de $0,55 \pm 0,03$ cm/min en se basant sur les courbes d'élutions (Figure III.11) et les résultats des bilans de masse et des facteurs de retard, déterminés par la méthode des moments (Tableau III. 8).

D'après le Tableau III. 8, nous avons observé que le bilan de masse obtenu est de $92,5 \pm 0,85$ % pour les colonnes MSL charbon de bois, de $95,4 \pm 0,42$ %, pour les colonnes MSL coquilles d'huitres et de $92,2 \pm 4$ % pour les colonnes de MSL d'écore d'argan.

D'après la Figure III.11-a, on peut observer que le traceur a commencé à sortir de la colonne MSL de charbon de bois après $0,5 V/V_0$, et la concentration maximale a été enregistrée après l'injection de 1 volume poreux ($1 V/V_0$). Ceci indique que le temps de restitution du traceur est plus élevé par rapport à la molécule d'eau. Le Tableau III. 8 confirme ces observations, avec un facteur de retard de $1,2 \pm 0,02$, indicatif des interactions du traceur avec

les milieux poreux (Gaudet et Vaucelin, 2005). En revanche pour les colonnes MSL coquilles d’huitres et MSL écorce d’argan, nous avons remarqué que le traceur a commencé à sortir de la colonne avant $0,5 V/V_0$, et le pic des courbes a été enregistré à $0,8 V/V_0$ (Figures III.11-a et III.11-b). Ces observations sont indicatives d’un facteur de retard inférieur à 1 pour ces deux milieux poreux. Le calcul de facteur de retard a confirmé ces observations avec un R de $0,98 \pm 0,06$ pour les colonnes des MSL coquilles d’huitres et $0,89 \pm 0,03$ pour les colonnes MSL écorce d’argan. Ces résultats peuvent être expliqués en partie par l’exclusion anionique qui résulte des charges électriques négatives du milieu poreux et empêcher éventuellement l’entrée du traceur dans les micropores (Bazer-Bachi et al., 2005; Dussaussoy et al., 2021). Cela peut être dû aussi à cause de la présence de chemins préférentiels dans le milieu poreux hétérogène et stratifié à travers les gros pores de pouzzolane. Ces observations donnent des indications d’un écoulement non uniforme dans ces milieux poreux.

Tableau III.8: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne et valeurs obtenus du bilan de masse et du facteur de retard des colonnes stratifiées à faible vitesse de $0,55 \pm 0,03$ cm/min

Vitesse de Darcy (cm/min)	Porosité (%)	Densité apparente (g/cm ³)	Temps d'injection (min)	Facteur de retard (R)	Bilan de masse (%)
MSL charbon de bois					
0,59	49,79* (1,42)**	1,12 (0,01)	4,64 (0,01)	1,21 (0,02)	92,50 (0,85)
MSL coquilles d’huitres					
0,54	49,59 (4,24)	1,17 (0,01)	5,70 (0,14)	0,98 (0,06)	95,40 (0,42)
MSL Ecorce d’argan					
0,53	45,42 (0,47)	1,12 (0,02)	5,91 (0,06)	0,89 (0,03)	92,15 (4,03)

* moyenne

** Ecart-type

III.3.3 Estimation de l’uniformité d’écoulement à l’aide des courbes d’élution et du modèle MIM des colonnes stratifiées

Dans cette partie nous allons déterminer les paramètres hydrodispersifs à partir des courbes d’élutions et à l’aide de la simulation numérique par l’ajustement du modèle MIM aux données expérimentales des colonnes stratifiées. Dans notre étude, nous avons obtenu un bon calage du

modèle sur les données expérimentales pour tous les milieux poreux avec un $R^2 > 0,98$ (Tableau III. 9).

La courbe d'élution du traceur des colonnes MSL charbon de bois montre une distribution asymétrique du traceur à la sortie de la colonne (Figure III.11-a), avec une percée du traceur après $0,5 V/V_0$ un pic ayant lieu à $1 V/V_0$ et une longue trainée à la fin de la courbe. Cette dernière est indicative d'un écoulement non uniforme. Le calcul quantitatif de l'uniformité d'écoulement (θ_m/θ) obtenu par simulation donne des fractions mobiles qui varient entre 74% et 76% (Tableau III. 9). Ceci signifie qu'au moyenne 75% des pores participent à l'écoulement et au transport du traceur par convection et 25% restants représentent le pourcentage de la région immobile dans laquelle le transport a lieu par diffusion. Les échanges de solutés qui ont lieu lentement entre les régions d'eau mobiles et immobiles, provoquent la trainée observée de la courbe d'élution (Figure III.11-a). La fraction mobile dans les colonnes MSL de charbon de bois est plus faible par rapport au mélange de charbon de bois, ce qui indique que l'écoulement devient plus régionalisé dans la colonne MSL de charbon de bois. Cela peut être expliqué par le fait que le milieu stratifié à double porosité (inter et intra porosité) implique un écoulement plus rapide dans la région d'inter porosité et dans la couche perméable du pouzzolane, et un écoulement ayant lieu à une vitesse faible ou même nul dans la région d'intra porosité (Kaviany, 2016).

Les Figure III.11-b et 11-c montrent que les courbes d'élutions MSL des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan ne sont pas assez symétriques. Elles se caractérisent par une longue trainée, indicative d'un écoulement régionalisé. Ces observations concordent avec les calculs quantitatifs de la fraction mobile (θ_m/θ) obtenus par simulations. Pour le cas des colonnes MSL coquilles d'huitres cette fraction était de l'ordre de $75 \pm 1,2 \%$ (Tableau III. 9). Par contre pour la colonne MSL d'écorce d'argan nous avons obtenu une fraction d'eau mobile de l'ordre de $83,3 \pm 4,8 \%$ (Tableau III. 9), ce qui est indicatif d'un écoulement plus homogène que les colonnes MSL coquilles charbon de bois et MSL coquilles d'huitres. La comparaison des colonnes MSL stratifiés par rapport aux colonnes de mélange montre que l'écoulement devient plus hétérogène dans le cas du charbon de bois et des coquilles d'huitres. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés par Bai et al., (2017) qui ont constaté un écoulement plus régionalisé dans les colonnes contenant du gravier plus hétérogène que le sable de homogène Fontainebleau. L'impact de la stratification sur l'écoulement a été remarqué également par Eregno et Heistad, (2019) qui ont observé que la stratification induit un écoulement régionalisé. Contrairement au cas de charbon de bois et d'écorce d'argan, les résultats obtenus (Tableau III.

9) montrent que l'écoulement dans les colonnes MSL écorce d'argan était plus uniforme que la colonne de mélange d'écorce d'argan respective.

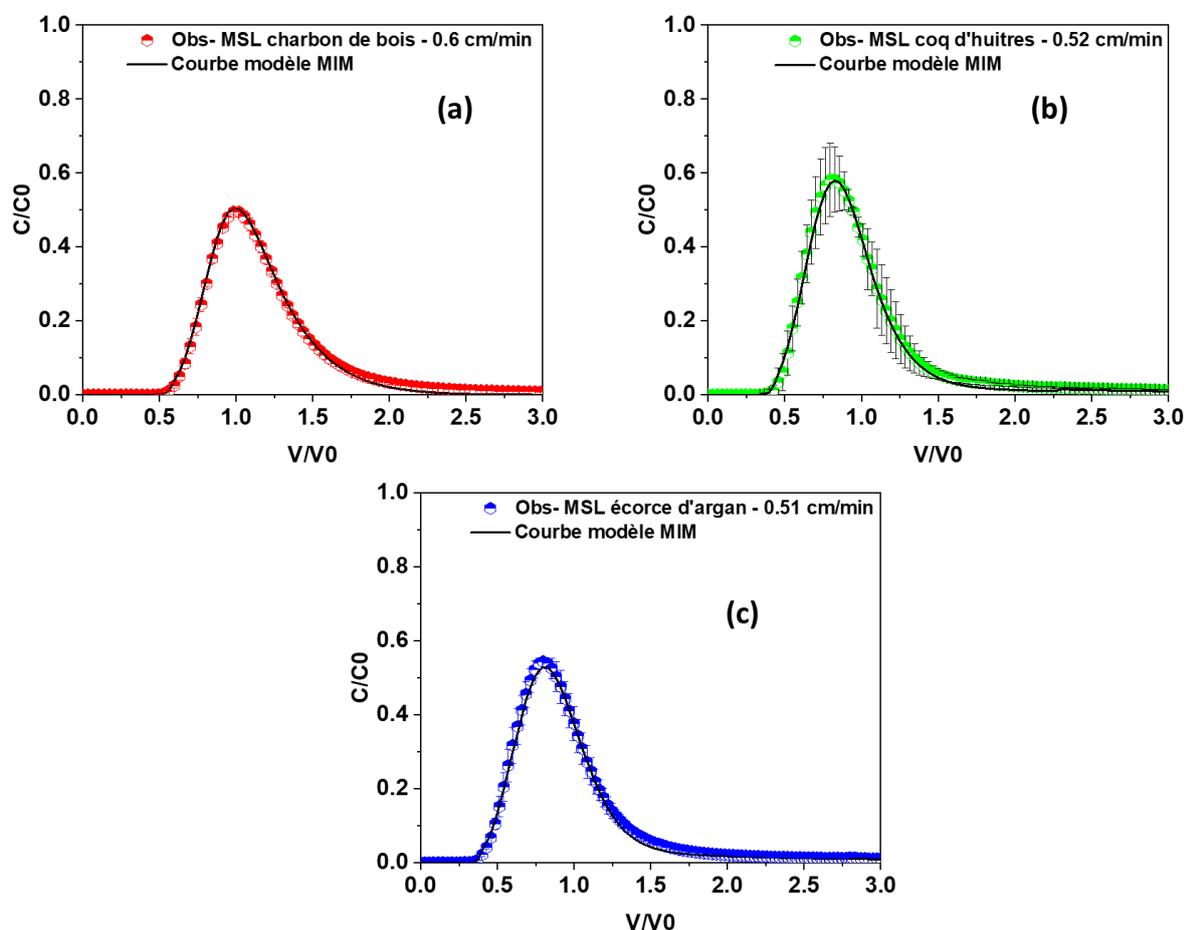


Figure III. 11 : Courbes d'élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes stratifiées MSL : MSL charbon de bois (a), MSL coquilles d'huitres (b) et MSL écorce d'argan (c) à une vitesse de Darcy de $0,56 \pm 0,03$ cm/min

La dispersivité (λ) obtenue pour les colonnes MSL charbon de bois et MSL coquilles d'huitres atteint environ $(0,55 \pm 0,01$ cm) et $(0,72 \pm 0,08$ cm) respectivement (Tableau III. 9). Celle-ci est relativement plus importante par rapport à celle obtenue dans les colonnes des mélanges : de 0,32 et 0,21 cm pour le mélange charbon de bois et des coquilles d'huitres respectivement. Ces résultats indiquent un écoulement plus dispersif dans les milieux stratifiés MSL, ce qui concorde avec les observations de Levy et al., (2007) et de Bai et al, (2017). Ces auteurs indiquent que la dispersivité augmente proportionnellement avec l'hétérogénéité d'écoulement dans les milieux poreux. En revanche, pour les colonnes MSL écorce d'argan, nous avons remarqué que la dispersivité des colonnes stratifiées $(0,67 \pm 0,18$ cm) (Tableau III.

9) est plus faible que celle des colonnes de mélange (0,75 cm). Cette diminution de la dispersivité dans les colonnes de MSL d'écorce d'argan est dû à l'écoulement qui devient plus homogène dans les colonnes stratifiées dans cet adsorbant et ceci est en accord avec les observations de Levy et al., (2007) et de Bai et al, (2017). Par ailleurs, on ne remarque pas de différences significatives entre les valeurs de dispersivité obtenues pour les trois colonnes stratifiées. Ceci indique que les 20% d'adsorbant ajouté n'affectent pas significativement la dispersivité des milieux.

Le coefficient d'échange de solutés obtenu pour les colonnes de MSL charbon de bois, MSL coquilles d'huitres et MSL écorce d'argan est de l'ordre de $5,55E-03 \pm 2,29E-04 \text{ min}^{-1}$, $2,53E-03 \pm 1,58E-03 \text{ min}^{-1}$ et $7,43E-03 \pm 2,47E-04 \text{ min}^{-1}$ respectivement. Ceci indique que le temps nécessaire d'échange entre la région mobile et la région immobile est plus lent par rapport aux colonnes de mélanges pour le cas du charbon de bois de bois et des coquilles d'huitres. En revanche, ce coefficient d'échange de solutés est plus important dans le cas des colonnes MSL écorce d'argan. En effet le coefficient d'échange de solutés est un paramètre complexe qui peut être influencé par la géométrie du milieu poreux, l'ampleur relative de la région mobile et la vitesse d'écoulement (Gharabaghi et al., 2015). Nos résultats ne sont pas en accord avec ceux observés par Bai et al., (2017) qui ont remarqué que plus la fraction d'eau mobile et l'homogénéité d'écoulement augmentent, plus le coefficient d'échange de solutés diminue. Dans le cas de cette étude ce coefficient est proportionnel à la fraction mobile du milieu poreux.

Tableau III.9: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus dans les colonnes stratifiées MSL grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D

Vitesse de Darcy (cm/min)	λ (cm)		θ_{im}		θ_m/θ (%)		α (min-1)		R2
	Valeurs	S.E.Coeff.a*	Valeur	S.E.Coeff.	Valeur	Valeur	S.E.Coeff.		
MSL charbon de bois									
0,59	0,55**	2,06E-02	1,22E-01	1,71E-03	75,00	5,55E-03	5,24E-04	0,99	
	(1,41E-02)***	8,34E-03	4,24E-03	7,14E-04	9,90E-01	2,69E-04	2,06E-04	7,07E-03	
MSL coquilles d'huitres									
0,54	0,72	2,43E-02	1,22E-01	1,29E-03	75,35	2,53E-03	3,35E-04	0,99	
	8,49E-02	2,90E-03	5,66E-03	9,90E-05	1,20E+00	1,85E-03	6,36E-06	0,00E+00	
MSL écorce d'argan									
0,53	0,67	1,08E-02	8,73E-02	6,37E-04	83,30	7,43E-03	2,16E-04	0,99	
	1,84E-01	6,53E-03	2,50E-02	1,93E-04	4,81E+00	2,47E-04	4,38E-05	0,00E+00	

* S.E.Coeff. : Coefficient d'erreur standard obtenu par le code HYDRUS-1D

** Moyenne

*** Ecart-type

III.4 Effet de la vitesse sur l'écoulement dans les milieux poreux

III.4.1 Bilans de masse et facteurs de retard

Afin d'étudier l'effet de la vitesse sur l'écoulement, des expériences en colonne ont été menées à deux vitesses distinctes : de $0,56 \pm 0,02$ cm/min à $0,87 \pm 0,01$ cm/min. Les figures III.14, III.15 et III.16 représentent les courbes d'élution dans les colonnes témoins, les colonnes de mélange et les colonnes stratifiées respectivement pour les deux vitesses ($0,56 \pm 0,02$ cm/min et $0,87 \pm 0,01$ cm/min).

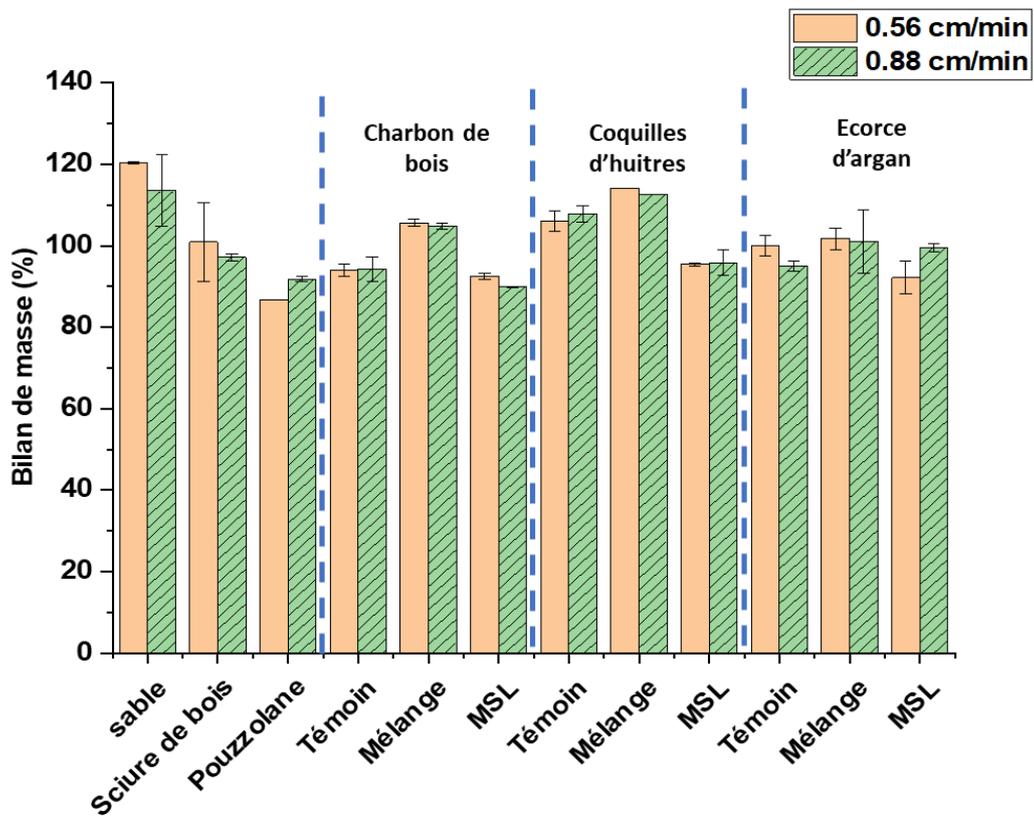


Figure III. 12: Effet de la vitesse d'écoulement sur le bilan de masse du traçage dans les colonnes témoins, colonnes de mélange et colonnes stratifiées à 0,56 cm/min (orange) et 0,88 cm/min (vert hachuré)

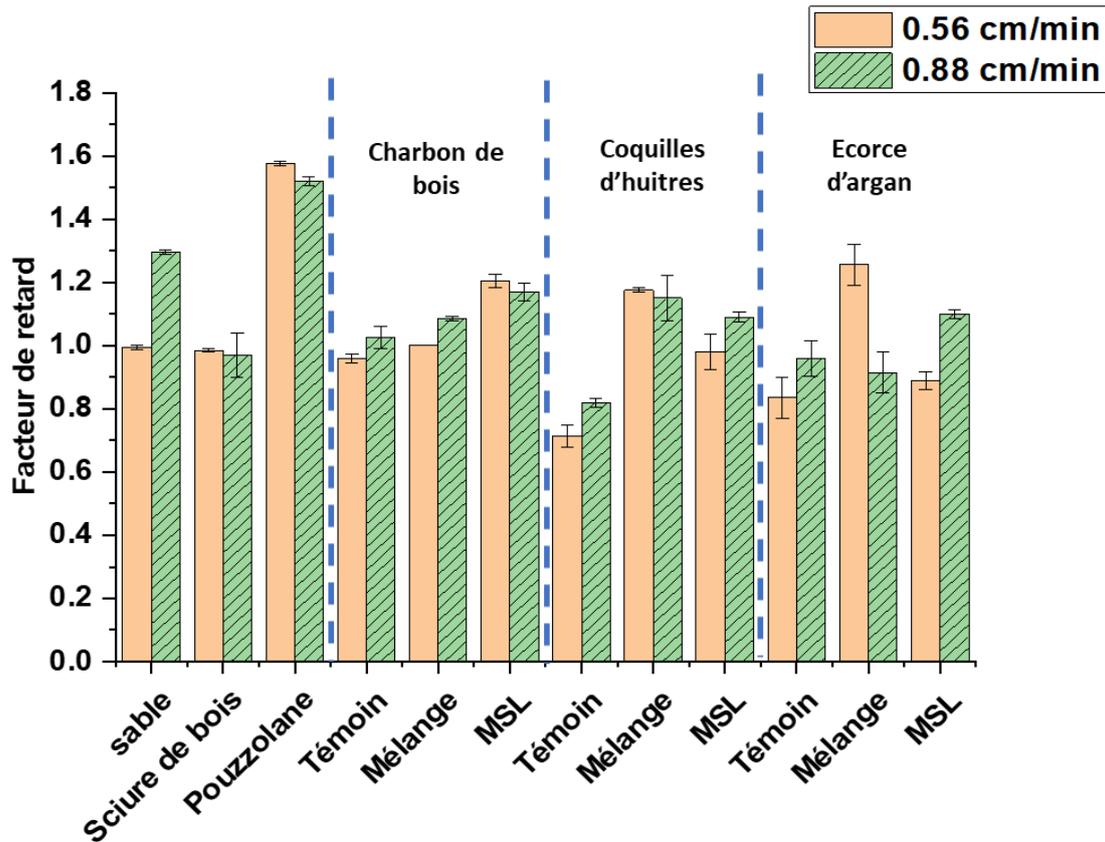


Figure III. 13: Effet de la vitesse d'écoulement sur le facteur de retard dans les colonnes témoins, de mélange et stratifiées à 0,56 cm/min (orange) et 0,88 cm/min (vert hachuré)

D'après la Figure III.12, on peut observer que la vitesse d'écoulement n'a pas d'effet sur le bilan de masse obtenu pour toutes les colonnes utilisées avec les différentes structures. Une légère diminution de bilan de masse a été observée uniquement pour les colonnes de sable à forte vitesse, à 0,88 cm/min pour atteindre une valeur de 113%, alors qu'il était à 120% à 0,57 cm/min (Tableau III. 10). Mais ces résultats restent toujours au-dessus de 100% à cause du relargage des sels de sable et dans ce cas le suivi du traceur par conductivité n'est pas adapté.

En se basant sur les courbes d'éluion des colonnes témoins (Figure III.14), on peut observer que pour la plupart des milieux poreux, les courbes d'éluions sont superposées lors du changement de la vitesse d'écoulement. Ceci permet de déduire que la vitesse n'a pas d'effet sur le temps de restitution du traceur de la colonne ce qui est confirmé par le calcul de facteur de retard et qui est présenté par la Figure III.13. Les colonnes de 100% de sable et de 100% d'écorce d'argan font l'exception de cette remarque, en obtenant des facteurs de retard R plus élevés lorsque la vitesse d'écoulement augmente pour les colonnes témoins. Ceci indique que le traceur nécessite plus de temps pour être restitué de la colonne par rapport aux molécules

d'eau à forte vitesse dans ces colonnes. (Dussaussoy et al., 2021) a aussi observé qu'une variation de la vitesse de Darcy de 0,37 cm/min à 0,72 cm/min n'avait pas d'effet ni sur le bilan de masse, ni sur le facteur de retard lors du changement de la vitesse de darcy, ce qui concorde généralement avec nos observations.

La Figure III.13 montre également que le facteur de retard n'est pas affecté par la variation de la vitesse d'écoulement pour les colonnes de mélanges de charbon de bois et de mélange des coquilles d'huitres. Par contre, le facteur de retard obtenu pour les colonnes de mélange d'écorce d'argan à 0,56 cm/min ($1,25 \pm 0,06$) est supérieur à celui obtenu à 0,88 cm/min ($0,92 \pm 0,06$) (Tableau III. 10). Ceci confirme que la variation de la vitesse d'écoulement n'impacte que les colonnes d'écorce d'argan.

Pour les colonnes stratifiées, la vitesse d'écoulement n'influence pas les valeurs du facteur de retard des colonnes de MSL charbon de bois. En revanche, une légère augmentation de ce facteur est observée dans les colonnes MSL coquilles d'huitres où R passe de $0,98 \pm 0,06$ à $1,09 \pm 0,01$ à $0,87$ cm/min. Cet écart devient plus grand dans les colonnes MSL d'écorce d'argan où R passe de $0,89 \pm 0,06$ à $0,51$ cm/min à $1,10 \pm 0,01$ (Tableau III. 10). Ces résultats sont en accordance avec Massei et al., (2002) et Ikni et al., (2013) qui ont trouvé que le facteur de retard augmente proportionnellement avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement dans les milieux poreux sur une gamme de vitesse plus importante de 0,2 cm/s jusqu'à 1,2 cm/s .

On peut conclure que la variation de la vitesse d'écoulement de 0,56 cm/min à 0,88 cm/min n'a pas d'effet sur le bilan de masse obtenu. La variation de vitesse n'impacte que le temps de séjour du traceur dans les colonnes d'écorce d'argan sous forme de mélange et stratifiées alors que les autres colonnes ne sont pas affectées significativement par ce changement de vitesse.

Tableau III.10: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de l'écoulement sur colonne et valeurs obtenues du bilan de masse et du facteur de retard dans les milieux hétérogènes à deux vitesses

Vitesse de Darcy (cm/min)	Porosité (%)	Densité apparente (g/cm ³)	Temps d'injection (min)	Facteur de retard (R)	Bilan de masse (%)
Sable					
0,57	49,79	1,55	5,33	0,99	120,35
0,88	49,65	1,59	3,35	1,29	113,50
Sciure de bois					
0,54	93,84	0,18	8,94	0,98	100,90
0,88	95,31	0,18	5,30	0,97	97,15
Pouzzolane					
0,58	62,65	0,86	5,54	1,57	86,70
0,88	62,65	0,85	3,74	1,52	91,85
Charbon de bois					
0,56	51,32	0,36	5,32	0,96	94,00
0,88	52,19	0,37	3,19	1,02	94,30
Coquilles d'huitres					
0,57	54,37	1,14	5,23	0,72	106,05
0,87	53,76	1,13	3,39	0,82	107,85
Ecorce d'argan					
0,55	43,26	0,74	4,30	0,84	100,10
0,84	43,26	0,74	3,05	0,96	94,95
Mélange charbon de bois					
0,57	49,87	1,27	5,18	1,00	105,65
0,89	49,31	1,26	5,17	1,00	105,65
Mélange coquilles d'huitres					
0,54	42,74	1,45	4,32	1,18	114,10
0,87	45,28	1,45	2,68	1,15	112,55
Mélange écorce d'argan					
0,51	50,72	1,29	5,94	1,26	101,75
0,83	52,21	1,30	3,46	0,92	101,05
MSL charbon de bois					
0,59	48,78	1,12	4,64	1,20	92,50
0,89	48,12	1,12	3,09	1,17	89,93
MSL coquilles d'huitres					
0,54	52,58	1,17	5,70	0,98	95,40
0,87	44,28	1,17	3,40	1,09	95,85
MSL écorce d'argan					
0,53	52,49	1,12	5,91	0,89	92,15
0,89	51,97	1,11	3,29	1,10	99,55

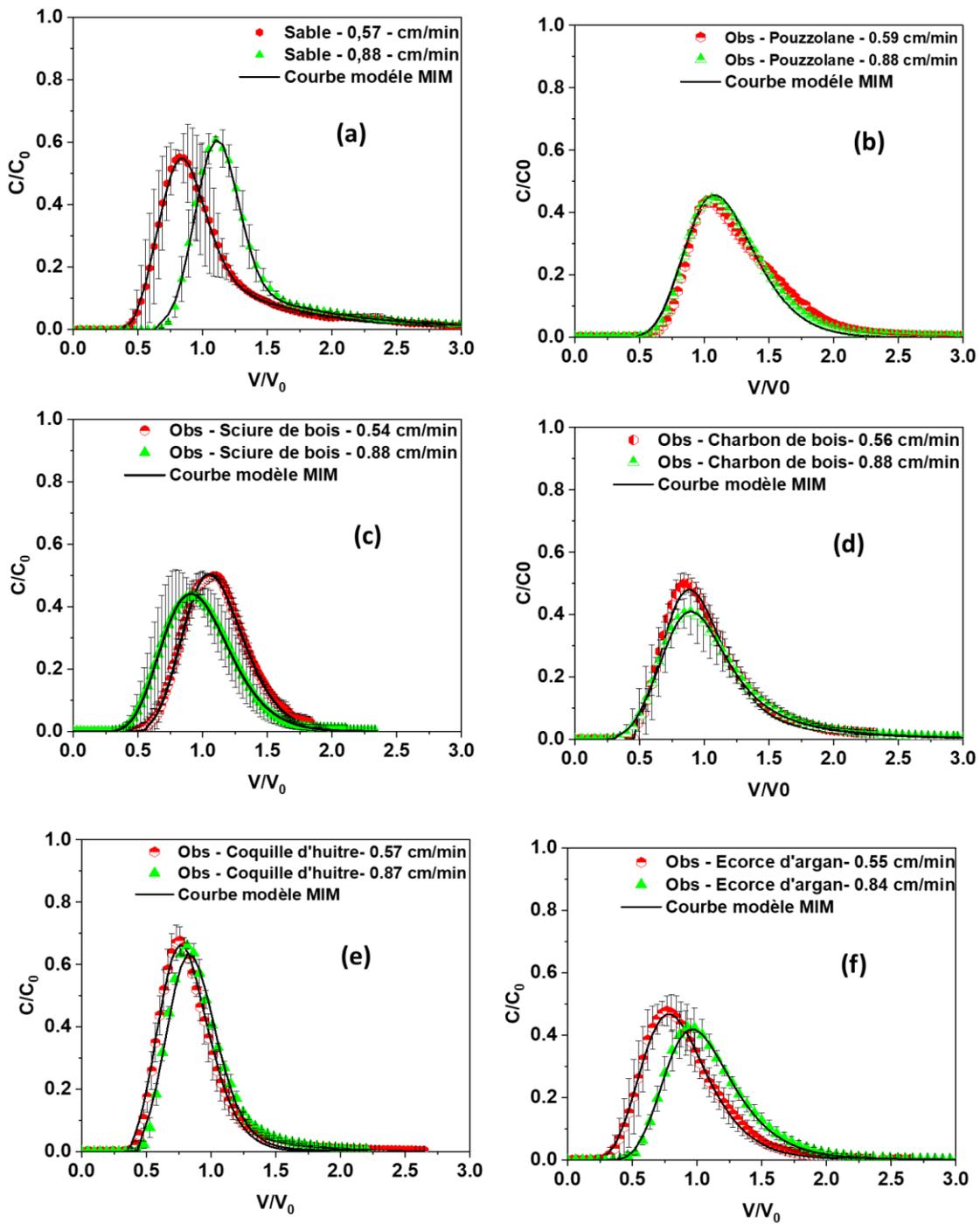


Figure III. 14: Courbes d'élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes témoins : sable (a), pouzzolane (b), sciure de bois (c), charbon de bois (d), coquilles d'huitres (e) et écorce d'argan (f) à deux vitesses de Darcy 0,56 cm/min (rouge) et 0,88 cm/min (vert)

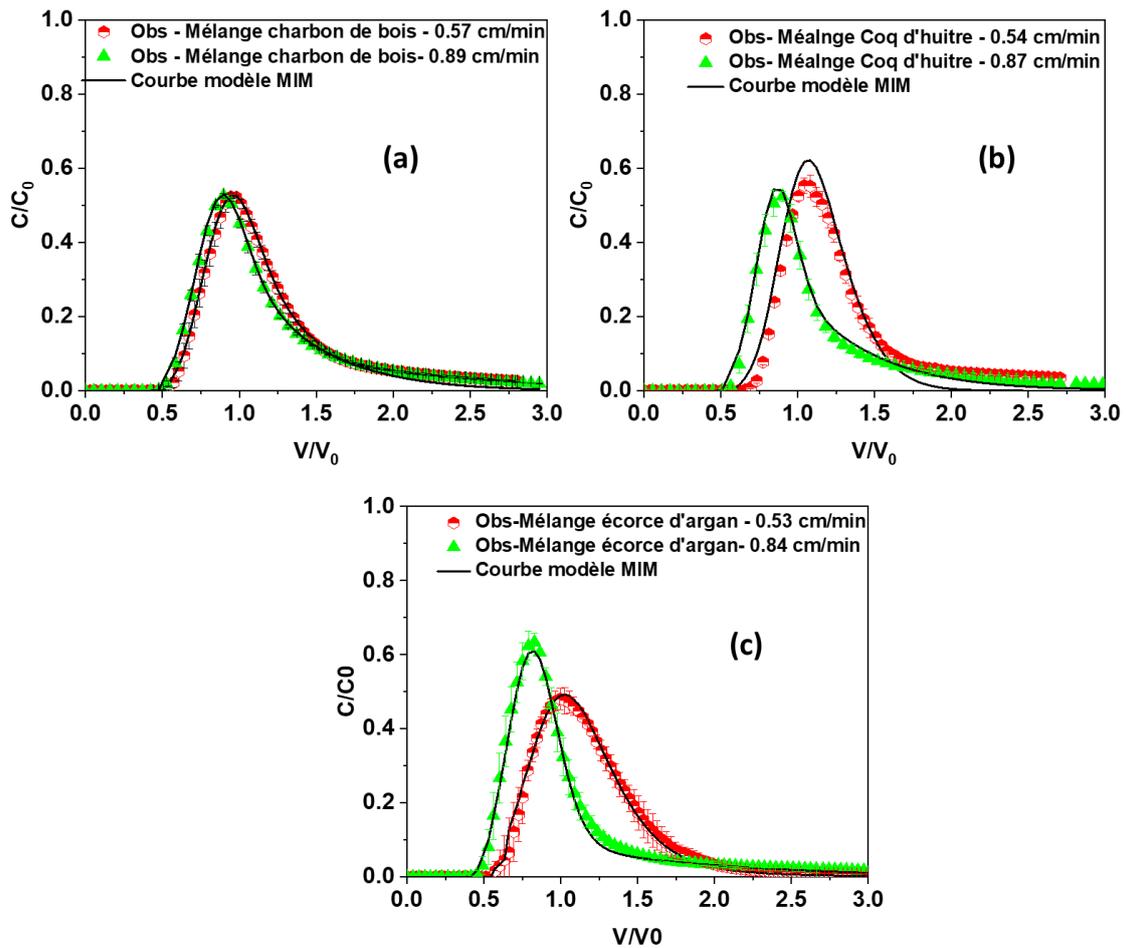


Figure III. 15: Courbes d'éluion expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes de mélange : de charbon de bois (a), des coquilles d'huitres (b) et d'écorce d'argan (c) à deux vitesses de Darcy 0,56 cm/min (rouge) et 0,88 cm/min (vert)

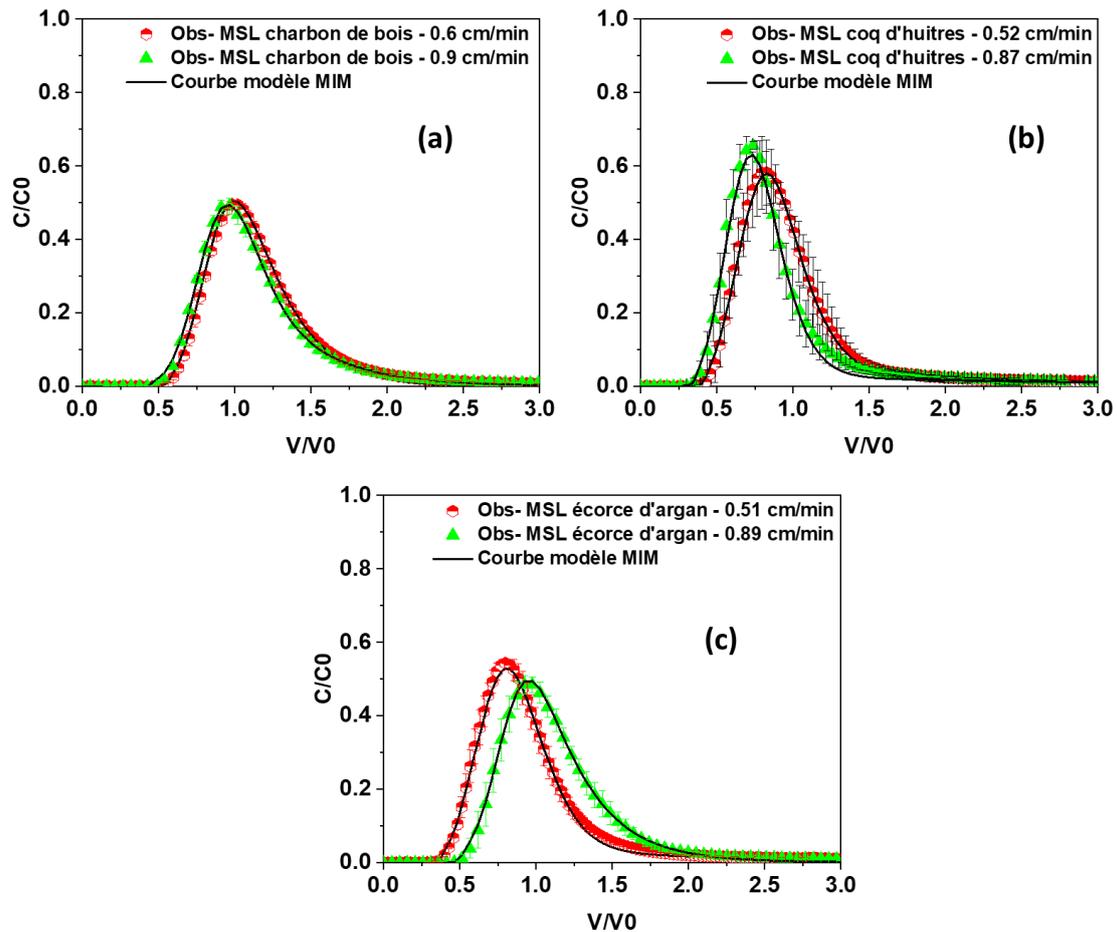


Figure III. 16: Courbes d'élution expérimentales et modélisées du traceur dans les colonnes stratifiées : MSL charbon de bois (a), MSL coquilles d'huitres (b) et MSL écorce d'argan (c) à deux vitesses de Darcy 0,56 cm/min (rouge) et 0,88 cm/min (vert)

III.4.2 Effet de la vitesse sur l'uniformité l'écoulement dans les milieux adsorbants

La Figure III.17 et le Tableau III. 11 montrent que l'augmentation de la vitesse de Darcy entraîne une légère baisse du degré d'uniformité de l'écoulement dans les colonnes des sciures de bois et d'écorces d'argan. Ceci est confirmé par la diminution de la fraction mobile dans la colonne des sciures de bois de 98% à 0,54 cm/min à 89% à 0,88 cm/min. Pour les colonnes témoins d'écorce d'argan, une augmentation de la fraction mobile est observée lors de l'augmentation de la vitesse de 80,5 ± 5,7% à 0,55 cm/min à 93,5 ± 0,4% à 0,84 cm/min. Cependant, pour toutes les autres colonnes témoins, la variation de la vitesse de Darcy ne semble pas affecter significativement le pourcentage de la fraction mobile dans cette gamme de vitesse (Tableau III. 11). Toutefois Dussaussoy et al., (2021) ont aussi reporté qu'une variation de la vitesse de Darcy de 0,37 cm/min à 0,72 cm/min n'affecte pas l'écoulement.

Costa et al., (2007) ont eu aussi la même observation sur une autre gamme de vitesse, suggérant qu'une augmentation de vitesse de 0,002 cm/min à 0,04 cm/min, ne produit qu'un léger effet sur l'homogénéité l'écoulement.

En ce qui concerne les colonnes de mélange, l'augmentation de la vitesse de Darcy entraîne une diminution de l'uniformité d'écoulement au niveau des colonnes de mélange de charbon de bois avec une fraction d'eau mobile qui passe de $80,3 \pm 3,1$ % à 0,57 cm/min à $75 \pm 1,7$ % à 0,89 cm/min (Tableau III. 11). Ceci signifie que les zones participant à l'écoulement convectif représentent de 75 % à 80% du volume total d'eau, confirmant aussi l'hypothèse que l'augmentation de la vitesse de l'écoulement, sur la plage de variation étudiée, ne semble pas modifier significativement l'écoulement. Ces observations sont similaires à celles obtenues dans les colonnes de 100% charbon de bois avec une fraction d'eau mobile légèrement supérieure à celle de mélange de charbon de bois. Le même comportement a été observé pour les colonnes de mélange des coquilles d'huitres, mais avec une fraction d'eau mobile qui diminue fortement en fonction de l'augmentation de la vitesse d'écoulement de $81 \pm 1,5$ % à 0,54 cm/min et $66 \pm 1,8$ % à 0,87 cm/min (Tableau III. 11). Ceci signifie que plus la vitesse d'écoulement augmente plus la fraction d'eau mobile diminue, et par conséquent l'écoulement devient plus hétérogène et régionalisé. Massei et al., (2002) ; Benamar et al., (2005) et Ikni et al., (2013) ont également trouvé que l'uniformité d'écoulement et la fraction d'eau mobile diminuent à mesure que la vitesse d'écoulement augmente.

Par ailleurs, pour le mélange d'écorce d'argan la variation de vitesse n'a pas d'influence sur l'uniformité d'écoulement (fraction mobile de $73 \pm 1,4$ % à faible vitesse et de $76 \pm 1,7$ % à forte vitesse)

En ce qui concerne les colonnes stratifiées, l'augmentation de la vitesse de Darcy n'a aucun effet ni sur la fraction mobile obtenue pour les colonnes de MSL de charbon de bois (75 ± 1 %), ni pour les colonnes MSL d'écorce d'argan (83 ± 2 %) (Tableau III. 11). Cependant, une légère augmentation de cette fraction a été observée dans les colonnes MSL des coquilles d'huitres (de $75 \pm 1,2$ % à 0,54 cm/min à $86 \pm 1,2$ % à 0,87 cm/min). Ceci indique que l'écoulement devient un peu plus homogène dans les colonnes MSL coquilles d'huitres à forte vitesse (Figure III.17). Ces résultats sont en contradiction avec ceux observés dans le cas des colonnes de mélanges et avec ceux obtenus par Massei et al., (2002) ; Benamar et al., (2005) et Ikni et al., (2013). Ces auteurs ont utilisé un gravier qui se caractérise par une granulométrie et une distribution hétérogène de taille des pores, et ils ont déclaré que la variation de vitesse

d'écoulement peut affecter l'homogénéité d'écoulement. Lorsque la vitesse d'écoulement augmente, la fraction d'eau mobile qui participe à l'écoulement diminue.

On remarque que dans la plupart des cas la dispersivité varie inversement avec la fraction mobile. Pour les colonnes témoins, dans les cas des sciures de bois et de la pouzzolane, l'augmentation de la vitesse cause une augmentation de la dispersivité, conformément aux résultats observés par Ikni et al., (2013); Dussaussoy et al., (2021). Cependant, pour le charbon de bois, les coquilles d'huitres et l'écorce d'argan la dispersivité diminue légèrement lors de l'augmentation de la vitesse d'écoulement. Mais dans tous les cas la dispersivité reste dans le même ordre de grandeur que la taille des grains du milieu poreux utilisé. Donc, dans le cas des milieux poreux qui se caractérisent par une grande porosité, la dispersivité varie proportionnellement avec la vitesse d'écoulement. Cela est dû en partie à l'augmentation de la tortuosité de l'écoulement à des vitesses plus élevées dans ces milieux. En revanche, la dispersivité diminue légèrement quand la vitesse d'écoulement augmente pour les milieux poreux qui ont une porosité moyenne.

La dispersivité des colonnes de mélange ne varie pas significativement dans les colonnes de mélange de charbon de bois et des coquilles d'huitres malgré le changement de la vitesse (Figure III.18). Cette dispersivité varie entre $0,32 \pm 0,05$ cm à $0,57$ cm/min et $0,27 \pm 0,01$ cm à $0,89$ cm/min pour le mélange de charbon de bois (Tableau III. 11) et de $0,21 \pm 0,04$ cm à $0,54$ cm/min vers $0,19 \pm 0,01$ cm à $0,87$ cm/min pour le mélange des coquilles d'huitres. Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse implique une diminution de la dispersivité pour la colonne de mélange d'écorce d'argan, en passant de $0,75 \pm 0,05$ cm à $0,51$ cm/min à $0,28 \pm 0,02$ cm à $0,83$ cm/min (Tableau III. 11) (Figure III.18). La même observation a été remarquée pour les colonnes de 100% écorce d'argan. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux rapportés par Dussaussoy et al., (2021) qui ont observé une légère augmentation de la dispersivité lors de l'augmentation de la vitesse de Darcy de $0,37$ cm/min ($0,40 \pm 0,16$ cm) à $0,72$ cm/min ($0,58 \pm 0,10$ cm). Par contre, Massei et al., (2002) ont remarqué que l'augmentation de la vitesse de darcy du $0,012$ cm/s à $0,032$ cm/s entraîne une diminution de la dispersivité de $1,62$ cm à $0,94$ cm. En revanche, pour une augmentation de la vitesse de $0,032$ cm/s jusqu'à $0,487$ cm/s, aucune variation de la dispersivité n'a été observée. Ces observations confirment que la variation de la vitesse d'écoulement peut influencer la valeur de dispersivité dans les deux sens. En effet ce paramètre est un paramètre complexe qui dépend également de la tortuosité du milieu, et cette dernière a plus d'impact sur la dispersivité du milieu que la vitesse d'écoulement.

La dispersivité des colonnes stratifiées augmente légèrement avec l'augmentation de la vitesse pour la colonne MSL de charbon de bois : $0,55 \pm 0,01$ cm à $0,59$ cm/min et $0,66 \pm 0,07$ cm à $0,89$ cm/min, alors qu'elle diminue pour les colonnes MSL coquilles d'huitres d'une manière plus significative (de $0,72 \pm 0,08$ cm à $0,54$ cm/min à $0,38 \pm 0,03$ à $0,87$ cm/min). Ceci signifie que l'écoulement est plus dispersif dans ces colonnes lors d'un écoulement à faible vitesse et moins homogène que l'écoulement ayant lieu dans le même milieu à forte vitesse. En revanche, pour les colonnes MSL écorce d'argan, nous n'avons pas constaté une différence significative de la dispersivité ($0,67 \pm 0,18$ cm à $0,53$ cm/min et de $0,59 \pm 0,04$ cm à $0,89$ cm/min) (Tableau III. 11) (Figure III.18).

Prédélus et al., (2017) ont étudié l'effet de la vitesse sur l'écoulement, et ils ont constaté qu'une variation de la vitesse de $0,025$ cm/min à $0,127$ cm/min entraîne une légère diminution de la dispersivité de $0,9$ cm à $0,7$ cm. Par contre cette augmentation de la vitesse d'écoulement a entraîné une régionalisation de l'écoulement avec une fraction d'eau mobile qui passe de 86% à $0,025$ cm/min à 55% à $0,127$ cm/min. Le coefficient d'échange de soluté obtenu dans ces conditions était plus élevé à faible vitesse, ce qui permet d'avoir un échange de soluté plus rapide à cette vitesse d'écoulement.

En résumé, sur la plage de variation des vitesses retenues dans cette étude, nous n'avons pas pu constater de différences significatives en termes de bilan de masse, facteur de retard et d'uniformité d'écoulement dans la plupart des colonnes avec les différentes structures, alors que la dispersivité était le paramètre qui était le plus impacté par cette légère variation de vitesse. Compte tenu des données de la littérature (Costa et al., 2007), il semble toutefois préférable d'appliquer une vitesse de Darcy faible afin de réduire les zones d'eau immobiles et d'améliorer la capacité du système à retenir la matière polluante lors de l'utilisation de ce système pour le traitement des eaux et particulièrement les margines.

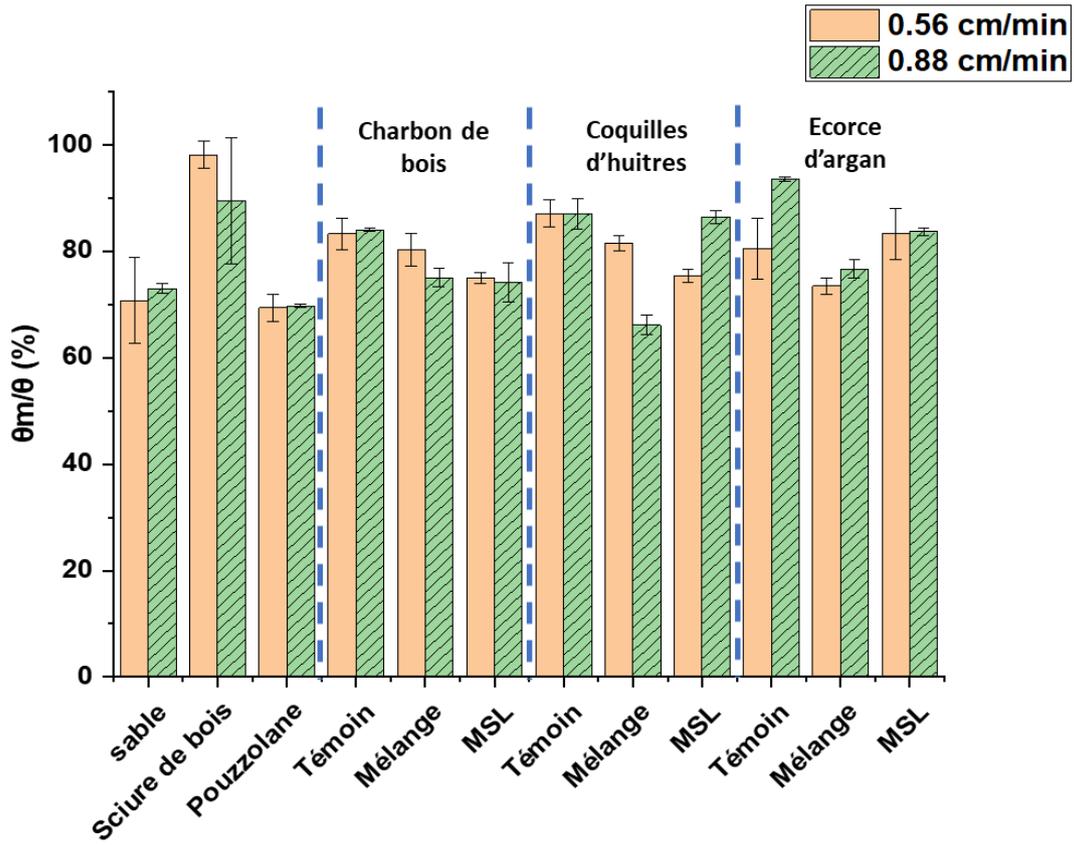


Figure III. 17: Effet de la vitesse sur le pourcentage de la fraction mobile θ_m/θ (%)

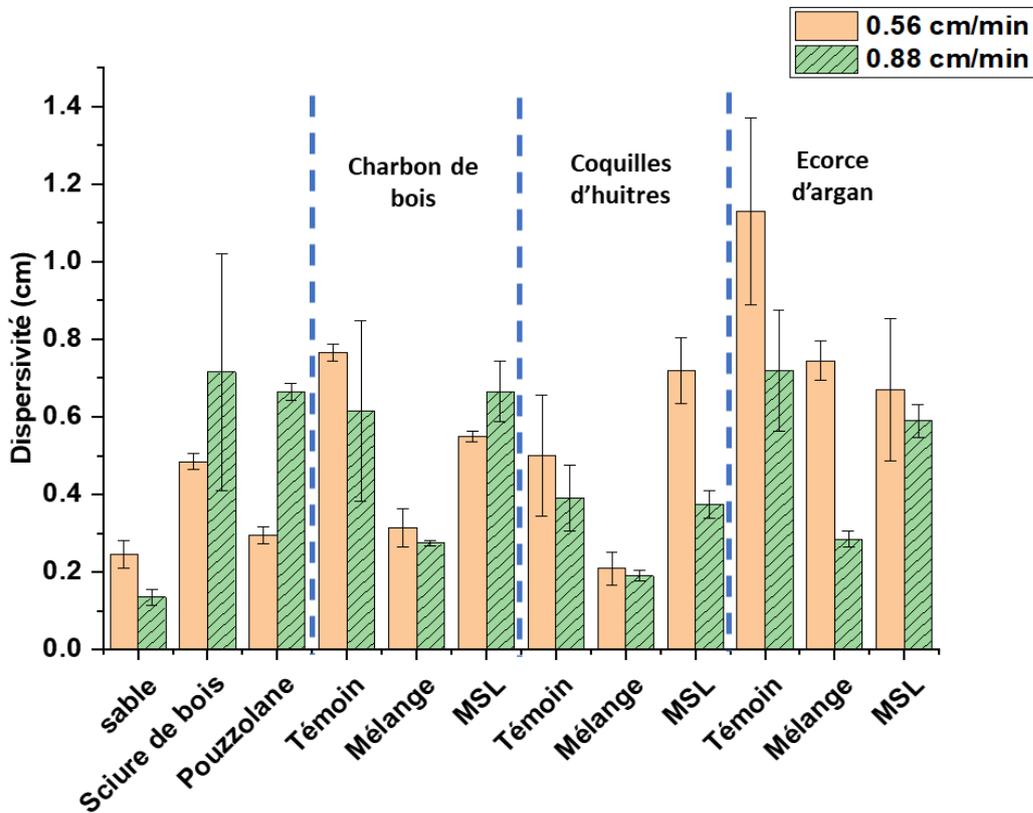


Figure III. 18: Effet de la vitesse sur la dispersivité (cm)

Tableau III.11: Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus dans les milieux hétérogènes à deux vitesses grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D

Milieu poreux	Vitesse de Darcy (cm/min)	λ (cm)		θ_{im}		$\theta m/\theta$ (%)		α (min-1)		R ²
		Valeurs	S.E.Coeff.	Valeur	S.E.Coeff.	Valeur	Valeur	S.E.Coeff.		
Sable	0,57	0,245	1,16E-02	1,46E-01	9,86E-04	70,75	2,04E-02	5,45E-04	0,99	
	0,88	0,135	4,47E-03	1,34E-01	1,18E-03	73,00	2,23E-02	7,46E-04	0,99	
Sciure de bois	0,53	0,485	2,23E-02	1,75E-02	2,74E-02	98,15	1,14E-03	2,42E-02	0,99	
	0,88	0,715	1,96E-02	1,00E-01	7,33E-03	89,50	2,25E-02	9,22E-02	0,99	
Pouzzolane	0,58	0,295	6,48E-02	1,92E-01	1,78E-03	69,40	1,60E-01	3,01E-02	0,97	
	0,88	0,665	1,88E-01	2,89E-01	2,94E-03	69,70	8,74E-05	3,87E-01	0,99	
Charbon de bois	0,56	0,765	3,65E-02	8,65E-02	2,60E-03	83,25	6,39E-03	8,63E-04	0,99	
	0,88	0,615	1,85E-02	1,04E-01	1,16E-03	84,00	2,11E-02	1,22E-03	0,99	
Coquilles d'huitres	0,57	0,500	6,48E-02	2,16E-02	2,93E-03	87,10	7,02E-03	7,59E-03	0,99	
	0,87	0,390	2,19E-01	5,88E-02	7,22E-02	87,05	1,08E-02	4,35E-03	0,97	
Ecorce d'argan	0,55	1,345	4,60E-02	8,44E-02	2,21E-03	80,55	7,41E-06	2,35E-03	0,98	
	0,83	0,720	1,88E-02	3,72E-02	5,15E-03	93,50	6,94E-03	1,18E-03	0,97	
Mélange charbon de bois	0,57	0,315	1,94E-02	1,08E-01	1,64E-03	80,30	2,50E-02	1,24E-03	0,99	
	0,89	0,275	2,28E-02	1,23E-01	2,34E-03	75,00	4,26E-02	2,24E-03	0,99	
Mélange coquilles d'huitres	0,54	0,210	1,50E-02	9,34E-02	3,12E-02	81,45	1,45E-02	8,99E-02	0,97	
	0,87	0,190	2,21E-02	1,78E-01	2,87E-03	66,10	3,27E-02	3,33E-03	0,98	

Chapitre III

Mélange écorce d'argan	0,51	0,745	2,15E-02	1,35E-01	1,65E-03	73,44	1,15E-03	3,62E-04	0,98
	0,83	0,285	1,39E-02	1,21E-01	1,10E-03	76,64	1,56E-02	6,70E-04	0,99
MSL charbon de bois	0,59	0,550	2,06E-02	1,22E-01	1,71E-03	75,00	5,55E-03	5,24E-04	0,98
	0,89	0,665	2,70E-02	1,34E-01	1,94E-03	74,15	8,81E-03	8,38E-04	0,99
MSL coquilles d'huitres	0,52	0,720	2,43E-02	1,22E-01	1,29E-03	75,35	2,53E-03	3,35E-04	0,99
	0,87	0,375	1,51E-02	6,02E-02	1,37E-03	86,45	1,56E-02	1,25E-03	0,99
MSL écorce d'argan	0,51	0,670	1,08E-02	8,73E-02	6,37E-04	83,30	7,43E-03	2,16E-04	0,99
	0,89	0,590	2,57E-02	8,91E-02	2,37E-03	83,65	9,65E-03	1,13E-03	0,99

III.5 Synthèse de la quantification de l'écoulement dans les milieux poreux et effet de configuration de mise en place du system filtrant

Dans cette étude, nous avons effectué des tests de traçage pour caractériser l'écoulement dans différentes colonnes contenant différents adsorbants avec différentes structures. Nous avons comparé l'écoulement dans les colonnes témoins contenant (100% de sable, 100% de la sciure de bois, 100% pouzzolane, 100% charbon de bois, 100% coquilles d'huitres et 100% écorce d'argan), les colonnes de mélange contenant 70% de sable, 10% de sciure de bois et 20% des adsorbants (charbon de bois, coquilles d'huitres et écorce d'argan) et les colonnes stratifiées. Dans cette partie nous allons faire une synthèse des résultats, afin de comparer l'effet des structures utilisées sur la nature d'écoulement à faible vitesse.

Grace à l'étude des courbes d'élution et de la modélisation numérique, nous avons déduit que l'écoulement était plus homogène dans les colonnes témoins qui contiennent les adsorbants à 100% (charbon de bois, coquilles d'huitres et écorce d'argan), dû à l'homogénéité de taille des grains et des pores, notamment dans les colonnes des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan ayant une fraction d'eau mobile importante (Figure III.19). Ces adsorbants ont été utilisés pour le traitement des eaux, mais à notre connaissance, aucune étude documentaire n'a été trouvée sur le comportement hydrodynamique de ces adsorbants naturels. Cependant, les résultats trouvés sont comparables à ceux obtenus par Lamy et al., (2008); Bai et al., (2018); Dussaussoy et al., (2021) qui ont constaté des fractions d'eau mobile similaires dans des milieux poreux homogènes.

Le mélange de ces adsorbants à 20% avec le sable à 70% et 10% de sciure de bois perturbe l'homogénéité du milieu, ce qui entraîne une diminution de la fraction mobile dans ces milieux. Ceci indique que l'écoulement devient moins homogène et plus régionalisé dans ces colonnes et que le transport par convection diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que le mélange des adsorbants naturels avec le sable à 70% présentant un écoulement non uniforme, a entraîné cette diminution du pourcentage de la fraction mobile dans le milieu. Bien que l'écoulement dans les sciures de bois soit parfaitement homogène, ce matériau ne représente que 10% des colonnes de mélange. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Rosqvist et Destouni, (2000) et Woodman et al., (2015) qui ont observé une distribution non uniforme de l'écoulement dans des milieux poreux non homogènes, tel que les déchets municipaux solides, avec des courbes d'élution asymétriques. Il faut cependant noter qu'il s'agit de matériaux poreux différents en termes de structure physique.

La Figure III.19 montre que pour les colonnes MSL charbon de bois et MSL coquilles d’huitres, le pourcentage de la fraction mobile diminue par rapport à celui obtenu dans les colonnes de 100% adsorbant et les colonnes de mélange pour ces deux adsorbants. Ceci indique que l’écoulement devient plus régionalisé et le pourcentage des pores qui participe à l’écoulement par convection diminue. Ces observations peuvent être expliquées par le fait que l’ajout des couches perméables de pouzzolane ayant une fraction mobile plus faible impacte l’homogénéité de l’écoulement. Il est à noter que la pouzzolane représente 50% des colonnes de stratifiées. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Eregno et Heistad, (2019) qui ont utilisé des colonnes stratifiées contenant des couches successives de sol, de filtralite, de sable fin et une couche de gravier. Les résultats trouvés montrent que l’écoulement n’est pas homogène dans ce milieu et les courbes d’élutions asymétriques obtenues témoignent d’un écoulement régionalisé. Cependant, pour les colonnes MSL d’écorce d’argan la fraction mobile augmente significativement, indiquant que l’écoulement devient plus homogène dans ce cas.

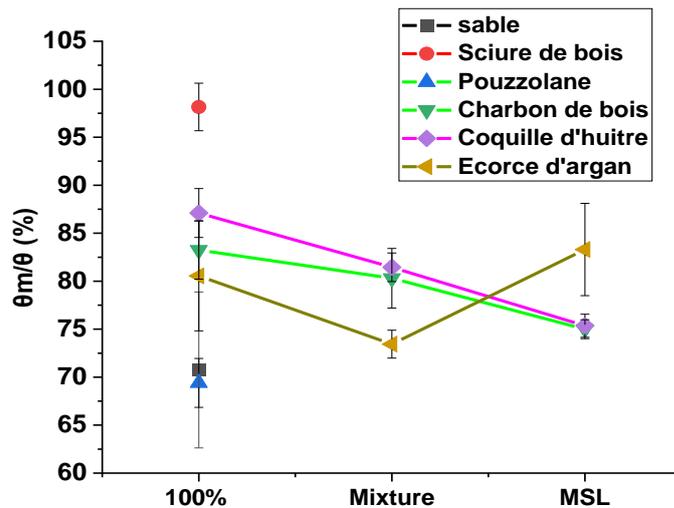


Figure III. 19 : Effet de la structure utilisée (milieux poreux à 100%, mélange et stratification) sur la fraction d’eau mobile

La Figure III.20 montre que les adsorbants à 100% ont des dispersivités différentes. On peut remarquer que les coquilles d’huitres sont un milieu adsorbant moins dispersif, que le charbon de bois et l’écorce d’argan. La fraction mobile de ces colonnes augmente quand la dispersivité diminue. Torkezaban et al., (2008); Lamy et al., (2009); Bai et al., (2017) ont aussi observé que la fraction mobile est inversement proportionnelle avec la dispersivité du milieu.

Nous avons observé également que la dispersivité de ces adsorbants diminue après leur mélange avec les sciures bois et le sable ayant une faible dispersivité. Ceci explique la diminution de dispersivité globale dans les colonnes de mélange par rapport aux colonnes qui contiennent les adsorbants à 100%. En revanche, l'écoulement dans les colonnes de mélange d'écorce d'argan devient plus dispersif, suivi par le mélange de charbon de bois et celui des coquilles d'huitres avec un écoulement le plus homogène et moins dispersif (Figure III.20).

La Figure III.20 montre que toutes les colonnes MSL ont presque la même dispersivité, ce qui indique que l'ajout de 20% d'adsorbant n'entraîne pas d'effet significatif sur la dispersivité du milieu. En revanche, l'écoulement devient plus dispersif dans les colonnes de MSL charbon de bois et MSL coquilles d'huitres, mais il reste presque stable entre les colonnes de mélange d'écorce d'argan et MSL d'écorce d'argan. Ces résultats ont été attendus, puisque la dispersivité augmente avec l'augmentation de l'hétérogénéité du milieu. Ceci peut s'expliquer également par l'augmentation de la tortuosité des chemins d'écoulement (Levy et al., 2007; Lamy et al., 2009; Bai et al., 2017)

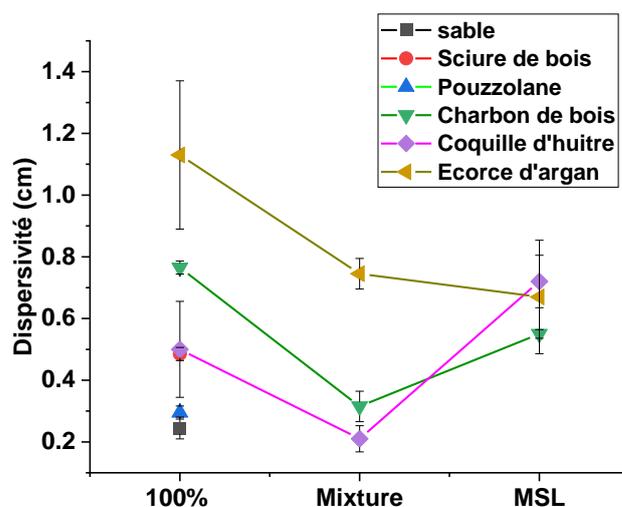


Figure III. 20: Effet de structure des colonnes sur la dispersivité (cm) du milieu

En résumé, le changement de la vitesse de Darcy n'a pas d'effet significatif sur l'écoulement. Cependant, le choix des adsorbants influence le degré d'uniformité d'écoulement et la dispersivité, particulièrement dans les colonnes de 100% d'adsorbants et les colonnes de mélanges, mais cette influence est moins importante dans les colonnes de MSL. L'effet de la structure utilisée est plus significatif dans les colonnes à 100% d'adsorbants avec une fraction

mobile et une dispersivité plus élevées, ce qui indique que l'écoulement est uniforme et dispersif dans ces colonnes. Ces deux paramètres ont diminué dans les colonnes de mélange, ce qui signifie que l'écoulement devient moins homogène. De plus, on observe une plus grande dispersion et une régionalisation plus prononcée de l'écoulement dans les colonnes stratifiées contenant du charbon de bois et des coquilles d'huîtres par rapport aux colonnes de mélange. En revanche, pour les colonnes d'écorce d'argan, nous avons constaté que l'écoulement était plus homogène dans les colonnes stratifiées que dans la colonne de mélange d'écorce d'argan. Ces résultats indiquent que l'utilisation des colonnes contenant les adsorbants à 100% permettra de traiter les effluents liquides d'une manière plus efficace de point de vue rendement et pourcentage d'abattement, puisque le pourcentage des pores utilisés au cours du transport par convection est plus important dans ces colonnes. En revanche de point de vue durabilité de vie des filtres adsorbants dans les colonnes, l'utilisation des colonnes MSL qui se caractérisent par un écoulement régionalisé peut-être le meilleur atout.

III.6 Etude du transfert des margines

Les margines sont des effluents liquides issus de l'extraction d'huile d'olive. Ce sont des effluents de nature complexe à cause de leur composition chimique diversifiée et de leur richesse en matière organique et principalement des composés phénoliques. Les margines non traitées présentent un problème écologique très inquiétant qui exige leur traitement ou une gestion bien spécifique avant de les évacuer dans l'environnement (Benyahia et Zein, 2003). Plusieurs travaux sont consacrés au traitement des margines par différents procédés, tel que l'adsorption (Dehmani et al., 2020; Elayadi et al., 2020), la coagulation-floculation (Achak et al., 2008; Sbai et Loukili, 2015; Elayadi et al., 2019) et l'infiltration-percolation (Achak et al., 2009; Benamar et al., 2020). Le traitement des margines par ce dernier procédé a fait l'objet de plusieurs travaux, dans lesquels on s'intéresse à l'efficacité du filtre et à la rétention de la matière organique, sans prendre en compte l'effet de l'hydrodynamique et la nature d'écoulement sur l'efficacité du système. Dans cette partie nous allons étudier le transfert des margines dans les milieux adsorbants utilisés pour le traitement des margines, et s'intéresser aux mécanismes d'interaction entre les margines et les milieux poreux.

Pour cela, les expériences en colonne ont pour objectif de mettre en évidence l'effet des propriétés hydrodynamiques des milieux poreux sur le transfert des margines. Nous avons opté pour le suivi de la concentration des composés phénoliques présents dans les margines afin de les utiliser comme indicateur du transfert des margines dans les milieux poreux. Ce choix a été dû au fait que les polyphénols sont les composés principalement responsables à la plupart des

effets polluants que les margines possèdent. De plus, leur comportement est similaire à la grande majorité des matières organiques. En outre, selon Aissam et al., (2007) et Adhoum et Monser, (2004), les composés phénoliques sont responsables de la coloration des margines.

Le transfert de ces composés a été étudié comme pour les expériences de traçage, pour les colonnes stratifiées en conditions saturées. Une comparaison de la caractérisation du transport et de rétention des polyphénols des margines dans ces colonnes stratifiées avec les colonnes témoins contenant 100% d'adsorbant a été également effectué. Le choix de ces deux milieux poreux a été basé sur les résultats des tests de traçages, qui ont montré que l'écoulement dans les colonnes témoins était plus uniforme que les colonnes de mélange. En outre les colonnes stratifiées sont les plus représentatives des colonnes d'infiltration-percolation utilisées pour le traitement des margines (chapitre 2). Les tests de traçages ont montré également que la variation de vitesse n'a pas d'influence significative sur le transport du traceur dans la plupart des milieux poreux. Pour cela l'étude du transfert des margines, à faible vitesse d'écoulement a été privilégiée ici.

Pour faire cela, des expériences à l'échelle des colonnes de laboratoire ont été réalisées en conditions saturées. Les margines ont été injectées à un volume de $1/3 V_0$. Ceci est suivi par l'injection d'une solution neutre ($\text{NaCl } 10^{-4} \text{ mol/L}$) jusqu'à l'obtention de la concentration initiale en sortie de la colonne. Des échantillons des margines ont été récupérés à la sortie de la colonne chaque 2 min tout au long de l'expérience. Ensuite une analyse des courbes d'élution par le calcul de bilan de masse BM et du facteur de retard R, ainsi que le calage des données expérimentales sur le modèle mathématique MIM ont permis de déterminer les paramètres liés au transport tels que la dispersivité et la teneur en eau immobile, ainsi que les paramètres de rétention des polyphénols comme le coefficient de dépôt (K_{Att}) et le coefficient de relargage (K_{Det}). L'utilisation de ce genre de modèle avec un terme d'adsorption et un terme de désorption a été rapportée par plusieurs auteurs pour décrire le transport des colloïdes, des nanoparticules de polyphénols (Mystrioti et al., 2015) et des tensioactifs (Adrian et al., 2018; Chung, 1991; Dussaussoy et al., 2021). Ce modèle peut être appliqué aussi pour les polyphénols, en admettant que l'adsorption se fait en monocouche et suit le modèle de Langmuir. Pour notre cas, nous allons supposer que l'adsorption suit ce modèle d'adsorption et que l'interaction entre les molécules adsorbées et que l'adsorption se fait d'une manière identique en tout point de la surface. Cette hypothèse d'adsorption est également employée par Mishra et Patel, (2008). Ces auteurs indiquent que l'adsorption sur le charbon de bois suit le

modèle de Langmuir. La même hypothèse a été employée par d'autres auteurs pour les coquilles d'huitres (Jung et al., 2016) et l'écorce d'argan (Laabd et al., 2017).

III.6.1 Transport et rétention des polyphénols des margines dans les colonnes témoins

Cette partie est consacrée à l'étude du transfert des polyphénols dans les colonnes témoins contenant les adsorbants à 100%. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau III. 12. Les Figures III.22-a-b-c représentent les courbes d'élution des polyphénols des margines dans les colonnes de 100% charbon de bois, 100% coquilles d'huitres et 100% écorce d'argan respectivement.

III.6.1.1 Transport des margines dans les colonnes témoins

La Figure III.21-a représente la courbe d'élution des polyphénols des margines dans la colonne témoin du charbon de bois, et on remarque que les composés phénoliques sortent plus tôt que le traceur à $0,24 V/V_0$. Le pic de la courbe est obtenu à $0,66 V/V_0$ à une concentration relative maximale de $0,39 C/C_0$. On remarque que la forme de la courbe est asymétrique avec une longue trainée. Toutes ces observations sont indicatives que les polyphénols ont été restitués de la colonne plus rapidement que le traceur. Ces observations ont été appuyées par les facteurs de retards inférieurs à l'unité ($0,77$) (Tableau III. 12). Ceci laisse supposer un transport préférentiel des polyphénols dans les colonnes de charbon de bois (Bai et al., 2018), causant un temps de séjour plus faible au sein du milieu poreux. Ceci impliquera une faible rétention des composés phénoliques. Le calcul du bilan de masse obtenu confirme cette remarque ($77,1 \pm 0,7\%$). Par conséquent $22,9\%$ de ces composés ont été retenus. Ceci peut être expliqué par le fait que le charbon de bois est caractérisé par une surface spécifique importante (Figure III.6), ou par l'affinité entre ce milieu poreux et les composés phénoliques.

Contrairement aux colonnes de charbon de bois, les courbes d'élution des colonnes des coquilles d'huitres se caractérisent par une percée très précoce à $0,2 V/V_0$, suivie par une lente augmentation de la concentration des polyphénols pour atteindre un pic à $0,93 V/V_0$ avec une concentration relative maximale de $0,6 C/C_0$. Ceci a été suivi par une chute brutale de la concentration pour revenir rapidement à l'état initial à $1,5 V/V_0$. Ces observations donnent des indications de présence de chemins préférentiels qui permettent aux polyphénols d'être restitués de la colonne plus rapidement que le traceur (Figure III.21-b). D'autre part, les valeurs de C/C_0 élevées obtenues indiquent que le bilan de masse est proche de l'unité et que la rétention des composés phénoliques est très faible par cette colonne. Ces observations ont été confirmées un facteur de retard faible ($0,76 \pm 0,03$) et qui peut être dû à l'exclusion d'un

pourcentage des pores du milieu poreux, alors que le bilan de masse obtenu ($103,8 \pm 1,4\%$) confirme que l'intégralité des composés phénoliques des margines ont été restitués de la colonne. Cela peut être dû également à la cinétique lente de rétention des composés phénoliques dans ces conditions opératoires.

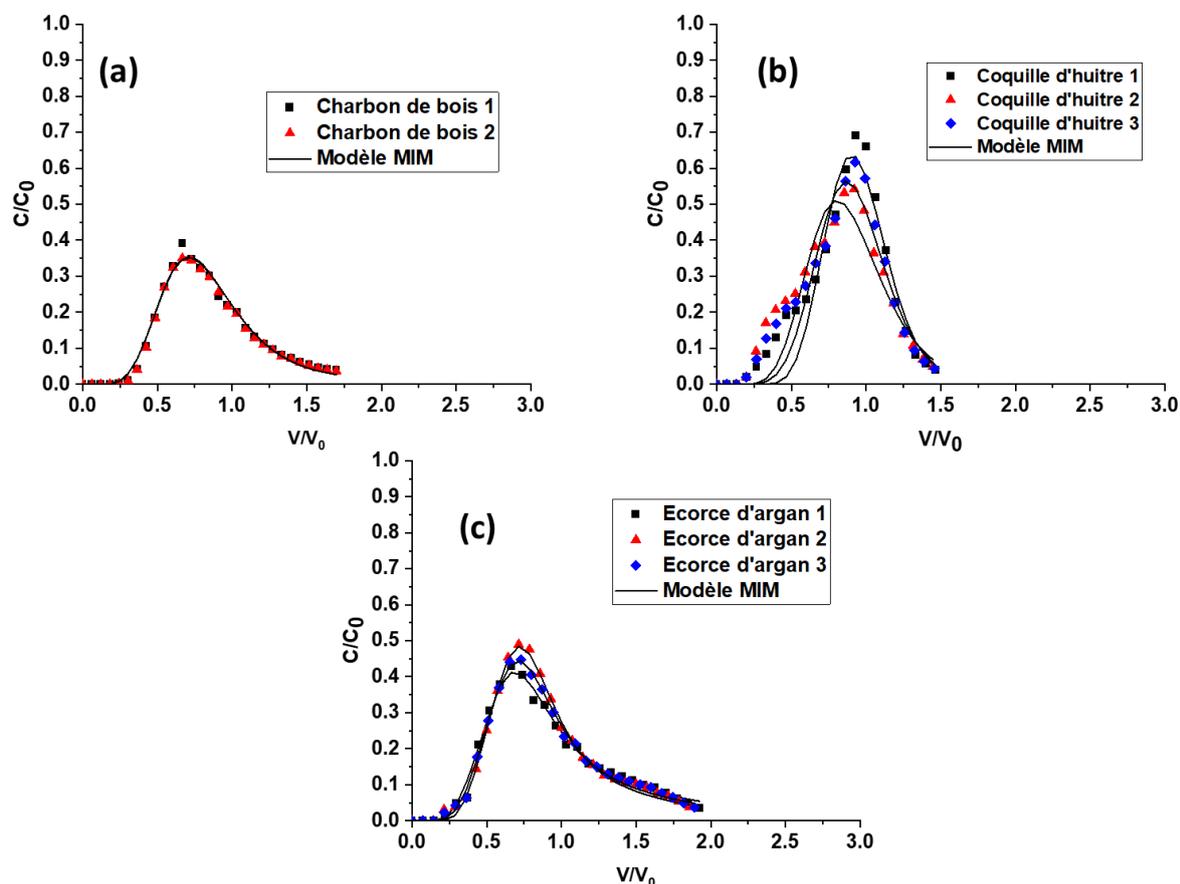


Figure III. 21 : Courbes d'élutions expérimentales et modélisées des polyphénols dans les colonnes de 100% charbon de bois (a), 100% coquilles d'huitres et 100% écorce d'argan

La Figure III.21-c représente les courbes d'élution des polyphénols contenus dans les margines à travers les colonnes d'écorce d'argan à 100%. On peut remarquer que la courbe d'élution obtenue pour cette colonne était similaire à celle du charbon de bois et que la percée de ces composés a été observée à $0,22 V/V_0$, alors que le pic de la courbe a été obtenu à $0,66 V/V_0$, ce qui correspond à $0,44 C/C_0$. Le facteur de retard obtenu est de l'ordre de $0,81 \pm 0,01$, et le bilan de masse est de l'ordre de $91,7 \pm 3,9\%$, ce qui montre qu'au moins 8% des composés phénoliques ont été retenus d'une manière irréversible. Ceci peut être expliqué par l'affinité des composés phénoliques envers ce milieu poreux, même dans ces conditions opératoires (Tableau III. 12).

Selon notre connaissance, l'étude de transfert des polyphénols dans les milieux poreux n'a pas été largement abordée dans la littérature. Par contre, des études ont été effectuées sur le transfert des éléments similaires comme les colloïdes dans les milieux poreux. Soto-Gómez et al., (2016) ont étudié le transfert des colloïdes dans le sable et le sol. Les résultats trouvés par ces auteurs étaient similaires aux nôtres avec un pourcentage de rétention de l'ordre de 11 à 13% dans le sol, et ce pourcentage atteint 21% dans le sable homogène. Il est à noter que la vitesse utilisée dans leur étude était entre 0,63 et 1,3 cm/h, plus faible que la vitesse utilisée dans cette étude, et pourtant le taux de rétention était similaire à celui obtenu pour les colonnes témoins de charbon de bois et d'écorce d'argan. Lamy et al., (2013) ont trouvé des bilans de masse de l'ordre de 56% pour le sable et 42% pour le gravier lors du transfert des colloïdes à 0,12 cm/min. Ce transfert a été accompagné par un facteur de retard de l'ordre de 0,91 et 0,4 pour ces deux milieux respectivement. Ces bilans de masse impliquent un taux de rétention de l'ordre de 44% et 58% des colloïdes dans les colonnes de sable et du gravier respectivement, ce qui est plus élevé que les résultats que nous avons trouvés. Prédélys et al., (2017) ont trouvé un taux de rétention de 27% des nanoparticules à 0,127 cm/min, similaire aux pourcentages de rétention trouvés pour les colonnes de charbon de bois dans cette étude. Ginn, (2002); Sirivithayapakorn et Keller, (2003) et Lamy et al., (2013) ont obtenu des courbes d'élution des colloïdes avec une sortie précoce dans des colonnes de sable, et des facteurs de retard inférieurs à l'unité également. Une percée précoce des composés comme les colloïdes, les nanoparticules ou les composés phénoliques, pourrait être liée à l'exclusion de ces composés d'une partie des voies d'écoulement à l'échelle des pores (DODDS, 1982).

De plus, en comparaison avec le traceur qui traverse tous les pores, les composés phénoliques peuvent être exclus d'une partie de la porosité liée aux plus petits pores. Les polyphénols recueillis en sortie de colonne sont transportés à travers de plus grands pores interconnectés avec une vitesse de pore élevée. L'élution rapide de ces composés confirme l'existence de chemins d'écoulement préférentiels qui se développent dans une partie restreinte du réseau de pores dans toutes les colonnes que nous avons utilisées, expliquant également la faible rétention des composés phénoliques dans nos expériences.

Tableau III.12 : Résumé des conditions opératoires pour l'étude de transfert des polyphénols sur colonne et valeurs obtenus du bilan de masse et du facteur de retard des colonnes témoins à faible vitesse

Répétition	Vitesse de Darcy (cm/min)	Porosité (%)	Volume poreux	Facteur de retard (R)	Bilan de masse (%)
100% Charbon de bois					
1	0.56	58,9%	82,5	0.77	77.6%
2	0.56	57,1%	80,0	0.77	76.6%
Moyen	0.56	58,0%	81,2	0.77	77.1%
Ecart-type	0	1,3%	1,8	0.00	0.7%
100% coquilles d'huitres					
1	0.56	52.3%	75.63	0.78	102.2%
2	0.56	52.7%	76.14	0.72	104.2%
3	0.56	53.8%	77.71	0.77	105.0%
Moyen	0.56	52.9%	76.49	0.76	103.8%
Ecart-type	-	0.7%	1.08	0.03	1.4%
100% Ecorce d'argan					
1	0.56	48.3%	68.15	0.82	87.3%
2	0.56	49.1%	70.54	0.80	94.7%
3	0.56	49.8%	70.96	0.82	93.1%
Moyen	0.56	49.1%	69.88	0.81	91.7%
Ecart-type	-	0.8%	1.51	0.01	3.9%

III.6.1.2 Modélisation du transfert des margines dans les colonnes témoins

Le Tableau III. 13 montre un bon calage du modèle MIM sur toutes les données expérimentales avec un R^2 supérieure à 0,98 pour les colonnes témoins de charbon de bois et d'écorce d'argan, ce qui nous a permis de compléter notre étude en déterminant les coefficients d'interaction avec le milieu (k_{Att} , et k_{Det}). Par contre, pour la colonne témoin des coquilles d'huitres, des R^2 de 0,91, et des coefficients d'erreur standards élevés ont été obtenus pour cette colonne.

Les résultats de la modélisation montrent que la fraction mobile obtenue pour le transfert des polyphénols dans les colonnes témoins de charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan est de l'ordre de $78,9 \pm 4,8\%$, $77,4 \pm 5,8\%$ et de $64,1 \pm 0,2\%$ alors qu'elle était de l'ordre de 83%, 87% et de 81% pour le traceur pour ces colonnes respectivement. Ceci indique que le transfert des polyphénols dans les colonnes témoins est plus régionalisé que le traceur, et que le pourcentage des pores participant au transport par convection dans le cas des margines est plus faible. Ces résultats montrent également que le transport des polyphénols

dans les colonnes témoins d'écorce d'argan est plus régionalisé que les colonnes témoins de charbon de bois et des coquilles d'huitres.

A l'exception des colonnes des coquilles d'huitres, l'augmentation de la fraction d'eau mobile entraîne une augmentation du pourcentage de rétention des polyphénols. Similaire au cas du traceur, le transfert des polyphénols dans les colonnes témoins est plus homogène dans les colonnes de charbon de bois que dans celles des écorces d'argan. L'homogénéisation d'écoulement permet d'augmenter simultanément les quantités de polyphénols retenus. Un écoulement homogène signifie plus de pores qui sont accessibles à l'écoulement et donc plus de contact de surface entre les polyphénols et la matrice. L'amélioration de ce contact signifie une plus grande possibilité de rétention des polyphénols. En outre, selon Lamy et al., (2013) une augmentation de la teneur en eau mobile entraîne une diminution de la vitesse des pores, et par conséquent une augmentation du temps de contact entre les colloïdes et les surfaces solides, ce qui favorise l'adsorption des polyphénols. Ces remarques ont été accordées également par Lassabatere et al., (2007); Köhne et al., (2009) et Lamy et al., (2013) .

Le Tableau III. 13 montre également que la dispersivité des colonnes témoins de charbon de bois ($1,56 \pm 0,02$ cm) et des coquilles d'huitres ($0,74 \pm 0,27$ cm) lors de l'utilisation des margines est plus élevée que celle obtenue pour les tests de traçage où la dispersivité était de l'ordre de 0,76 et 0,50 cm pour ces deux colonnes respectivement. Donc, le transport des polyphénols est plus régionalisé et plus dispersif que le traceur dans ces deux colonnes. En revanche, la dispersivité pour les colonnes témoins d'écorce d'argan lors de l'utilisation des margines ($1,05 \pm 0,22$ cm) est plus faible que celle obtenue dans le cas du traçage (1,34 cm). Ce paramètre permet de calculer le nombre de Peclet (Pe) (Eq. I.17) qui est supérieur à l'unité pour toutes les colonnes traduisant un transport plutôt convectif que diffusif des polyphénols (entre 10 et 37).

Prédélys et al., (2017) ont remarqué également que la dispersivité des nanoparticules est plus élevée par rapport aux traceurs lors de leur transfert dans le sol. La même observation a été faite par Soto-Gómez et al., (2016) qui ont obtenu une dispersion qui passe de $0,18$ cm²/h pour le traceur à $0,26$ cm²/min pour les colloïdes. Une telle augmentation révèle une dispersion plus importante des solutés, qui s'explique habituellement par l'augmentation de la tortuosité des voies d'écoulement ce qui est un phénomène déjà révélé pour les sols hétérogènes (Cortis et Berkowitz, 2005; Gao et al., 2009; Lamy et al., 2013).

Le Tableau III. 13 montre que le coefficient de dépôt K_{Att} est de l'ordre de $7,41^E-03 \pm 1,14^E-04 \text{ min}^{-1}$ et dans le même ordre de grandeur que le coefficient de détachement ou de relargage K_{Det} ($6,18^E-03 \pm 1,21^E-03 \text{ min}^{-1}$) pour les colonnes témoins de charbon de bois. De même, pour les colonnes témoins d'écorce d'argan on obtient un K_{Att} de $2,32^E-02 \pm 2,32^E-03 \text{ min}^{-1}$ et un K_{Det} de $5,22^E-02 \pm 3,91^E-03 \text{ min}^{-1}$. Ces résultats sont indicatifs d'un équilibre chimique entre les forces d'attraction et de répulsion, qui montre que la rétention a été effectuée d'une manière réversible (Prédélus et al., 2017) et que la cinétique de rétention n'est pas très lente. Ceci a permis d'avoir une rétention de ces composés phénoliques durant le temps de l'expérience qui est relativement plus faible par rapport aux grandes colonnes d'infiltration-percolation.

En revanche, le coefficient de détachement (K_{Det}) ($2,33^E-00 \pm 2,25^E-00 \text{ min}^{-1}$) obtenu pour la colonne des coquilles d'huitres est supérieur au coefficient d'attachement (K_{Att}) ($2,96^E-04 \pm 2,82^E-04 \text{ min}^{-1}$). Ceci explique pourquoi nous n'avons pas eu de rétention des polyphénols dans cette colonne, soit à cause de la cinétique lente d'adsorption des polyphénols dans ce milieu, ou bien l'adsorption mise en jeu est une adsorption physique réversible où les molécules retenues peuvent être relarguées facilement après l'injection de la solution de rinçage.

Prédélus et al., (2017) ont mentionné que si le rapport entre le coefficient de détachement et le coefficient d'attachement, K_{det}/K_{att} , est proche ou supérieur à 1, cela signifie que la rétention est réversible. Ce coefficient est de l'ordre de 0,83, 7,81 et 2,25 pour les colonnes de charbon de bois, des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan respectivement. Ceci explique la bonne rétention des polyphénols dans les colonnes du charbon de bois par rapport aux coquilles d'huitres et l'écorce d'argan où la rétention est réversible. Ces rapports sont plus élevés par rapport à ceux obtenus par Prédélus et al., (2017) qui ont trouvé un rapport K_{det}/K_{att} qui varie entre 0,019 et 0,25. Soto-Gómez et al., (2016) ont trouvé un K_{Att} , et K_{Det} de l'ordre de $0,67 \text{ h}^{-1}$ et $0,067 \text{ h}^{-1}$, ce qui permet d'avoir un rapport K_{det}/K_{att} de l'ordre de 0,1. (Zheng et al., 2022) ont également trouvé un coefficient de détachement ($0,48 \text{ min}^{-1}$) supérieur au coefficient d'attachement ($0,09 \text{ min}^{-1}$).

Chapitre III

Tableau III.13: Récapitulatif des paramètres de transfert de polyphénols des margines obtenus dans les colonnes témoins à faible vitesse grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D

Répétition	Vitesse de Darcy (cm/min)	λ (cm)		θ_m/θ (%)	S_{Max}		k_{Att} (min ⁻¹)		k_{Det} (min ⁻¹)		R^2
		Valeurs	S.E.Coeff.	Valeur	Valeur	S.E.Coeff.	Valeur	S.E.Coeff.	Valeur	S.E.Coeff.	
100% Charbon de bois											
1	0.56	1.55	1.85E-01	75.6%	2.27E+02	1.40E+05	7.49E-03	1.93E-03	7.03E-03	6.74E-03	0.98
2	0.56	1.57	1.77E-01	82.3%	1.22E+02	4.22E+04	7.33E-03	1.67E-03	5.33E-03	5.43E-03	0.98
Moyen		1.56	1.81E-01	78.9%	1.74E+02	9.13E+04	7.41E-03	1.80E-03	6.18E-03	6.09E-03	0.98
Ecart-type		0.02	6.09E-03	4.8%	7.45E+01	6.94E+04	1.14E-04	1.84E-04	1.21E-03	9.27E-04	0.00
100% coquilles d'huitres											
1	0.56	0.46	3.50E-01	82.7%	1.50E+04	7.47E-17	5.76E-04	6.41E-01	4.56E+00	1.84E+03	0.93
2	0.56	1.01	2.12E-01	78.3%	8.74E+06	7.41E-17	1.25E-05	7.04E-03	5.56E-02	7.29E+01	0.89
3	0.56	0.75	2.87E-01	71.3%	4.48E+06	7.62E-17	3.01E-04	3.32E-01	2.36E+00	9.77E+02	0.91
Moyen		0.74	2.83E-01	77.4%	4.41E+06	7.50E-17	2.96E-04	3.27E-01	2.33E+00	9.62E+02	0.91
Ecart-type		0.27	6.91E-02	5.8%	4.37E+06	1.06E-18	2.82E-04	3.17E-01	2.25E+00	8.81E+02	0.02
100% Ecorce d'argan											
1	0.56	1.26	2.60E-01	64.3%	7.82E+03	2.84E+06	2.53E-02	6.65E-03	4.80E-02	1.10E-02	0.98
2	0.56	0.82	1.16E-01	63.8%	1.88E+04	1.44E+07	2.07E-02	4.55E-03	5.56E-02	1.02E-02	0.99
3	0.56	1.07	1.92E-01	64.1%	1.36E+04	8.81E+06	2.35E-02	5.73E-03	5.30E-02	1.08E-02	0.99
Moyen		1.05	1.89E-01	64,1%	1.34E+04	8.67E+06	2.32E-02	5.64E-03	5.22E-02	1.07E-02	0.99
Ecart-type		0.22	7.18E-02	0.2%	5.50E+03	5.77E+06	2.32E-03	1.05E-03	3.91E-03	4.01E-04	0.01

III.6.2 Transport et rétention des polyphénols des margines dans les colonnes stratifiées

Afin de se rapprocher des conditions réelles de traitement des margines par infiltration-percolation le transport et la rétention des polyphénols des margines dans les différentes colonnes stratifiées est étudiée à une vitesse de Darcy 0,55 cm/min. Les conditions opératoires de cette partie sont présentées dans le Tableau III. 14. La figure III.22 représente les courbes d'élution des polyphénols des margines dans les colonnes MSL charbon de bois, MSL coquilles d'huitres et MSL écorce d'argan.

III.6.2.1 Transport des margines dans les colonnes stratifiées MSL

Pour les colonnes de MSL charbon de bois, les courbes d'élutions des polyphénols (Figure III.22-a) obtenus sont similaires à celles du traceur (Figure III.11-a) au niveau de la symétrie. D'après la courbe d'élution des polyphénols obtenus dans ces colonnes de MSL charbon de bois, les composés phénoliques commencent à sortir de la colonne après l'injection de 0,25 volume poreux ($0,25 V/V_0$), le pic de concentration a été obtenu $0,8 V/V_0$ et correspond à $0,54 C/C_0$. Ensuite une longue trainée a été observée, indicative du relargage des polyphénols à la sortie de la colonne après l'injection de la solution de rinçage. Ces observations sont indicatives d'un écoulement régionalisé, et on peut aussi conclure que la rétention des composés phénoliques dans ces colonnes de MSL de charbon de bois se fait d'une manière réversible, ou que le temps nécessaire pour avoir une rétention irréversible est plus lent. Le Tableau III. 14 montre que le bilan de masse obtenu est de $92 \pm 4\%$, ce qui indique que le pourcentage de rétention des polyphénols dans les conditions opératoires réalisées varie entre 4 et 11%. Un facteur de retard de 0,9 a été obtenu, indiquant que les composés phénoliques ont été restitués de la colonne plus rapidement que la molécule d'eau, ce qui explique la percée obtenue avant $0,5 V/V_0$ et le pic qui était avant $1 V/V_0$. Ceci peut s'expliquer par le fait que les composés phénoliques ont été transportés principalement qu'à travers les macropores, alors qu'ils ont été exclus de la région immobile qui est caractérisée par des micropores de petite taille. Plusieurs auteurs ont attribué l'obtention du facteur de retard inférieur à l'unité des molécules d'intérêt par rapport à la molécule d'eau ou du traceur à l'exclusion de ces molécules des micropores (Jiang et al., 2005; Levy et al., 2007; Safadoust et al., 2012a, 2012b; Bai et al, 2017).

La Figure III.22-b représente la courbe d'élution des composés phénoliques des margines des colonnes MSL coquilles d'huitres. En comparant cette courbe avec celle du traceur de la même colonne (Figure III.11-b), on remarque d'une part que la courbe devient plus asymétrique dans le cas des margines avec une longue trainée. D'autre part on observe que les composés phénoliques commencent à sortir de la colonne plus tôt à $0,33 V/V_0$, et la courbe

arrive au pic à 0,74 V/V_0 ce qui correspond à 0,68 C/C_0 , plus haut que celui de la colonne MSL charbon de bois. Ces observations indiquent que les polyphénols se restituent plus rapidement de la colonne que la molécule d'eau, alors que la longue trainée obtenue à la fin de la courbe est indicative d'un transport plus régionalisé de ces composés phénoliques par rapport au traceur, et que le pourcentage des polyphénols restitués de cette colonne est plus important que celui de la colonne MSL charbon de bois. Ces observations sont en accord avec les résultats mentionnés dans le Tableau III. 14 qui montre que le facteur de retard obtenu est inférieur à l'unité 0,73, et que le bilan de masse obtenu était de l'ordre de 103%. Des résultats similaires ont été observés dans le cas des colonnes témoins des coquilles d'huitres à 100%.

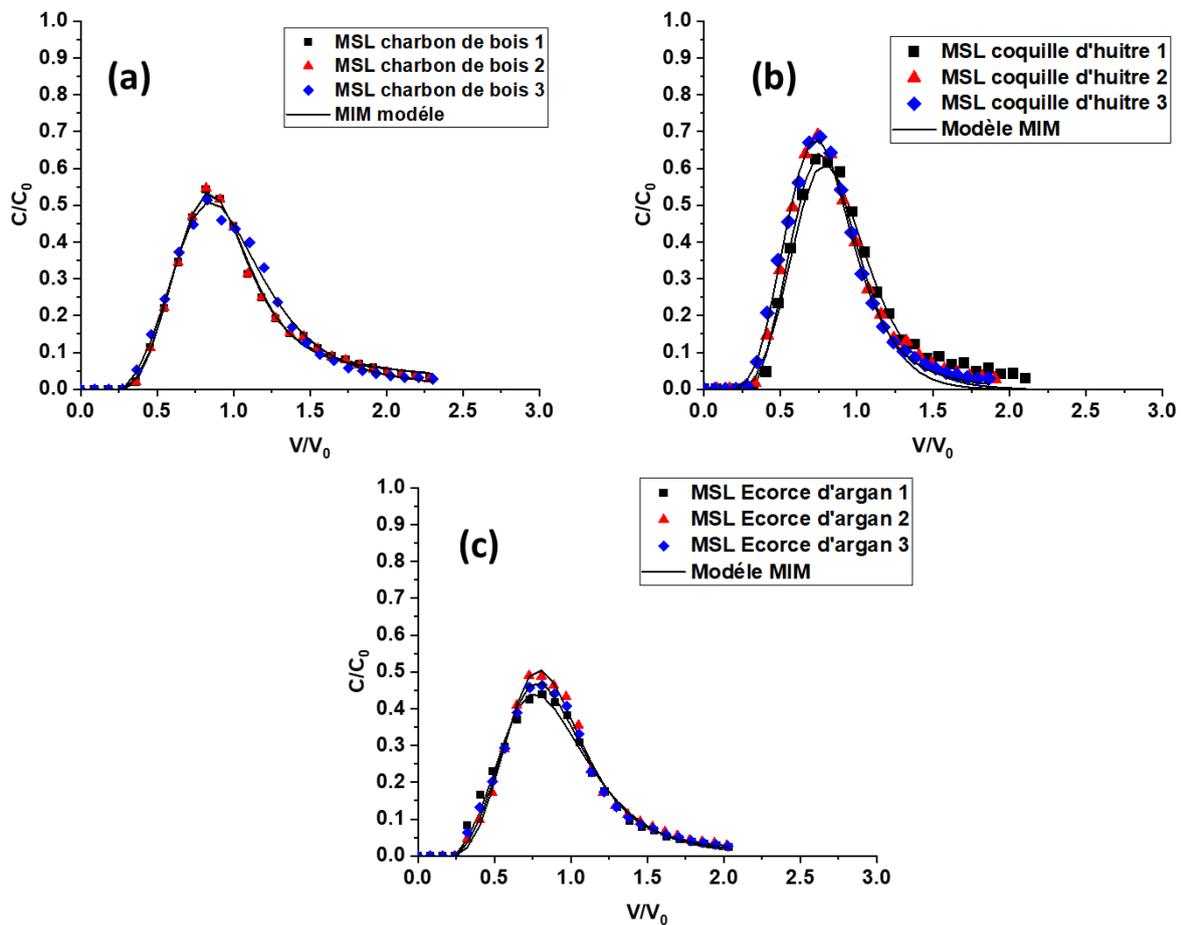


Figure III. 22: Courbes d'éluions expérimentales et modélisées des polyphénols dans les colonnes stratifiées : MSL charbon de bois (a), MSL coquilles d'huitres (b) et MSL écorce d'argan (c)

Tableau III. 14: Résumé des conditions opératoires pour l'étude de transfert des polyphénols des sur colonne et valeurs obtenus du bilan de masse et du facteur de retard des colonnes stratifiées à faible vitesse

Répétition	Vitesse de Darcy (cm/min)	Porosité (%)	Volume poreux	Facteur de retard (R)	Bilan de masse (%)
<u>MSL Charbon de bois</u>					
1	0,56	41,5%	57,56	0,90	89,7%
2	0,56	41,5%	57,56	0,90	89,8%
3	0,55	40,5%	59,93	0,91	96,8%
Moyen		41,2%	58,35	0,90	92,1%
Ecart-type		0,5%	1,37	0,00	4,0%
<u>MSL coquilles d'huitres</u>					
1	0,54	50,2%	73,00	0,73	106,8%
2	0,56	50,2%	73,00	0,74	100,2%
3	0,56	50,2%	73,00	0,73	102,9%
Moyen		50,2%	73,00	0,73	103,3%
Ecart-type		0	-	0,00	3,3%
<u>MSL Ecorce d'argan</u>					
1	0,55	51,3%	65,54	0,79	87,8%
2	0,56	52,5%	66,12	0,93	81,3%
3	0,55	51,9%	65,83	0,86	85,5%
Moyen		51,9%	65,83	0,86	84,9%
Ecart-type		0,01	0,29	0,07	3,3%

Similairement aux colonnes MSL charbon de bois, la courbe d'élution des composés phénoliques des margines dans la colonne MSL écorce d'argan (Figure III.22-c) présente une percée inférieure à $0,32 V/V_0$ et le pic de la courbe à $0,81 V/V_0$ qui correspond à une concentration relative de $0,43 C/C_0$. Ces observations indiquent que le temps de restitution des polyphénols est inférieur par rapport au traceur (Figure III.11-c), ainsi que la valeur de C/C_0 maximale obtenue de la courbe qui indique que les polyphénols n'ont pas été complètement restitués et qu'une partie a été retenue par la colonne. Ces observations ont été approuvées par le calcul du facteur de retard (R) qui est de l'ordre de $0,86 \pm 0,07$, ainsi du bilan de masse de $84,9 \pm 3,3 \%$, qui signifie que presque 15,1% des polyphénols ont été retenus par cette colonne.

III.6.2.2 Modélisation du transfert dans les colonnes stratifiées

Les courbes d'élution de transport des polyphénols des margines dans toutes les colonnes stratifiées ont été bien décrites par le modèle MIM modifié avec un R^2 supérieur à 0,98 ce qui permet d'obtenir les paramètres de transport des polyphénols dans ce milieu (Tableau III.15).

La dispersivité des colonnes MSL charbon de bois, coquilles d'huitres et d'écorce d'argan est de l'ordre de $0,95 \pm 0,26$ cm, $0,98 \pm 0,13$ cm et de $1,58 \pm 0,39$ cm respectivement. Ces résultats montrent que la colonne MSL écorce d'argan était la plus dispersive. En outre, nous avons observé que la dispersivité des colonnes stratifiées lors de l'injection des margines est supérieure (Tableau III. 15) par rapport à la dispersivité obtenue lors de l'injection du traceur (Tableau III. 9). La même observation a été remarquée lors de l'utilisation des colonnes témoins. Par ailleurs la dispersivité des colonnes stratifiées était supérieure à celle des colonnes témoins pour le cas des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan. Ceci est dû à l'ajout des couches de pouzzolane qui se caractérisent par une taille grossière des grains. Soto-Gómez et al., (2016) et Prédélus et al., (2017) ont remarqué également que la dispersivité des nanoparticules et des colloïdes est plus élevée par rapport au traceur lors de leur transfert dans le sol. Une telle augmentation révèle une dispersion plus importante des solutés, qui s'explique habituellement par l'augmentation de la tortuosité des voies d'écoulement, ce qui est un phénomène déjà révélé pour les sols hétérogènes (Cortis et Berkowitz, 2005; Gao et al., 2009; Lamy et al., 2013). En outre, la stratification et l'ajout de la pouzzolane qui se caractérise par une grande porosité et une granulométrie grossière, participe à augmenter la tortuosité du milieu et par conséquent augmente la dispersivité des colonnes stratifiées. En revanche pour le cas des colonnes de charbon de bois, nous avons observé que la dispersivité des colonnes témoins est plus élevée que celle des colonnes stratifiées de charbon de bois.

La fraction d'eau mobile obtenue dans les colonnes stratifiées des charbons de bois ($76 \pm 4,6\%$) et d'écorce d'argan ($75 \pm 12,8\%$) était plus élevée que celle obtenue pour les colonnes stratifiées des coquilles d'huitres ($67 \pm 4,4\%$), ce qui signifie que le transport était plus uniforme dans les deux premières colonnes par rapport à cette dernière. Ces résultats expliquent également le fait que le facteur de retard obtenu pour la colonne MSL coquilles d'huitres est inférieur à l'unité, car on a que 67 % des pores qui participent au transport par convection, alors que 33 % des pores ont été exclus du transport convectif des polyphénols, et surtout des micropores. Par conséquent, le transport des composés phénoliques se fait d'une manière plus rapide que la molécule d'eau, et de ce fait le temps de contact entre les margines et ce milieu poreux diminue ainsi que l'efficacité de rétention.

Selon Lamy et al., (2013), l'augmentation de la teneur en eau mobile entraîne une amélioration de contact entre l'effluent et la matrice, ce qui signifie une plus grande possibilité de rétention des polyphénols. Ceci favorise l'adsorption des polyphénols. Ces remarques ont été accordées également par Lassabatere et al., (2007); Köhne et al., (2009) et Lamy et al., (2013). Ces observations sont en accord avec nos résultats, en trouvant un pourcentage de rétention plus élevé dans la colonne MSL d'écorce d'argan (15%) qui dispose une fraction d'eau mobile la plus élevée (75%), suivie par les colonnes MSL de charbon de bois qui ont rétention de 8% des composés phénoliques. En troisième place on trouve les colonnes MSL des coquilles d'huitres qui ont la fraction d'eau mobile la plus faible (67%), dont les polyphénols des margines ont été entièrement restitués de cette colonne.

Le Tableau III. 15 montre que les colonnes stratifiées de charbon de bois présentent un coefficient d'attachement K_{Att} ($1,52^E-02 \pm 5.7E-03 \text{ min}^{-1}$) dans le même ordre de grandeur que le coefficient de détachement K_{Det} ($4,6^E-02 \pm 1.9E-02 \text{ min}^{-1}$), ce qui explique les résultats du bilan de masse obtenues 92%. Ceci confirme que l'adsorption se fait d'une manière réversible dans ces conditions opératoires, avec un rapport K_{Det}/K_{Att} de l'ordre de 3,07, ce qui indique que la rétention dans ce cas était réversible (Prédélus et al., 2017). Cependant, ces deux coefficients d'attachement et de détachement restent dans le même ordre de grandeur indiquant que l'attachement approchait des conditions d'équilibre d'adsorption (Genuchten et al., 1974; Bai et al, 2017). Pour cela, nous avons observé une rétention de 8% des polyphénols par ce milieu poreux. Le même comportement a été observé pour les colonnes stratifiées d'écorce d'argan avec un coefficient d'attachement K_{Att} de $6.6E-03 \pm 1.5E-03 \text{ min}^{-1}$, inférieur au coefficient de détachement K_{Det} des polyphénols ($1.6E-02 \pm 1.2E-02 \text{ min}^{-1}$), et un rapport K_{Det}/K_{Att} de 2,32 ce qui confirme les observations qu'on a faites, et que la rétention des polyphénols dans ces

milieu est réversible. Pour cette raison on a obtenu un bilan de masse de 84,9%, et que 15,1% des polyphénols ont été retenus dans ces conditions.

En revanche, pour les colonnes stratifiées des coquilles d'huitres nous avons obtenu un coefficient d'attachement K_{Att} de l'ordre de $1,1 \times 10^{-2} \pm 1,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ qui est inférieur à 400 fois par rapport au coefficient de détachement K_{Det} ($4,6 \times 10^0 \pm 5,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Des résultats similaires ont été obtenus pour le cas des colonnes témoins des coquilles d'huitres, ce qui montre que l'attachement des polyphénols dans ce milieu poreux se fait d'une manière réversible et que l'adsorption observée est une adsorption physique par des liaisons faibles de Van Der Waals qui se casse facilement, et il n'y a pas d'adsorption chimique qui est une adsorption irréversible, ou que la cinétique d'adsorption était plus lente que les conditions opératoires. Cependant, on ne peut pas déclarer que l'adsorption est nulle, parce que les résultats de traitement des margines par infiltration-percolation dans les grandes colonnes (Chapitre 2) montrent que nous avons eu une bonne rétention des composés phénoliques par ce milieu à grande échelle.

Le phénomène de rétention physique ou appelé «straining» n'a pas été pris en compte par ce modèle car les polyphénols sont solubles dans l'eau, ainsi que l'analyse de diamètre des composés phénoliques a montré qu'ils ont un diamètre entre 0,1 μm et 10 μm (Figure III.23) avec un diamètre médian de 614 nm, alors que pour que la rétention des composés phénoliques par ce phénomène nécessite que le ratio entre le diamètre des molécules par rapport au diamètre médian des grains soit supérieur à 3×10^{-3} jusqu'à 5×10^{-3} (Bradford et al., 2003a; Gargiulo et al., 2007; Bai et al., 2017). Dans ce travail ce ratio est de l'ordre de $1,3 \times 10^{-3}$ pour les trois couches de mélange et de $1,6 \times 10^{-4}$ pour les couches perméables de pouzzolane, donc ce phénomène est négligeable dans ces conditions.

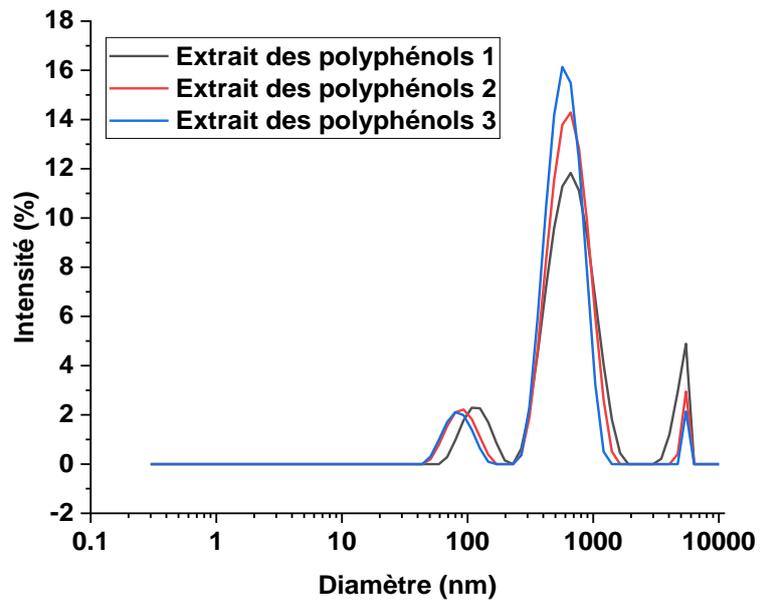


Figure III. 23: Diamètre des molécules des polyphénols

Tableau III. 15: Récapitulatif des paramètres de transfert de polyphénols des margines obtenus dans les colonnes stratifiées à faible vitesse grâce au modèle MIM sous le logiciel Hydrus-1D

Répétition	Vitesse de Darcy (cm/min)	λ (cm)		$\theta m/\theta$ (%)	S_{Max}		k_{Att} (min^{-1})		k_{Det} (min^{-1})		R^2
		Valeurs	S.E.Coeff.		Valeur	S.E.Coeff.	Valeur	S.E.Coeff.	Valeur	S.E.Coeff.	
MSL Charbon de bois											
1	0,56	0,74	6,8E-02	72,0%	3,7E+07	1,3E-17	2,0E-02	2,2E-03	4,3E-02	5,5E-03	0,99
2	0,56	0,86	6,9E-02	74,5%	2,2E+07	1,5E-17	1,5E-02	1,5E-03	2,9E-02	3,4E-03	0,99
3	0,55	1,24	1,7E-01	81,0%	9,9E+07	1,6E-17	9,1E-03	6,1E-03	6,6E-02	3,7E-02	0,99
Moyen		0,95	-	75,8%	5,3E+07	-	1,5E-02	-	4,6E-02	-	
Ecart-type		0,26	-	4,6%	4,1E+07	-	5,7E-03	-	1,9E-02	-	
MSL coquilles d'huitres											
1	0,54	1,13	1,23E-01	69,8%	7,1E+05	3,3E-17	9,5E-03	8,5E-01	3,1E+00	3,8E+02	0,98
2	0,56	0,91	2,41E-01	68,8%	1,5E+04	4,2E-17	3,6E-04	8,1E-02	1,0E+01	2,9E+03	0,98
3	0,56	0,91	1,12E-01	61,7%	1,8E+10	1,4E-17	2,2E-02	1,4E-02	2,2E-01	1,0E-01	0,99
Moyen		0,98	15,8%	66,7%	5,9E+09	3,0E-17	1,1E-02	3,2E-01	4,6E+00	1,1E+03	
Ecart-type		0,13	0,071531	4,4%	1,0E+10	1,4E-17	1,1E-02	4,7E-01	5,2E+00	1,5E+03	
MSL Ecorce d'argan											
1	0,55	1,90	1,95E-01	84,0%	2,8E+08	2,0E-17	5,0E-03	1,7E-03	3,3E-03	8,5E-03	0,98
2	0,56	1,14	1,00E-01	60,3%	9,8E+05	1,5E-17	7,9E-03	1,9E-03	2,8E-02	9,5E-03	0,99
3	0,55	1,71	1,67E-01	80,6%	1,7E+08	1,9E-17	6,9E-03	2,0E-03	1,6E-02	9,9E-03	0,99
Moyen		1,58	15,4%	75,0%	1,5E+08	1,8E-17	6,6E-03	1,9E-03	1,6E-02	9,3E-03	
Ecart-type		0,39	0,04889	12,8%	1,4E+08	2,4E-18	1,5E-03	1,5E-04	1,2E-02	7,2E-04	

III.7 Synthèse générale

Dans cette partie seront synthétisés les résultats obtenus, dans le but de mettre en évidence l'effet de la stratification et des adsorbants sur le transfert des polyphénols dans les milieux poreux.

D'après la Figure III.24-a les colonnes de charbon de bois à 100% et de coquilles d'huitres à 100% présentent un transport plus homogène avec une fraction mobile plus importante que celle des colonnes stratifiées. En revanche, pour l'écorce d'argan, le transport des polyphénols est plus régionalisé dans les colonnes stratifiées que dans les colonnes contenant l'écorce d'argan à 100%. La même observation a été remarquée dans ces colonnes lors de l'étude du traceur.

Nos résultats nous ont permis de conclure qu'une bonne homogénéité d'écoulement permet d'avoir un pourcentage plus important de pores qui participent au transport par convection. Cette hypothèse a été confirmée de point de vue hydrodynamique, en obtenant des pourcentages de rétention plus importants dans les colonnes où le transport est uniforme, à l'exception des colonnes des coquilles d'huitres (Figure III.24-a). La Figure III.24-a montre que pour le charbon de bois, la fraction d'eau mobile est plus importante dans les colonnes témoins que dans les colonnes stratifiées, ce qui influence sur le transport des polyphénols, et rend le transport plus hétérogène dans les colonnes stratifiées, et par conséquent l'efficacité de traitement devient plus faible par rapport aux colonnes témoins. Ces observations sont en accord avec celles de Bradford et al., 2003a qui ont déclaré que la rétention des colloïdes devient plus importante dans les milieux qui se caractérisent par une grande porosité. En outre (Lamy et al., 2009) a mis en relation l'homogénéité d'écoulement avec la rétention des colloïdes dans les milieux poreux, en indiquant que l'uniformité d'écoulement favorise la rétention des colloïdes. De ce fait, plus l'écoulement est homogène, plus le pourcentage des pores accessibles à l'écoulement augmente, entraînant une augmentation de la surface de contact entre les molécules d'intérêt et le milieu poreux. En outre, la Figure III.25-b montre que les coefficients d'attachement K_{Att} et de détachement K_{Det} pour les colonnes de charbon de bois à 100% sont dans le même ordre de grandeur. Par contre, pour les colonnes MSL charbon de bois, on remarque que le K_{Att} est inférieur au coefficient de détachement K_{Det} , ce qui explique le fait que le pourcentage de rétention des polyphénols est plus élevé dans les colonnes de charbon de bois à 100% que dans les colonnes stratifiées de charbon de bois.

La Figure III.24-a montre que la fraction d'eau mobile dans les colonnes de coquilles d'huitres à 100% est plus élevée par rapport à celle des colonnes stratifiées, donc on peut prédire que la rétention des composés phénoliques serait plus importante dans les colonnes de témoins, alors que les bilans de masse obtenus pour les deux colonnes sont de l'ordre de 100%, ce qui signifie que la totalité des polyphénols des margines injectées a été restituée de la colonne. En plus, la Figure III.25-a confirme que le coefficient d'attachement K_{Att} est inférieur au coefficient de détachement K_{Det} . Ceci indique que la cinétique de rétention est très lente, ou que l'adsorption des polyphénols sur les colonnes des coquilles d'huitres dans les deux formes est de nature physique, qui est une adsorption faible et réversible. Pour cette raison, l'injection de la solution neutre après l'injection des margines permet de faire sortir l'intégralité des polyphénols qui étaient potentiellement adsorbés.

Pour colonnes d'écorce d'argan, dont on remarque que le transport des polyphénols dans les colonnes d'écorce d'argan à 100% est plus régionalisé que dans les colonnes stratifiées d'écorce d'argan (Figure III.24-a). Par conséquent, on prévoit d'obtenir des pourcentages de rétention de polyphénols plus élevés dans les colonnes stratifiées, parce que le pourcentage des pores qui participent au transport par convection est plus élevé dans les colonnes stratifiées, et par conséquent le contact polyphénols/milieu poreux sera plus favorisé et potentiellement la probabilité de rétention des composés phénoliques des margines montera. Cette hypothèse a été vérifiée pratiquement en obtenant des pourcentages de rétention plus élevés dans les colonnes d'écorce d'argan stratifiées que dans les colonnes d'écorce d'argan témoins (Figure III.24-a). Par conséquent, les colonnes stratifiées ont permis d'avoir un pourcentage de rétention plus élevé. Ceci a été confirmé aussi par la modélisation, en remarquant que l'écart entre le coefficient d'attachement K_{Att} et le coefficient de détachement K_{Det} est plus grand dans les colonnes témoins que dans les colonnes stratifiées d'écorce d'argan (Figure III.25-b). On peut déclarer que dans ce milieu la rétention des composés phénoliques est similaire à celle du charbon de bois, mais cela devient plus efficace dans les colonnes stratifiées, mais puisque le pourcentage de rétention n'est pas très important, on suppose que la cinétique d'adsorption est un peu lente et que l'adsorption était également physique que chimique parce que le plus grand pourcentage des polyphénols retenus a été restitué de la colonne après le rinçage. En outre, la Figure III.24-a montre une bonne relation entre la dispersivité et le pourcentage de rétention des polyphénols, et que plus la dispersivité augmente plus l'efficacité du système à retenir les composés phénoliques augmente également.

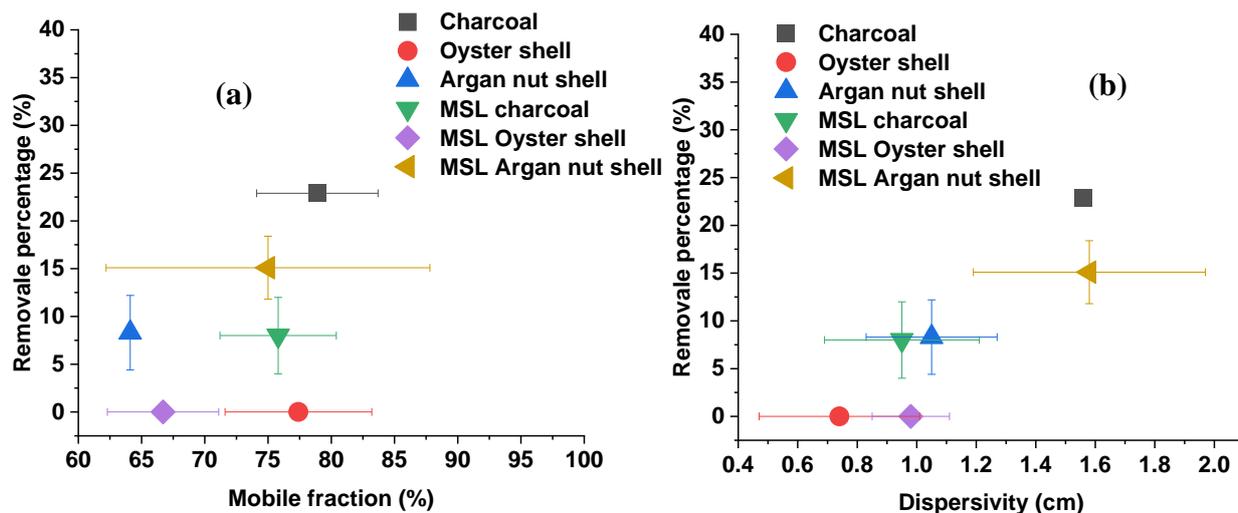


Figure III. 24 : Comparaison du pourcentage des polyphénols retenue en colonne en fonction de la fraction mobile (a) et la dispersivité d'écoulement (b)

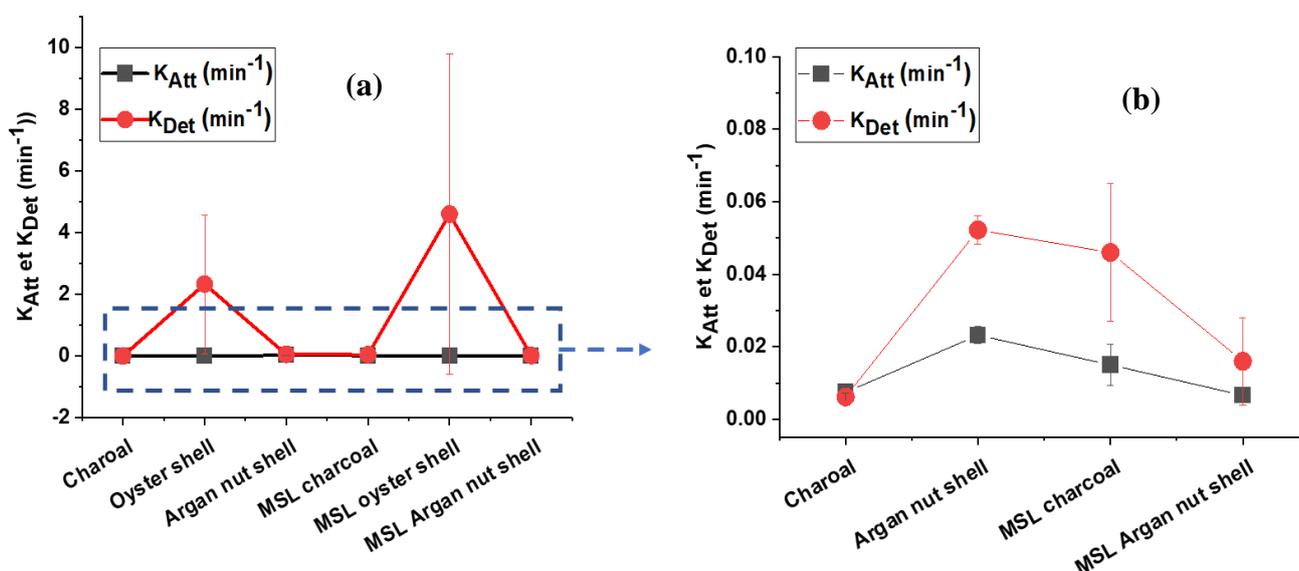


Figure III. 25 : Coefficient d'attachement K_{Att} et de détachement K_{Det} pour toutes les colonnes témoins et stratifiées (a) et un zoom sur les colonnes de charbon de bois et d'écorce d'argan témoins et stratifiées (b)

En résumé on peut conclure que les colonnes contenant les adsorbants à 100% permettent d'avoir un transfert homogène du traceur et des polyphénols, ce qui permet d'avoir une meilleure rétention des composés phénoliques à petite échelle de point de vue efficacité. En revanche, du point de vue durabilité, l'utilisation des colonnes stratifiées reste la meilleure solution puisque, malgré le fait qu'elles assurent un traitement légèrement moins efficace par rapport aux adsorbants à 100%, la stratification permet d'assurer une meilleure durabilité du système en évitant le problème du colmatage à long terme.

IV. Références

- Achak, M., Ouazzani, N., Mandi, L., 2011. Organic pollutants removal from olive mill wastewater by a combined system of a sand filter and an aquatic plant system. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24, 35–51.
- Achak, M., Ouazzani, N., Mandi, L., 2009. Treatment of modern olive mill effluent by infiltration-percolation on a sand filter. *Revue Des Sciences De L'Eau* 22, 421–433. <https://doi.org/10.7202/037780ar>
- Achak, M., Ouazzani, N., Yaacoubi, A., Mandi, L., 2008. Modern olive mill effluent characterization and their treatment by coagulation-floculation using lime and aluminium sulphate. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 21, 53–67.
- Adhoum, N., Monser, L., 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 43, 1281–1287. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.12.001>
- Adrian, Y.F., Schneidewind, U., Bradford, S.A., Simunek, J., Fernandez-Steeger, T.M., Azzam, R., 2018. Transport and retention of surfactant- and polymer-stabilized engineered silver nanoparticles in silicate-dominated aquifer material. *Environmental Pollution* 236, 195–207. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.011>
- Alaoui, S.B., Lamy, E., Achak, M., 2022. Assessment of the impact of diluted and pretreated olive mill wastewater on the treatment efficiency by infiltration-percolation using natural bio-adsorbents. *Environ Sci Pollut Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23373-2>
- Arafa, A.-H., Ouazzani, N., Latrach, L., Hejjaj, A., Assabbane, A., Belkouadssi, M., Mandi, L., 2018. Feasibility of Olive Mill Wastewater treatment by Multi-Soil-Layering Ecotechnology. *Journal of Materials and Environmental Sciences* 9, 1223–1233. <https://doi.org/10.26872/jmes.2017.9.4.134>
- Azbar, N., Keskin, T., Catalkaya, E.C., 2008a. Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems. *Biochemical Engineering Journal* 38, 379–383.
- Azbar, N., Keskin, T., Yuruyen, A., 2008b. Enhancement of biogas production from olive mill effluent (OME) by co-digestion. *Biomass and bioenergy* 32, 1195–1201.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M., 2017. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Reviews* 4, 37–59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>
- Azzam, M.O.J., 2018. Olive mills wastewater treatment using mixed adsorbents of volcanic tuff, natural clay and charcoal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 2126–2136. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.009>
- Bai, H., 2017. Bio-colloidal transfer in saturated and unsaturated porous media: influence of the physical heterogeneity of the porous medium and cell properties on bacteria transport and deposition mechanisms.
- Bai, H., Cochet, N., Drelich, A., Paus, A., Lamy, E., 2016. Comparison of transport between two bacteria in saturated porous media with distinct pore size distribution. *RSC Adv.* 6, 14602–14614. <https://doi.org/10.1039/C5RA21695H>
- Bai, H.J., Lassabatere, L., Lamy, E., 2018. Colloid Transport in Aggregated Porous Media with Intra- and Interaggregate Porosities. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 6553–6567. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00501>
- Bali, M., Gueddari, M., Boukchina, R., 2010. Treatment of secondary wastewater effluents by infiltration percolation. *Desalination* 258, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.041>

- Bancolé, A., Brissaud, F., Gnagne, T., 2004. Oxidation processes and clogging in intermittent unsaturated infiltration. *Water Science and Technology* 48, 139–146. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0825>
- Bazer-Bachi, F., 2005. Etude de l'influence de la rétention chimique sur la diffusion d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts: (phdthesis). Institut National Polytechnique de Lorraine. <https://doi.org/10/document>
- Benamar, A., Mahjoubi, F.Z., Barka, N., Kzaiber, F., Boutoial, K., Ali, G.A., Oussama, A., 2020. Olive mill wastewater treatment using infiltration percolation in column followed by aerobic biological treatment. *SN Applied Sciences* 2, 1–12.
- Benamar, A., Wang, H., Ahfir, N., Alem, A., Masséi, N., Dupont, J.-P., 2005. Effets de la vitesse d'écoulement sur le transport et la cinétique de dépôt de particules en suspension en milieu poreux saturé. *Comptes Rendus Geoscience* 337, 497–504. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2004.12.002>
- Bendz, D., Singh, V.P., Åkesson, M., 1997. Accumulation of water and generation of leachate in a young landfill. *Journal of Hydrology* 203, 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(97\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(97)00080-2)
- Benyahia, N., Zein, K., 2003. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées - [WWW Document]. URL <https://docplayer.fr/12544892-Analyse-des-problemes-de-l-industrie-de-l-huile-d-olive-et-solutions-recemment-developpees.html> (accessed 9.30.22).
- Blight, G.E., Ball, J.M., Blight, J.J., 1992. Moisture and Suction in Sanitary Landfills in Semiarid Areas. *Journal of Environmental Engineering* 118, 865–877. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1992\)118:6\(865\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1992)118:6(865))
- Bogner, J., Spokas, K., 1993. Landfill CH₄: Rates, fates, and role in global carbon cycle. *Chemosphere, Proceedings of the NATO advanced research workshop* 26, 369–386. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90432-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90432-5)
- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., Van Genuchten, M.T., Yates, S.R., 2003a. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. *Environ Sci Technol* 37, 2242–2250. <https://doi.org/10.1021/es025899u>
- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., Van Genuchten, M.T., Yates, S.R., 2003b. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. *Environ Sci Technol* 37, 2242–2250. <https://doi.org/10.1021/es025899u>
- Brdjanovic, D., Logemann, S., van Loosdrecht, M.C., Hooijmans, C.M., Alaerts, G.J., Heijnen, J.J., 1998. Influence of temperature on biological phosphorus removal: process and molecular ecological studies. *Water Research* 32, 1035–1048.
- Chevion, B., Coquet, Y., 2009. Sensitivity Analysis of Transient-MIM HYDRUS-1D: Case Study Related to Pesticide Fate in Soils. *Vadose Zone Journal* 8, 1064–1079. <https://doi.org/10.2136/vzj2009.0023>
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Lindhardt, B., 1996. Gas-generating processes in landfills, in: Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (Eds.), *Landfilling of Waste: Biogas*. E & FN Spon, London, GB, pp. 27–50.
- Chung, F.T.H., 1991. Modeling of surfactant transport and adsorption in porous media (No. NIPER-510, 5901177). <https://doi.org/10.2172/5901177>
- Cortis, A., Berkowitz, B., 2005. Computing “Anomalous” Contaminant Transport in Porous Media: The CTRW MATLAB Toolbox. *Groundwater* 43, 947–950. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.00045.x>
- Costa, C.D., 2007. Transferts de traceur en milieu poreux consolidé et milieu poreux fissuré : Expérimentations et Modélisations (phdthesis). Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- Dehmani, Y., Ed-Dra, A., Zennouhi, O., Bouymajane, A., Rhazi Filali, F., Nassiri, L., Abouarnadasse, S., 2020. Chemical characterization and adsorption of oil mill

- wastewater on Moroccan clay in order to be used in the agricultural field. *Heliyon* 6, e03164. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03164>
- Dodds, J., 1982. La chromatographie hydrodynamique. La chromatographie hydrodynamique.
- Dussaussoy, B., 2021. Application des tensioactifs biosourcés à la remédiation des sols pollués aux hydrocarbures (Theses). Université de Technologie de Compiègne.
- Dussaussoy Benjamin, Drelich Audrey, Lamy Edvina, 2021. Transport of an Eco-friendly L70-c Bio-based Sucrose Ester Surfactant: Implication for Soil Remediation Purposes. *Chemical Engineering Transactions* 86, 691–696. <https://doi.org/10.3303/CET2186116>
- Ehrig, H.-J., 1983. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. *Waste Management & Research* 1, 53–68. [https://doi.org/10.1016/0734-242X\(83\)90024-1](https://doi.org/10.1016/0734-242X(83)90024-1)
- El Moussaoui, T., Jaouad, Y., Mandi, L., Marrot, B., Ouazzani, N., 2018. Biomass behaviour in a conventional activated sludge system treating olive mill wastewater. *Environmental Technology* 39, 190–202.
- Elayadi, F., Achak, M., Beniich, N., Belaqqiz, M., El Adlouni, C., 2020. Factorial Design for Optimizing and Modeling the Removal of Organic Pollutants from Olive Mill Wastewater Using a Novel Low-Cost Bioadsorbent. *Water Air Soil Pollut* 231, 351. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04695-8>
- Elayadi, F., El Adlouni, C., El Herradi, M.A.E., El Krati, M., Tahiri, S., Naman, M.N.F., 2019. Effects of raw and treated olive mill wastewater (OMW) by coagulation-flocculation, on the germination and the growth of three plant species (wheat, white beans, lettuce). *Moroccan Journal of Chemistry* 7, 7–1.
- El-Fadel, M., Findikakis, A.N., Leckie, J.O., 1996. Temperature Effects in Modeling Solid Waste Biodegradation. *Environmental Technology* 17, 915–935. <https://doi.org/10.1080/09593331708616462>
- Eregno, F.E., Heistad, A., 2019. On-site treated wastewater disposal systems – The role of stratified filter medias for reducing the risk of pollution. *Environment International* 124, 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.008>
- Gao, G., Feng, S., Zhan, H., Huang, G., Mao, X., 2009. Evaluation of Anomalous Solute Transport in a Large Heterogeneous Soil Column with Mobile-Immobile Model. *Journal of Hydrologic Engineering - J HYDROL ENG* 14. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HE.1943-5584.0000071](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0000071)
- Gargiulo, G., Bradford, S., Šimůnek, J., Ustohal, P., Vereecken, H., Klumpp, E., 2007. Bacteria transport and deposition under unsaturated conditions: The role of the matrix grain size and the bacteria surface protein. *Journal of Contaminant Hydrology* 92, 255–273. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.01.009>
- Gaudet, J.P., Vauclin, M., 2005. Rétention et transfert des pollutions des sols par éléments traces-métaux lourds: mécanismes et modélisation numérique, Chapitre 3 dans Delage P. et B. Schrefler, *Géomécanique environnementale, sols pollués et déchets* 81–109.
- Genuchten, M.Th., Davidson, J.M., Wierenga, P.J., 1974. An Evaluation of Kinetic and Equilibrium Equations for the Prediction of Pesticide Movement Through Porous Media. *Soil Sci. Soc. Am. j.* 38, 29–35. <https://doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800010016x>
- Gharabaghi, B., Safadoust, A., Mahboubi, A.A., Mosaddeghi, M.R., Unc, A., Ahrens, B., Sayyad, Gh., 2015. Temperature effect on the transport of bromide and *E. coli* NAR in saturated soils. *Journal of Hydrology* 522, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.01.003>
- Ginn, T.R., 2002. A travel time approach to exclusion on transport in porous media. *Water Resources Research* 38, 12-1-12–11. <https://doi.org/10.1029/2001WR000865>

- Gupta, A., Destouni, G., Jensen, M.B., 1999. Modelling tritium and phosphorus transport by preferential flow in structured soil. *Journal of Contaminant Hydrology* 35, 389–407. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(98\)00107-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(98)00107-7)
- Houzelot, J.-L., 2013. Distribution des temps de séjour et efficacité des réacteurs chimiques. *Techniques de l'Ingénieur*. URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/reacteurs-chimiques-42330210/distribution-des-temps-de-sejour-et-efficacite-des-reacteurs-chimiques-j4014/determination-experimentale-de-la-distribution-des-temps-de-sejour-j4014niv10002.html> (accessed 11.7.22).
- Ikni, T., Benamar, A., Kadri, M., Ahfir, N.-D., Wang, H.-Q., 2013. Particle transport within water-saturated porous media: Effect of pore size on retention kinetics and size selection. *Comptes Rendus Geoscience* 345, 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2013.09.001>
- Jiang, G., Noonan, M., Buchan, G., Smith, N., 2005. Transport and deposition of *Bacillus subtilis* through an intact soil column. *Australian Journal of Soil Research* 43, 695–703. <https://doi.org/10.1071/SR04140>
- Jones, E.R., van Vliet, M.T.H., Qadir, M., Bierkens, M.F.P., 2021. Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse. *Earth Syst. Sci. Data* 13, 237–254. <https://doi.org/10.5194/essd-13-237-2021>
- Jorgensen, T.C., Weatherley, L.R., 2003. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research* 37, 1723–1728. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00571-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00571-7)
- Jung, S., Heo, N.S., Kim, E.J., Oh, S.Y., Lee, H.U., Kim, I.T., Hur, J., Lee, G.-W., Lee, Y.-C., Huh, Y.S., 2016. Feasibility test of waste oyster shell powder for water treatment. *Process Safety and Environmental Protection* 102, 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.004>
- Kaviany, M. (Ed.), 2016. *Flow in Porous Media, Handbook of Fluid Dynamics*, Second Edition. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b19031>
- Klink, R.E., Ham, R.K., 1982. Effects of moisture movement on methane production in solid waste landfill samples. *Resources and Conservation* 8, 29–41. [https://doi.org/10.1016/0166-3097\(82\)90051-7](https://doi.org/10.1016/0166-3097(82)90051-7)
- Köhne, J.M., Köhne, S., Šimůnek, J., 2009. A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport. *Journal of Contaminant Hydrology, Preferential Flow* 104, 36–60. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.10.003>
- Laabd, M., Chafai, H., Esseki, A., Elamine, M., Al-Muhtaseb, S.A., Lakhmiri, R., Albourine, A., 2017. Single and multi-component adsorption of aromatic acids using an eco-friendly polyaniline-based biocomposite. *Sustainable Materials and Technologies* 12, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.04.004>
- Lamy, E., 2009. *Écoulement et transfert colloïdal dans des matrices hétérogènes et stratifiées : Application à des milieux poreux modèles*.
- Lamy, E., Béchet, B., Lassabatere, L., 2008. Influence of porous media heterogeneity on flow and pollutant transfer in infiltration basin sub-soils. 1th International Conference on Urban Drainage.
- Lamy, E., Lassabatere, L., Béchet, B., Andrieu, H., 2013. Effect of a nonwoven geotextile on solute and colloid transport in porous media under both saturated and unsaturated conditions. *Geotextiles and Geomembranes* 36, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2012.10.009>
- Lassabatere, L., Spadini, L., Delolme, C., Février, L., Galvez Cloutier, R., Winiarski, T., 2007. Concomitant Zn–Cd and Pb retention in a carbonated fluvio-glacial deposit under both

- static and dynamic conditions. *Chemosphere* 69, 1499–1508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.053>
- Levy, J., Sun, K., Findlay, R.H., Farruggia, F.T., Porter, J., Mumy, K.L., Tomaras, J., Tomaras, A., 2007. Transport of *Escherichia coli* bacteria through laboratory columns of glacial-outwash sediments: Estimating model parameter values based on sediment characteristics. *Journal of Contaminant Hydrology* 89, 71–106. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.08.006>
- Luo, H., Huang, G., Fu, X., Liu, X., Zheng, D., Peng, J., Zhang, K., Huang, B., Fan, L., Chen, F., Sun, X., 2013. Waste oyster shell as a kind of active filler to treat the combined wastewater at an estuary. *Journal of Environmental Sciences* 25, 2047–2055. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60262-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60262-9)
- Massei, N., Lacroix, M., Wang, H.Q., Dupont, J.-P., 2002. Transport of particulate material and dissolved tracer in a highly permeable porous medium: comparison of the transfer parameters. *Journal of Contaminant Hydrology* 57, 21–39. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00216-9](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00216-9)
- Menoret, C., 2001. Traitement d'effluents concentrés par cultures fixées sur gravier ou pouzzolane (phdthesis). Doctorat Mécanique génie mécanique génie civil, Université Montpellier II Sciences et techniques du Languedoc.
- Mishra, P.C., Patel, R.K., 2008. Removal of endosulfan by sal wood charcoal. *Journal of Hazardous Materials* 152, 730–736. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.091>
- Mpatani, F.M., Han, R., Aryee, A.A., Kani, A.N., Li, Z., Qu, L., 2021. Adsorption performance of modified agricultural waste materials for removal of emerging micro-contaminant bisphenol A: A comprehensive review. *Science of The Total Environment* 780, 146629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146629>
- Murphy, P., Marquette, A., Reible, D., Lowry, G.V., 2006. Predicting the Performance of Activated Carbon-, Coke-, and Soil-Amended Thin Layer Sediment Caps. *J. Environ. Eng.* 132, 787–794. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2006\)132:7\(787\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:7(787))
- Mystrioti, C., Papassiopi, N., Xenidis, A., Dermatas, D., Chrysochoou, M., 2015. Column study for the evaluation of the transport properties of polyphenol-coated nanoiron. *Journal of Hazardous Materials, Hexavalent chromium in the geoenvironment – Occurrence and remediation* 281, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.050>
- Padilla, I.Y., Yeh, T.-C.J., Conklin, M.H., 1999. The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research* 35, 3303–3313.
- Paradelo, M., Soto-Gómez, D., Pérez-Rodríguez, P., Pose-Juan, E., López-Periago, J.E., 2014. Predicting release and transport of pesticides from a granular formulation during unsaturated diffusion in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 158, 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.10.009>
- Patil, S.B., Chore, H.S., 2014. Contaminant transport through porous media: An overview of experimental and numerical studies. *Advances in environmental research* 3, 45–69. <https://doi.org/10.12989/AER.2014.3.1.045>
- Prédélus, D., Lassabatere, L., Louis, C., Gehan, H., Brichart, T., Winiarski, T., Angulo-Jaramillo, R., 2017. Nanoparticle transport in water-unsaturated porous media: effects of solution ionic strength and flow rate. *J Nanopart Res* 19, 104. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3755-4>
- Ptak, T., Piepenbrink, M., Martac, E., 2004. Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport—a review of some recent developments. *Journal of Hydrology, Stochastic Models of Flow and Transport in Multiple-scale Heterogeneous Porous Media* 294, 122–163. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.01.020>

- Rosqvist, H., Destouni, G., 2000. Solute transport through preferential pathways in municipal solid waste. *Journal of Contaminant Hydrology* 46, 39–60. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(00\)00127-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(00)00127-3)
- Safadoust, A., Mahboubi, A.A., Mosaddeghi, M.R., Gharabaghi, B., Unc, A., Voroney, P., Heydari, A., 2012a. Effect of regenerated soil structure on unsaturated transport of *Escherichia coli* and bromide. *Journal of Hydrology* 430–431, 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.02.003>
- Safadoust, A., Mahboubi, A.A., Mosaddeghi, M.R., Gharabaghi, B., Voroney, P., Unc, A., Khodakaramian, Gh., 2012b. Significance of physical weathering of two-texturally different soils for the saturated transport of *Escherichia coli* and bromide. *Journal of Environmental Management* 107, 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.007>
- Sardin, M., Schweich, D., Leij, F.J., Van Genuchten, M.T., 1991. Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. *Water resources research (USA)*.
- Sbahi, S., Ouazzani, N., Hejjaj, A., Mandi, L., 2021. Nitrogen modeling and performance of Multi-Soil-Layering (MSL) bioreactor treating domestic wastewater in rural community. *Journal of Water Process Engineering* 44, 102389. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102389>
- Sbai, G., Loukili, M., 2015. Traitement des margines par un procede couplant la coagulation flocculation et la voie electrochimique. *European Scientific Journal, ESJ* 11.
- Schulze-Makuch, D., Cherkauer, D.S., 1995. Facies dependent scale behaviour of hydraulic conductivity and longitudinal dispersivity. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts* 7, 311A.
- Schweich, D., , Sardin, M., Laudelout, H, 1986. Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation : Applications aux études de migration en milieu aqueux.
- Seferou, P., Souplos, P., Kourgialas, N.N., Dokou, Z., Karatzas, G.P., Candasayar, E., Papadopoulos, N., Dimitriou, V., Sarris, A., Sauter, M., 2013. Olive-oil mill wastewater transport under unsaturated and saturated laboratory conditions using the geoelectrical resistivity tomography method and the FEFLOW model. *Hydrogeol J* 21, 1219–1234. <https://doi.org/10.1007/s10040-013-0996-x>
- Sirivithayapakorn, S., Keller, A., 2003. Transport of colloids in saturated porous media: A pore-scale observation of the size exclusion effect and colloid acceleration. *Water Resources Research* 39. <https://doi.org/10.1029/2002WR001583>
- Soto-Gómez, D., Pérez-Rodríguez, P., López-Periago, J.E., Paradelo, M., 2016. Sepia ink as a surrogate for colloid transport tests in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 191, 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.05.005>
- Thevenot, M., Dousset, S., 2015. Compost Effect on Diuron Retention and Transport in Structured Vineyard Soils. *Pedosphere* 25, 25–36. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(14\)60073-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(14)60073-4)
- Torkzaban, S., Tazehkand, S.S., Walker, S.L., Bradford, S.A., 2008. Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry: BACTERIA IN POROUS MEDIA. *Water Resour. Res.* 44. <https://doi.org/10.1029/2007WR006541>
- Uguccione, M., Zeiss, C., 1996. Comparison of Two Approaches to Modeling Moisture Movement Through Municipal Solid Waste. *Journal of Environmental Systems* 25, 41–63. <https://doi.org/10.2190/DD37-EG9W-PFFD-WJM7>
- Van Genuchten, M., Wierenga, P.J., 1976. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal* 40, 473–480. <https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x>

- Wendland, E., 2000. Transport of heavy metals in a fractured porous block: experiments and a 3-D model. IAHS PUBLICATION.
- Woodman, N.D., Rees-White, T.C., Stringfellow, A.M., Beaven, R.P., Hudson, A.P., 2015. Multiple-tracer tests for contaminant transport process identification in saturated municipal solid waste. *Waste Management* 38, 250–262. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.012>
- Zenjari, B., Hafidi, M., E. H. drami, I., Bailly, J.R., Nejmeddine, A., 1999. Aerobic treatment of olive mill effluents by soil microorganisms. *Agrochimica* 43, 277–286.
- Zheng, X., Bai, H., Tao, Y., Achak, M., Rossez, Y., Lamy, E., 2022. Flagellar Phenotypes Impact on Bacterial Transport and Deposition Behavior in Porous Media: Case of *Salmonella enterica* Serovar Typhimurium. *IJMS* 23, 14460. <https://doi.org/10.3390/ijms232214460>

Chapitre IV : Amélioration de la performance de traitement des effluents de l'industrie oléicole par un système hybride composé d'infiltration-percolation et distillation solaire

I. Introduction

Le Maroc est parmi les pays les plus productifs d'huile d'olive dans le monde, avec un pourcentage de production de 4,4 % durant la saison 2019/2020, ce qui correspondait à 145 000 tonnes d'huile d'olive durant cette saison. L'Espagne reste toujours le leader de production mondiale de cette matière, avec un pourcentage de production 1,12 million de tonne d'huile d'olive durant la même saison (COI, 2022). De point de vue production, cette industrie a reconnu un grand développement ces dernières années. Mais de point de vue environnementale, cette industrie est reconnue par la production des produits secondaires, comme les margines, qui se caractérisent par une forte charge en matière organique avec une demande biologique en oxygène (DBO₅) de 15 à 135 g/L et une demande chimique en oxygène (DCO) de 37 à 318 g/L (Khoufi et al., 2015). Les margines contiennent également une charge élevée des composés phénoliques qui varient entre 1 et 25 g/L et un pH acide, ce qui confère à ces effluents un effet antimicrobien rendant la dégradation biologique naturelle beaucoup plus difficile s'ils sont rejetés dans les cours d'eau. Cela pourrait également entraîner une suppression de la germination et réduire la croissance des racines des plantes (El Hassani et al., 2009; Herradi et al., 2017; Elayadi et al., 2019).

Différentes technologies ont été utilisées pour le traitement des margines, notamment, la technique d'infiltration-percolation qui combine des processus physiques, chimiques et biologiques. Cette technique consiste à infiltrer un effluent liquide à travers un lit filtrant où les particules sont éliminées par filtration sur la surface et/ou par adsorption. (Achak et al., 2011; Alaoui et al., 2022). Quant à la matière organique et les composés azotés, ils sont dégradés par oxydation à l'aide des bactéries fixées qui se développent au sein du massif filtrant (Bali, 2019).

Par ailleurs, la distillation solaire est considérée comme une technologie innovante récemment utilisée pour le traitement des effluents de l'industrie oléicole (Jaradat et al., 2018; Mastoras et al., 2022). Cette technologie utilise le rayonnement solaire pour évaporer les eaux contaminées, réduisant ainsi leur volume d'origine et leur degré de contamination, et rendant les boues restantes plus faciles à gérer pour un traitement ultérieur. Le principe de cette technologie est basé sur la création de l'effet de serre où l'énergie solaire incidente passant par une couverture transparente, est absorbée par une surface noire, qui se réchauffe et émet dans le champ de longues longueurs d'onde. Ces rayons ne peuvent plus passer à travers le verre, créant ainsi un piège à chaleur (Boukerzaza et al., 2007).

A la lumière des travaux étudiant la performance de dépollution des margines par un massif filtrant, la technique d'infiltration-percolation a permis de montrer une importante dégradation de la matière organique et une oxydation des composés azotés, ainsi qu'une rétention des matières en suspension. Cependant, la charge polluante des effluents oléicoles après traitement reste toujours forte et n'obéit pas aux normes marocaines de rejet des huileries dans le milieu récepteur. Dans cet optique et afin d'améliorer le pouvoir épuratoire des effluents oléicoles, une solution radicale de dépollution des margines qui repose sur le complément de traitement par un système de distillateur solaire devient une nécessité. En outre, au meilleur de nos connaissances, le traitement des margines à l'aide d'un système hybride combinant deux technologies, l'infiltration-percolation et la distillation solaire n'a pas encore été rapporté dans la littérature.

Dans ce chapitre nous nous intéressons d'une part à identifier la performance de traitement des margines par distillation solaire, et d'autre part à comparer la performance de cette technique par rapport au système d'infiltration-percolation et par rapport au système hybride qui combine les deux technologies (distillation solaire + infiltration-percolation). Une attention particulière sera portée à l'évaluation énergétique des boues produites après le traitement des margines par distillation solaire.

II. Matériels et méthodes

II.1 Origine et caractérisation physico-chimique des effluents de l'industrie oléicole

Les effluents de l'industrie oléicole collectés dans cette étude proviennent de la même unité précédemment citée (Chapitre 2), qui est une unité d'extraction moderne à trois phases. Les échantillons sont prélevés à partir du bassin de stockage, transportés dans des enceintes en PVC au laboratoire et stockés à l'abri de la lumière à 4°C.

Tout au long de l'expérience, le fonctionnement de distillateur solaire a été contrôlé par la mesure du pH, la conductivité électrique, la DCO et les polyphénols. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (WTW), la conductivité électrique (CE) a été mesurée à l'aide d'un conductivimètre 950. La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée par la méthode colorimétrique (APHA, 1992), où l'échantillon a été introduit dans une solution de digestion et le mélange est ensuite incubé à 150 °C dans un réacteur DCO pendant 2h, puis la concentration de DCO a été mesurée à l'aide d'UV/VIS (JENWAY 63200D) spectrophotomètre à $\lambda=620\text{nm}$. Les composés phénoliques ont été quantifiés par la méthode

Folin-Ciocalteu (Box, 1983) en utilisant l'acide caféique comme étalon, et l'absorbance a été déterminée à $\lambda=765$ nm dans le spectrophotomètre UV-visible.

Le pourcentage de rétention % R de chaque paramètre représentant l'efficacité de traitement du système a été calculé par la formule suivante (Eq.IV.1).

$$\%R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad \text{Équation IV. 1}$$

Avec C_i et C_f sont la concentration initiale et finale des margines.

II.2 Conception du distillateur solaire

Les margines issues des huileries modernes à trois phases contiennent une quantité importante d'eau allant de 83% à 96% (Messineo et al., 2020). Nous avons opté pour la technologie de la distillation solaire pour extraire l'eau de ces margines. Pour ce faire, nous avons utilisé un distillateur solaire simple de type plan à effet de serre, également appelé distillateur solaire avec une seule pente (Figure IV.1). Ce choix s'explique par sa simplicité de conception et de mise en œuvre. Le prototype se compose d'un bassin en fer d'une capacité de 10 L et d'une surface de 2600 cm², peint en noir pour maximiser l'absorption des rayons solaires et augmenter la température du système (Kaushal et Varun, 2010) (Tableau IV.1). Le bassin est recouvert d'une vitre en verre de 0,6 cm d'épaisseur et de 2550 cm² de surface, inclinée à 30° pour assurer une transmission optimale de l'énergie solaire (Boukerzaza et al., 2007) et faciliter l'écoulement des gouttelettes vers une gouttière située en bas de la vitre (Tanaka et Nakatake, 2007; Cherraye et al., 2022). Les bords du couvercle ont été hermétiquement scellés pour rendre l'ensemble étanche à l'air.

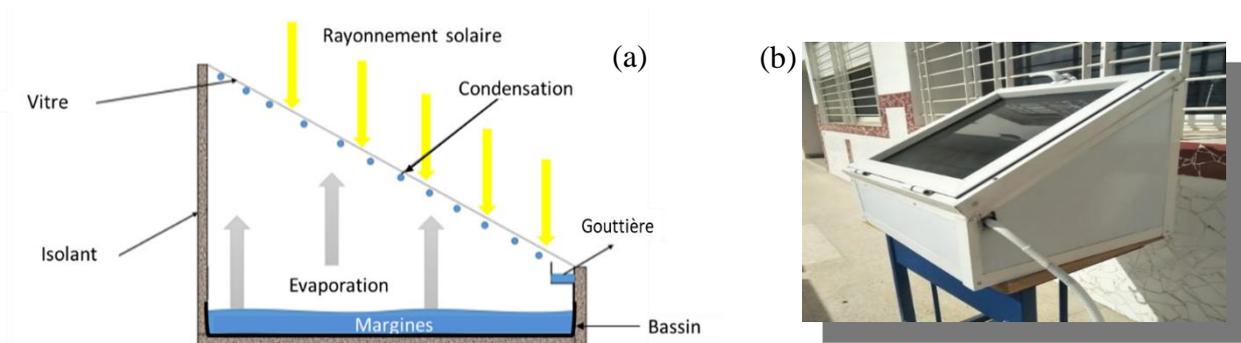


Figure IV. 1: Schéma de distillateur solaire (a) et dispositif expérimental du distillateur solaire utilisé (b)

Tableau IV. 1: composant de distillateur solaire

Composant du prototype	Composition
Parois	Parois intérieures : couche de bois peinte en noir Parois extérieures : aluminium
Vitre	Matière : verre Angle d'inclinaison : $\alpha = 30^\circ$ Epaisseur : $e = 0,6$ cm Conductivité thermique : $\lambda_{\text{vitre}} = 0,93$ W/m. k Surface : $0,255$ m ²
Bassin	Matière : Fer Capacité : 1-10 L Epaisseur : 7 cm Surface : $0,26$ m ²

II.3 Protocole expérimental

L'objectif de la distillation solaire des margines est de séparer l'eau de la matière organique et/ou minérale qu'elles contiennent en créant un effet de serre dans le distillateur. Pour cela, une étude a été menée sur le distillateur solaire décrit dans le paragraphe précédent. Le bassin du distillateur contenait 1L de margines. Trois types de margines ont été utilisés, notamment les margines brutes, les margines brutes traitées et les margines diluées par les eaux usées et traitées par infiltration-percolation. La colonne choisie pour la suite du traitement est celle qui est alimentée par le charbon de bois, en raison de son efficacité prouvée dans l'élimination de la charge organique et des nutriments.

Durant toute la période de l'expérience, le distillateur a été orienté vers le côté le plus ensoleillé (Nord-Est). Quatre thermocouples de type K ont été utilisés pour mesurer en continu la température à différents endroits du distillateur. Ces valeurs de température ont été enregistrées à l'aide d'un système d'acquisition de données « 34972A LXI data acquisition system » connecté au logiciel « Benchlink data logger 3 » (Figure IV.2). Les thermocouples ont été placés à quatre endroits différents du distillateur : (1) température ambiante, (2) température au centre du distillateur, (3) température des margines dans le bassin et (4) température de la vitre (voir Figure IV.3). Le volume de distillat a été mesuré après chaque heure de distillation entre 9h et 17h. Le pH, la conductivité électrique, la demande chimique en oxygène et la concentration de polyphénols ont été mesurés chaque jour pendant toute la période de distillation.

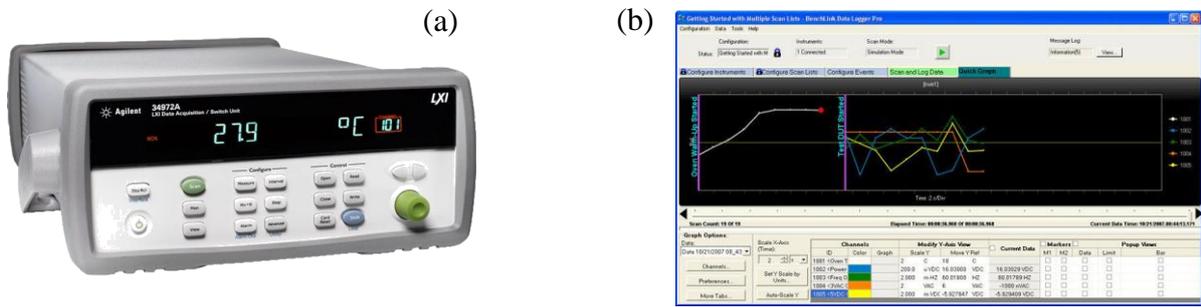


Figure IV. 2: Système d'acquisition 34972A LXI (a) et « Benchlink data logger 3 » logiciel (b)

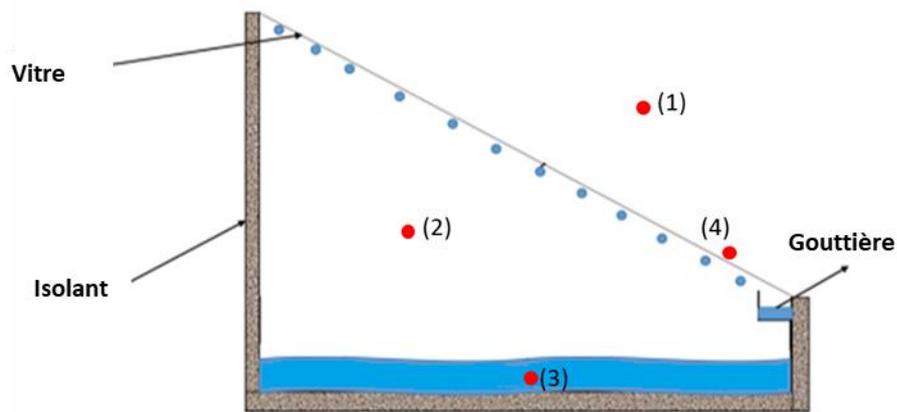


Figure IV. 3: Points de mesure de température dans le distillateur solaire : température ambiante (1), température de la vapeur dans le distillateur (2), température des marges dans le bassin (3) et la température de la vitre (4) (Points en rouge)

II.4 Analyses élémentaires des résidus solides

Après distillation, les résidus solides restant dans le bassin ont été séchés dans l'étuve à 105°C pendant 24h, pour déterminer leur composition élémentaire à l'aide de « CHNS-O Flash 2000 » qui permet le dosage des éléments C, H, N et S par combustion flash et le dosage de l'oxygène par pyrolyse (Figure IV.4).

Pour l'analyse CHNS, l'échantillon est pesé avec une grande précision dans une capsule d'étain qui est introduite dans un réacteur d'oxydation/réduction chauffé à 900-1000°C. Un apport contrôlé d'oxygène provoque l'oxydation de l'étain (réaction exothermique) qui augmente la température jusqu'à 1800°C. A cette température, les substances organiques et

inorganiques sont converties en gaz (CO_2 , N_2 , H_2O , SO_2) qui après réduction sont séparées sur une colonne de chromatographie gazeuse (GC) et finalement détectées par un détecteur à conductibilité thermique (TCD).

Pour l'analyse d'oxygène, la quantification se fait grâce à un réacteur de pyrolyse spécifique chauffé à 1060°C dans un environnement exempt d'oxygène. Un catalyseur assure la conversion de O en CO qui est séparé et détecté avec le GC-TCD.



Figure IV. 4: Analyseur élémentaire CHNS-O Flash 2000

II.5 Pouvoir calorifique supérieur

Le pouvoir calorifique est une mesure de la quantité de chaleur dégagée lorsqu'une substance est brûlée. Il est exprimé en unités de chaleur par unité de masse, telles que le joule par kilogramme (J/kg). Plus le pouvoir calorifique est élevé, plus la substance brûle efficacement et produit de la chaleur. La mesure du pouvoir calorifique supérieur (PCS) des résidus solides qui restent dans le bassin après le processus de distillation solaire a été déterminée à l'aide de la bombe calorimétrique « IKA C2000 Calorimeter Basic » selon la méthode standard ISO-1928 (Figure IV.5). Un creuset qui contient une masse bien déterminée de l'échantillon a été placé dans la bombe calorimétrique qui renferme un fil de nickel-chrome à travers lequel circule un courant électrique qui permet de déclencher la combustion. Après la fermeture de la bombe, elle a été remplie d'oxygène sous une pression de 30 bars pour assurer une combustion instantanée et complète. La bombe a été placée dans l'enceinte calorimétrique adiabatique remplie d'eau et l'échantillon s'est enflammé électriquement. L'augmentation résultante de la température de l'eau permet le calcul de PCS de l'échantillon.



Figure IV. 5: Bombe calorimétrique IKA C2000 Calorimeter Basic

III. Résultats et discussion

Dans cette section, nous examinons les résultats obtenus à partir du traitement des margines à l'aide d'un distillateur solaire. Nous examinons la variation du volume récupéré, et la température dans les différentes parties du distillateur au cours du temps, ainsi que l'efficacité du système pour l'épuration des margines. Ensuite, nous aborderons le couplage des technologies d'infiltration-percolation et de distillation solaire pour le traitement des margines brutes et des margines diluées avec les eaux usées.

III.1 Evolution de la température, du débit et du volume de distillat récupéré

Les Figures IV.6-7-8 représentent le volume cumulé récupéré du distillat durant la journée de 9h jusqu'à 17h, le débit du distillat récupéré par heure de distillation et la variation de la température ambiante, et la température dans les différentes parties du distillateur pour les margines brutes, les margines brutes filtrées par la colonne de charbon de bois, et les margines diluées et filtrées par la même colonne.

Selon la Figures IV.6, on note que la variation de volume récupéré du distillat est directement liée à la température du distillateur. En effet, plus la température augmente, plus le volume de distillat récupéré augmente également. Cependant, la température n'est pas uniforme à travers les différentes parties du distillateur. Les variations significatives de température observées tout au long de la journée ont un impact direct sur la quantité de distillat récupéré. Par conséquent, on peut identifier trois périodes principales pendant la journée. Au cours de la première période, qui s'étend de 9h à 10h (tranche 1), les différentes parties du distillateur atteignent une température similaire à celle de la température ambiante. Pendant cette période, la quantité de distillat récupéré est généralement limitée, et ne dépasse pas 25 mL.

La deuxième période s'étend de 11h à 14h (tranche 2) est caractérisée par une augmentation significative de la température ambiante, passant de 20°C à 30°C. Au cours de cette période, la température dans le bassin du distillateur atteint 47°C, celle de la vitre atteint 55°C, et celle de l'air à l'intérieur du distillateur atteint 65°C. Cette augmentation de la température favorise l'évaporation de l'eau contenue dans les margines, créant ainsi un effet de serre au sein du système. Pendant cette tranche horaire, la quantité de distillat récupéré augmente progressivement pour atteindre son maximum à 13h avec un volume de l'ordre de 182 mL et un débit de 129 mL/heure.

À partir de 14h (tranche 3), la température commence à diminuer progressivement pour revenir à l'état initial où les différentes parties du distillateur atteignent une température similaire à celle de la température ambiante, ce qui entraîne une diminution du débit de distillat récupéré de 50 ml/heure à 5 ml/heure en fin de journée.

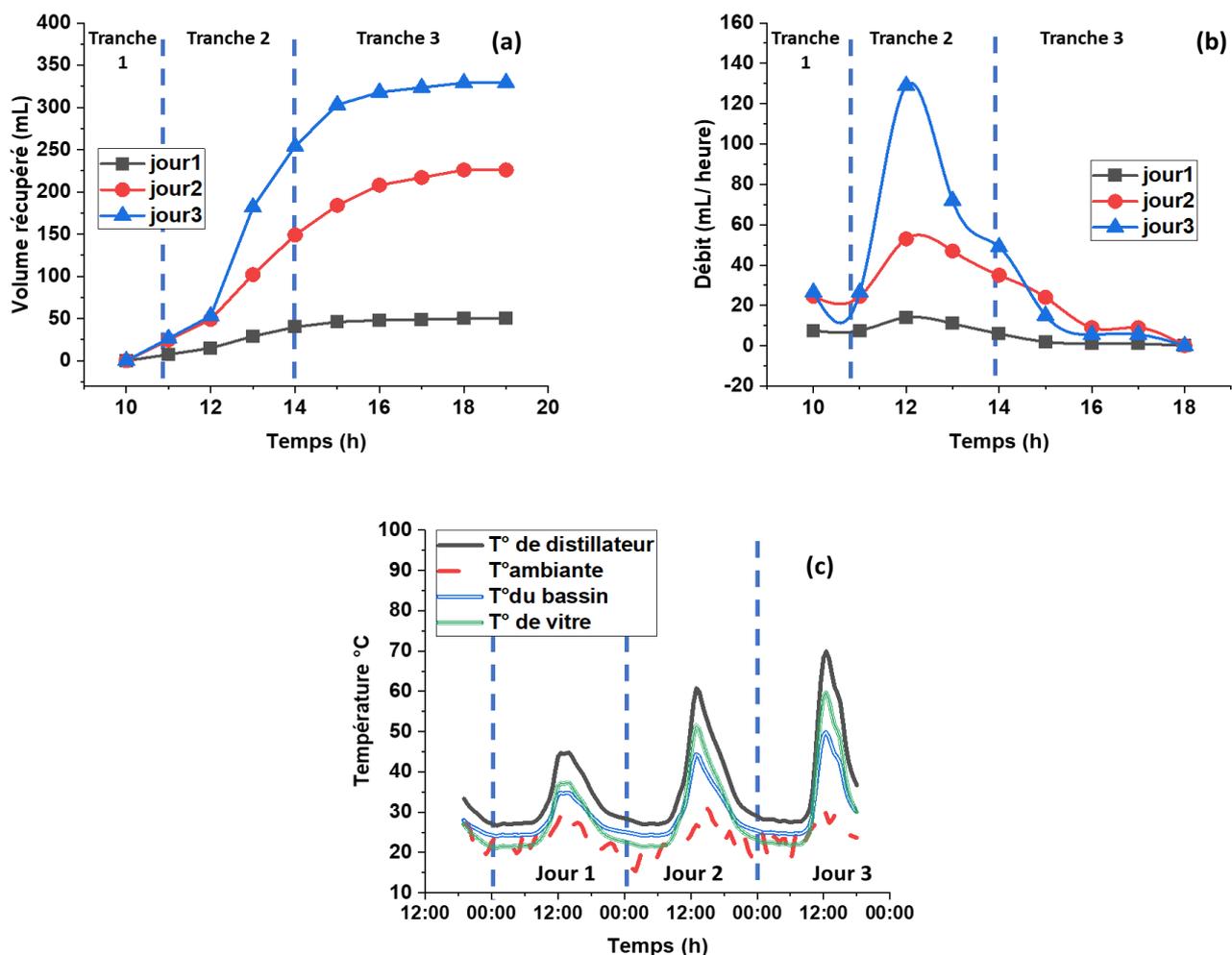


Figure IV. 6: Volume cumulé (a), débit du distillat récupéré (b) et évolution de la température dans le distillateur solaire durant les 3 jours de la distillation pour les margines brutes (c)

Ces observations mettent en évidence l'importance critique de la température dans le processus de distillation et soulignent la nécessité de réguler et de contrôler cette variable afin d'obtenir des résultats optimaux.

Lors de la deuxième expérience avec les margines brutes filtrées, la température du distillateur a montré une variation monotone tout au long des trois jours de l'expérience avec des températures maximales de 72°C, 72°C et 65°C, respectivement (Figure IV.7-c). La variation de la température a eu pour effet d'augmenter le débit moyen de distillat au cours des deux premiers jours de l'expérience, atteignant respectivement 36 ml/h et 40 ml/h. Toutefois, ce débit a diminué à 25 ml/h au cours du troisième jour, étant donné que la majeure partie de l'eau avait déjà été évaporée au cours des deux premiers jours (Figure IV.7-a-b). Le volume total de distillat récupéré au cours de cette expérience s'est élevé à 848 ml. Cependant, il reste encore des boues visqueuses de 69 g dans le bassin, et une perte de matière de 102 g a été enregistrée (Tableau IV.2).

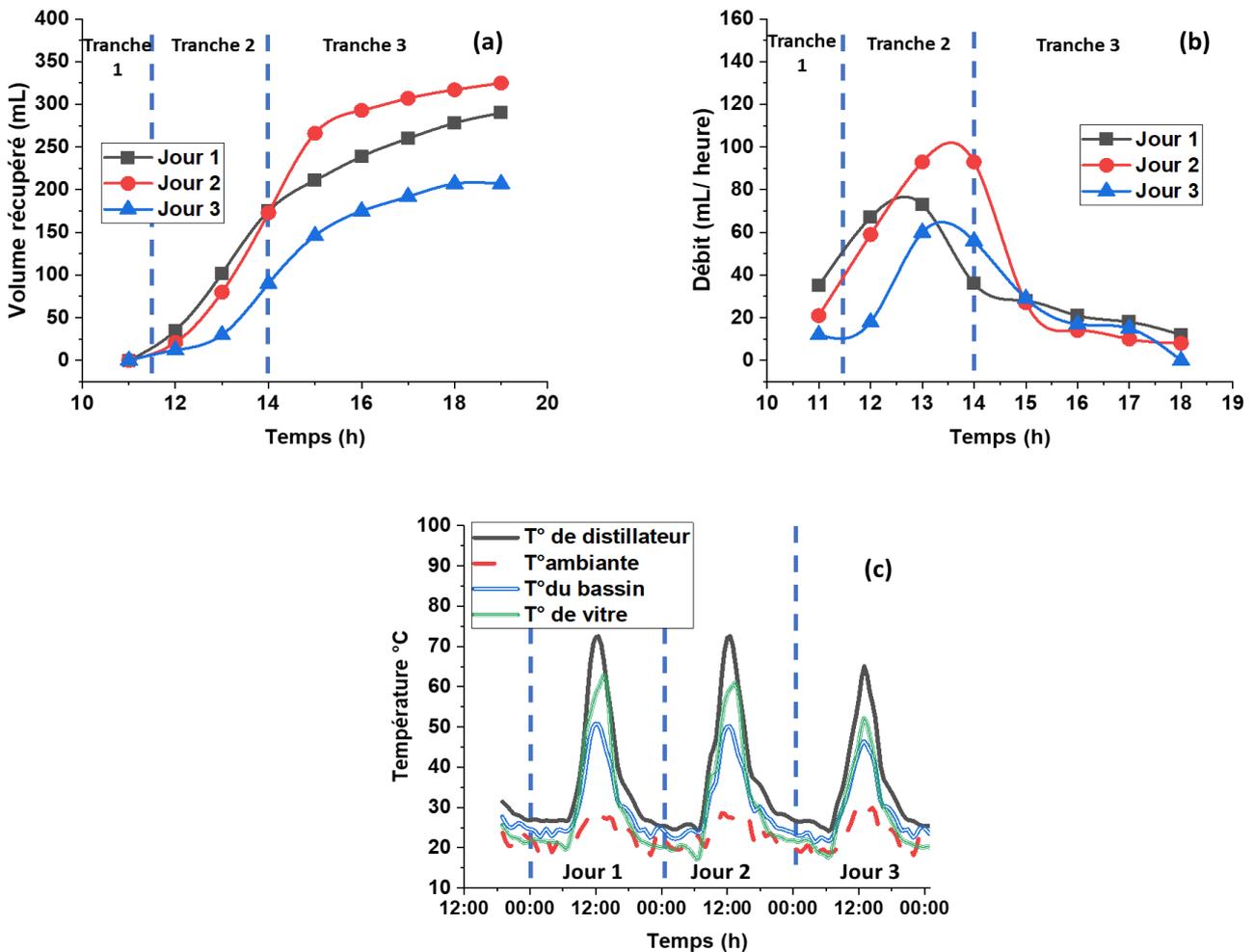


Figure IV. 7: Volume cumulé (a), débit du distillat récupéré (b) et évolution de la température dans le distillateur solaire durant les 3 jours de la distillation pour les margines brutes et filtrées (c)

Dans la troisième expérience, nous avons utilisé des margines diluées et filtrées par la colonne de charbon de bois. La température ambiante et celle du distillateur ont varié de la même manière au cours des trois jours. La température maximale au milieu de distillateur atteint 65°C au cours du premier et du deuxième jour, et 69°C au cours du troisième jour (Figure IV.8-c). Le débit moyen du distillat était de 35 ml/h, 29 ml/h et 23 ml/h respectivement (Figure IV.8-a-b). Le volume total de distillat récupéré dans cette expérience s'est élevé à 700 ml, mais nous avons également observé une grande perte de matière estimée à 252 g (Tableau IV.2). Ces observations permettent de montrer l'importance majeure de la température du distillateur, qui doit être surveillée de près pour obtenir un rendement optimal lors de la distillation des margines.

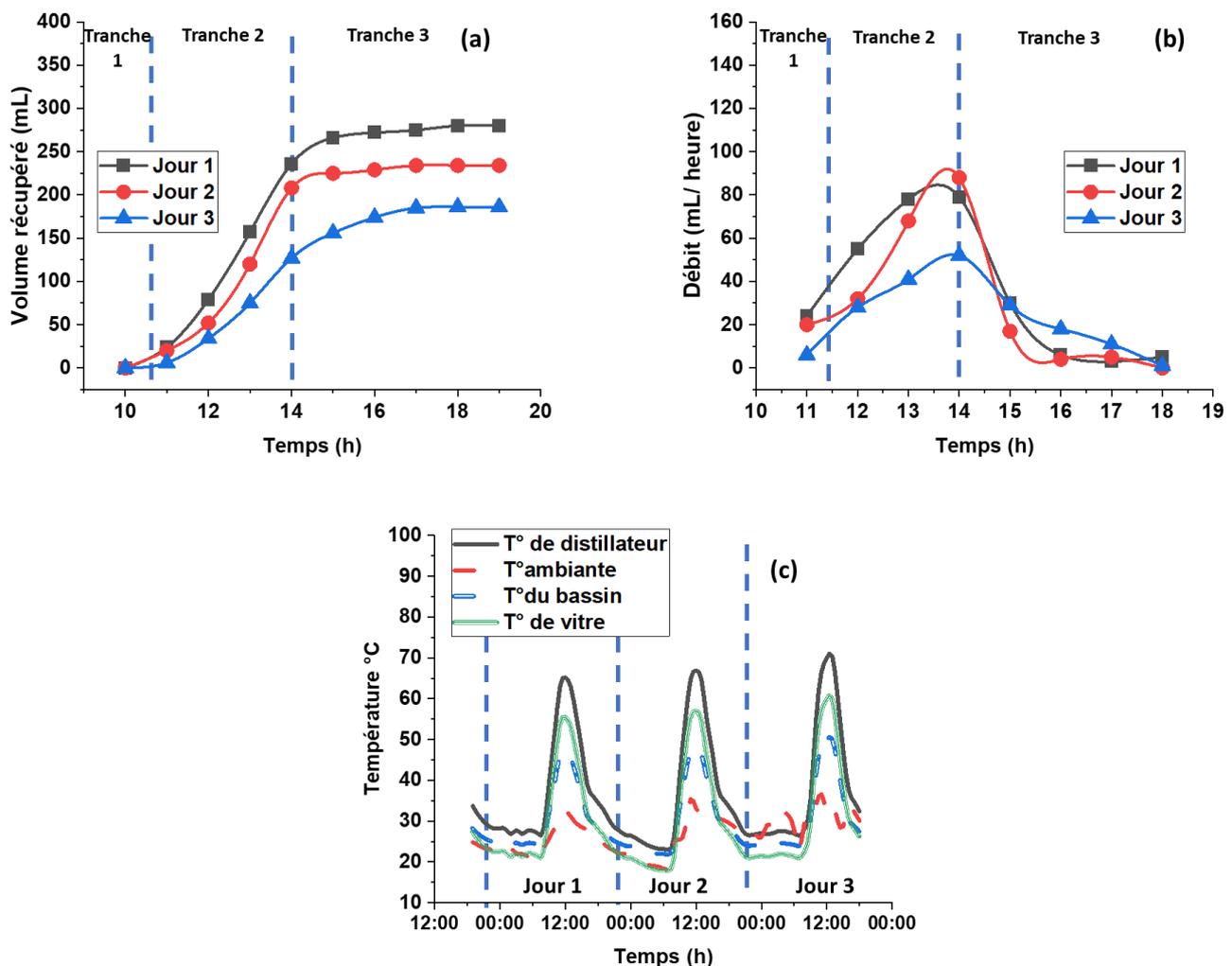


Figure IV. 8: Volume cumulé (a), débit du distillat récupéré (b) et évolution de la température dans le distillateur solaire durant les 3 jours de la distillation pour les margines diluées et filtrées (c)

Les mêmes observations ont été faites par Bechki, (2011); Jaradat et al., (2018) et Mastoras et al., (2022), ce qui montre que le rendement d'un distillateur dépend étroitement de la quantité de chaleur qu'il reçoit. Ces auteurs ont remarqué également que la condensation de l'eau commence lorsque la température du distillateur atteint 40°C, et que la production maximale s'enregistre entre 12h et 14h lorsque la température de l'eau est à son maximum. Ils ont observé également que la production du distillat diminue rapidement après ces heures. De point de vue production, nos résultats sont inférieurs à ceux trouvés par Jaradat et al., (2018) qui ont enregistré un taux de production entre 419 et 760 (ml/m² jour). Potoglou et al., (2004) ont enregistré un taux de production plus élevé de 7,77L par 9 jours équivalent à 863 mL/jour.

Par ailleurs, les Figures IV.6-c.7-c.8-c montrent que l'allure des courbes de la variation temporelle de la température dans les différents points du distillateur est la même. L'augmentation de la température est due essentiellement à l'effet de serre, qui entraîne une augmentation plus rapide de la température de ces éléments par rapport à la température ambiante. L'eau est un élément clé dans le processus d'évaporation, et son taux d'évaporation dépend principalement de deux facteurs : la température de l'eau et la surface de contact entre l'eau et l'absorbeur. Contrairement à l'ébullition qui se produit dans toute la masse d'eau, l'évaporation est un phénomène de surface, dans lequel seules les molécules de surface interagissent avec l'air s'évaporent. Les conditions environnementales, notamment la température de l'eau, l'humidité de l'air et l'énergie cinétique à la surface de l'eau, ont également un impact sur le processus d'évaporation.

Dans le cas de notre système, la température de l'eau augmente progressivement pour atteindre 69°C, et reste relativement stable entre 11h00 et 13h00, qui correspondent à la période de forte radiation solaire. Cependant, la température au milieu de distillateur reste inférieure à celle du bac absorbant suite à sa conductivité thermique élevée, sa faible transmittance et son coefficient d'absorption assez élevé dû à sa couleur noire. Cette température est optimale pour la performance du système, car une augmentation de la température dans le distillateur entraîne une augmentation de son rendement (Bechki, 2011).

Le tableau IV.2 présente les résultats relatifs à la masse de résidus après distillation, au volume de distillat récupéré, à la température maximale obtenue ainsi qu'à l'humidité et à la masse des pertes pour les trois types de margines étudiées.

Tableau IV. 2: Résultats de la distillation solaire des trois types des margines utilisées

Masse traitée	Volume traité	Duré de séchage	Masse des résidus après séchage	Volume du distillat récupéré	T°C maximale	Humidité des résidus	Masse de perte
<u>Margines brutes</u>							
1029 g	1 L	3 jours	138 g	607 ml	68°C	11,47%	284 g
<u>Margines brutes filtrées</u>							
1019 g	1 L	3 jours	69 g	848 ml	72°C	7,98%	102 g
<u>Margines diluées filtrées</u>							
1011 g	1 L	3 jours	59 g	700 ml	70°C	10,47%	252 g

III.2 Traitement des margines par distillation solaire

III.2.1 Traitement des margines brutes par distillation solaire

Au cours de cette expérience, la distillation des margines brutes a donné deux types de produits : d'une part, un condensat que nous avons récupéré à la fin de la distillation, et d'autre part, un résidu solide qui est demeuré dans le bassin. Suite au traitement des margines brutes par distillation solaire, nous avons constaté que le distillat obtenu est limpide, incolore et transparent. Ce résultat indique que les composés phénoliques responsables de la coloration des margines demeurent toujours dans le bassin avec le résidu solide (Figure IV.9).

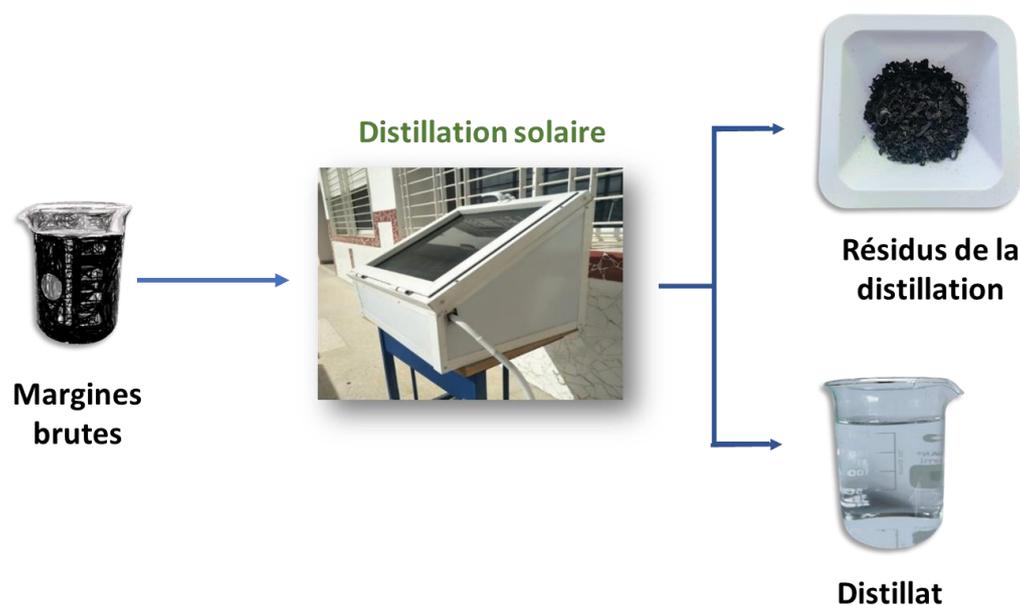


Figure IV. 9: Dispositif expérimental du système de traitement des margines par distillation solaire

La caractérisation physico-chimique du distillat a révélé un pH acide (3,11) et une baisse importante de la conductivité électrique de 14 mS/cm à 248 μ S/cm en moyenne. L'acidité du pH de distillat peut être dû à la volatilisation des acides organiques au cours de la distillation, tandis que la diminution de la conductivité électrique peut être expliquée par la volatilisation de certains ions inorganiques ou organiques qui passent dans le distillat (Jaradat et al., 2018). D'autre part, 92,4% de la DCO a été éliminée en récupérant un distillat de 10,47 gO₂/L. Ceci peut être expliqué par le passage de la matière organique volatile vers le condensat (Jaradat et al., 2018). Cette concentration est supérieure à celle obtenue par Jaradat et al., (2018), qui ont trouvé un distillat de 3,84 gO₂/L. En ce qui concerne le pourcentage d'abattement de la DCO, nos résultats se sont avérés supérieurs à ceux obtenus par Jaradat et al. (2018) ainsi que Potoglou et al. (2004), qui ont rapporté des taux d'abattement de 90% et 80% respectivement. Concernant les polyphénols, le procédé de distillation solaire que nous avons utilisé a permis de récupérer un distillat qui ne contenait que des quantités minimales de polyphénols (17,4 mg/L) avec un taux d'abattement de l'ordre 98,5% (Tableau IV.3). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Mastoras et al., (2022), qui ont observé aussi que plus la température du distillateur est élevée, plus la concentration des polyphénols qui passent dans le distillat augmente. En effet, nous avons observé que la concentration des polyphénols récupérées dans le distillat avait légèrement augmenté durant le 2^{ème} et le 3^{ème} jour de distillation, atteignant respectivement une concentration de 18,9 et 18,2 mg/L, par rapport au 1^{ier} jour où la température du distillateur était plus faible (Tableau IV.3).

Selon Jaradat et al. (2018), la fraction restante de phénols totaux dans le bassin, ou une partie de celle-ci, peut être adsorbée par la fraction solide résiduelle ou se dégrader photochimiquement, notamment en présence de rayonnements infrarouges qui traversent la couverture en verre du distillateur solaire. En effet, comme Zhou et al., (2016) ont signalé, la température élevée et le rayonnement infrarouge accélèrent le taux de dégradation des composés phénoliques.

III.2.2 Traitement des margines brutes filtrées par distillation solaire (Système hybride)

La Figure IV.10 présente le schéma du système hybride utilisé pour le traitement des margines. Les margines brutes sont acheminées à travers une colonne d'infiltration-percolation alimentée par du charbon de bois, qui agit comme un média filtrant. Cette étape permet de réduire les impuretés et les contaminants présents dans les margines. Ensuite, les margines prétraitées passent par un distillateur solaire. Ce distillateur solaire utilise l'énergie solaire pour

généraliser de la chaleur, ce qui permet l'évaporation et la condensation des substances indésirables dans les margines. Le processus de distillation solaire contribue à éliminer davantage les contaminants, assurant ainsi un traitement plus complet des margines.

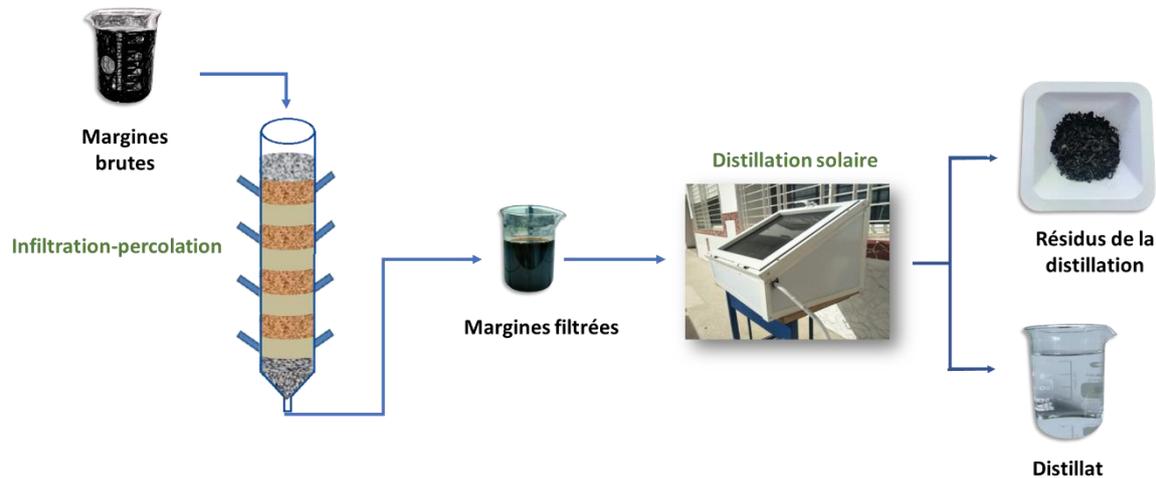


Figure IV. 10: Dispositif expérimental du système hybride de traitement des margines par infiltration-percolation et distillation solaire

Comme nous avons mentionné dans le chapitre 2, qu'après le traitement des margines brutes par infiltration-percolation à l'aide de la colonne de charbon de bois, le pH des margines brutes a passé de l'acidité (5,36) à la neutralité (7,36) (Tableau IV.3). Cela peut être attribué à la rétention des acides organiques qui sont responsables de l'acidité des margines, ainsi qu'au pouvoir tampon du sable et de la pouzzolane (Masi et al., 2015 et Achak et al., 2019). Ces matériaux ont la capacité de neutraliser les acides organiques et de maintenir la neutralité du pH, ce qui contribue à la dégradation et à l'élimination des composés phénoliques présents dans les margines. En revanche, la conductivité électrique des margines filtrées (17,4 mS/cm) est plus élevée que celle des margines brutes (14,0 mS/cm) suite au relargage des sels minéraux du milieu poreux et la minéralisation de la matière organique (Achak et al., 2019; Benamar et al., 2020) (Tableau IV.3). En outre, ce système a permis de retenir 74,5% et 71,6% de la DCO et des polyphénols respectivement, ce qui correspond à des concentrations de filtrat de 35,3 gO₂/L de DCO et 323,9 mg/L des polyphénols. En effet, le traitement des margines brutes filtrées par distillation solaire permet d'évaluer l'effet du pH et de la concentration des margines en matière polluante sur l'efficacité du distillateur solaire. En ajustant ces paramètres, il est possible d'améliorer l'efficacité du procédé de distillation solaire pour éliminer les composés polluants des margines. Cela peut conduire à une réduction significative de la charge polluante des margines avant leur rejet dans l'environnement, contribuant ainsi à préserver la qualité de l'eau et des sols.

Tableau IV. 3: Caractérisation physico-chimique des margines avant et après filtration et distillation

Types des margines		pH	CE (mS/cm)	DCO (gO ₂ /L)	Polyphénols (mg/L)
Margines brutes (non filtrées)		5,36	14,0	138,8	1140,5
Margines brutes filtrées		7,36	17,4	35,3	323,9
Margines diluées (non filtrées)		5,30	7,7	69,5	830,2
Margines diluées filtrées		6,70	9,8	6,7	157,0
Distillat margines brutes	Jour 1	3,15	0,252	10,60	15,2
	Jour 2	3,10	0,248	10,13	18,9
	Jour 3	3,10	0,244	10,68	18,2
Distillat margines brutes filtrées	Jour 1	3,55	0,329	1,43	10,1
	Jour 2	3,54	0,322	1,59	11,3
	Jour 3	3,50	0,330	1,30	11,6
Distillat margines diluées et filtrées	Jour 1	3,55	0,213	1,05	10,9
	Jour 2	3,51	0,222	0,92	6,7
	Jour 3	3,53	0,227	1,01	11,3

Il est intéressant de noter que, de manière similaire au cas des margines brutes, le traitement des margines brutes filtrées par distillation solaire a permis de générer un distillat incolore et transparent de pH acide (3,53) et d'une conductivité électrique très faible de 327 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et qui est légèrement supérieur à celle de distillat des margines brutes. En effet, la présence des acides organiques volatiles des margines brutes et des margines filtrées peut donner un aspect acide au distillat. Ces acides organiques sont généralement responsables de l'acidité des margines. Le Tableau IV.3 montre que la concentration de la matière organique du distillat en DCO est de l'ordre de 1,44 gO₂/L et en polyphénols atteint une teneur de 11 mg/L, qui est une teneur plus faible par rapport au distillat des margines brutes (Tableau IV.3). Ceci montre que plus la concentration des margines en matière organique est plus élevée plus la concentration des composés organiques volatiles qui passent au distillat est plus importante.

D'après les résultats trouvés, le pourcentage de rétention de la DCO et des polyphénols pour le système de distillation solaire tout seul des margines filtrées est respectivement de 95,9% et 96,6%. Cela signifie que la distillation solaire a éliminé environ 95,9% de la demande chimique en oxygène et 96,6% des polyphénols présents dans les margines brutes traitées. En revanche, le système hybride qui combine les systèmes d'infiltration-percolation et de distillation solaire pour le traitement des margines filtrées a montré une amélioration significative de l'efficacité de rétention. Le pourcentage de rétention de la DCO et des polyphénols a augmenté à 98,9% et 99,0% respectivement. Cela indique que l'utilisation

combinée de deux systèmes de traitement a considérablement amélioré la qualité de l'eau en éliminant une plus grande quantité de polluants au terme de la DCO et des composés phénoliques. Les résultats trouvés de cette étude sont supérieurs à ceux obtenus par Potoglou et al. (2004), Sklavos et al. (2015), Jaradat et al. (2018) et Mastoras et al. (2022). L'étude chromatographique effectuée par Sklavos et al. (2015) a montré que le traitement des margines par distillation solaire a permis de récupérer un distillat avec une teneur significative en tyrosol, tandis qu'aucune trace d'hydroxytyrosol n'a été détectée. Cela est dû au fait que les tyrosols sont moins sensibles à l'oxydation par l'air, ainsi qu'à la dégradation bactérienne et enzymatique par rapport aux hydroxytyrosols (Niaounakis et Halvadakis, 2006; Sklavos et al., 2015).

Dans une étude antérieure, Zafra-Gómez et al., (2011) ont étudié la stabilité de l'hydroxytyrosol dans des solutions aqueuses à différentes températures (20 °C, 4 °C et 25 °C). Les résultats de l'étude ont montré qu'il n'y avait aucun changement dans la concentration initiale de l'hydroxytyrosol (2,5 mg/L) dans les solutions après une semaine de stockage à 20 °C. En revanche, après deux jours de stockage à température ambiante (25 °C), la concentration d'hydroxytyrosol a diminué en raison de phénomène d'oxydation. Ces observations expliquent la baisse de la concentration des polyphénols dans le distillat, en particulier après la réduction de leur concentration par infiltration-percolation.

III.2.3 Traitement des margines diluées et filtrées par distillation solaire (Système hybride)

La colonne de charbon de bois alimentée par les margines diluées est la colonne la plus efficace en termes de pourcentage de rétention de la matière organique DCO (90,3%), et des polyphénols (81,0%). Ceci est dû essentiellement à la dilution qui permet de réduire la concentration des margines en matière organique et en polyphénols, et permet également de favoriser l'activité microbologique pour avoir une meilleure dégradation de la matière organique. Le couplage de ce système avec la distillation solaire a donné des résultats très proches à celles des margines brutes filtrées. En obtenant un distillat clair et transparent de pH acide (3,53) et une conductivité électrique de 220 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure IV. 11). Notant que même si la concentration des margines en matière organique DCO et en polyphénols introduite est plus faible par rapport aux margines brutes filtrées, la concentration de ces composés à la sortie du distillateur n'a pas été fortement influencée en obtenant une DCO de 0,99 gO_2/L et une concentration des polyphénols de 9,63 mg/L qui est légèrement inférieure à celle des margines brutes filtrées (Figure IV. 12). Ces observations sont similaires à celles trouvées par Jaradat et al., (2018), qui ont obtenu un distillat de 3,8 gO_2/L à partir des margines de concentration de

37,2 gO₂/L, ce qui permet de conclure que généralement plus la concentration des margines utilisées est plus élevée plus la concentration du distillat en matière organique sera plus élevée également.

Le couplage de l'infiltration-percolation, en utilisant la colonne de charbon de bois, avec la distillation solaire a permis de donner des meilleurs résultats avec un pourcentage d'élimination de la DCO et des polyphénols de 98,5% et 98,8% respectivement (Figure IV.12).

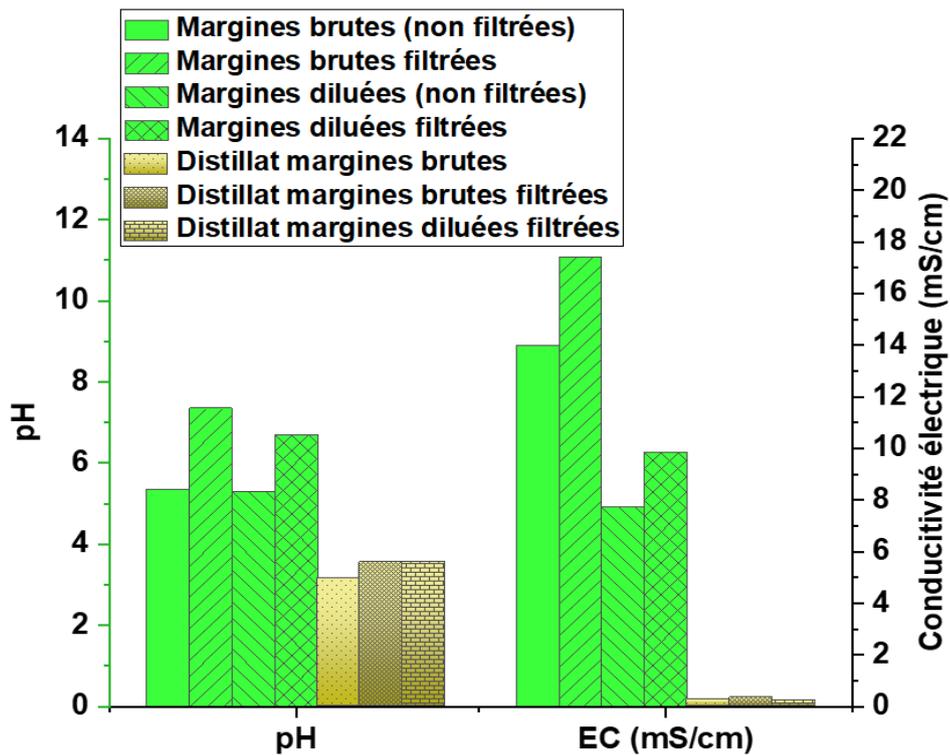


Figure IV. 11 : le pH et la conductivité électrique des margines brutes avant et après filtration, des margines diluées avant et après filtration et du distillat des margines brutes, des margines brutes filtrées et des margines diluées filtrées

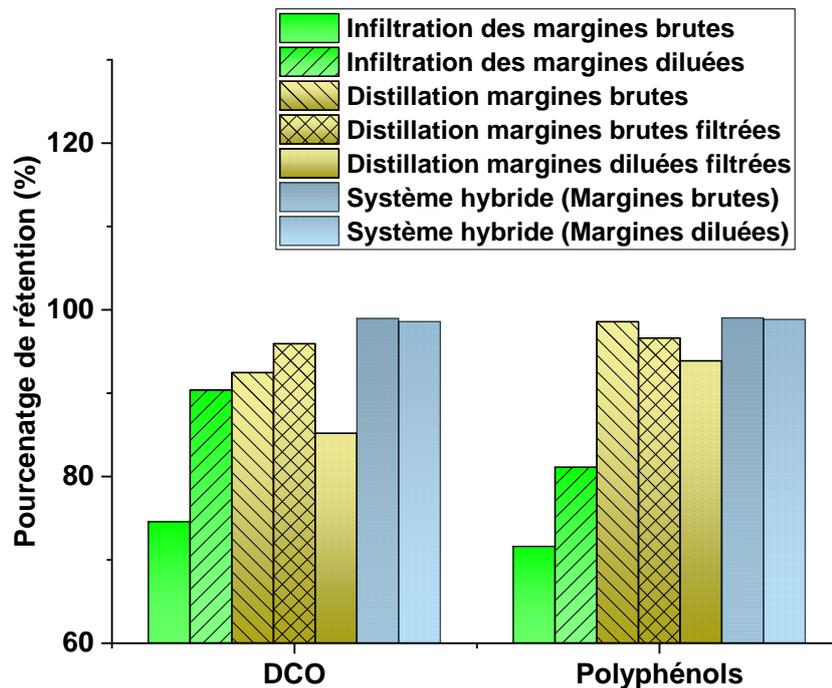


Figure IV. 12: Pourcentage de rétention (%) de la DCO et des polyphénols des margines brutes et diluées par les systèmes d'infiltration-percolation, distillation solaire et système hybride

III.3 Analyses élémentaires et pouvoir calorifique supérieur (PCS) des résidus solides

Après traitement des margines par distillation solaire, nous avons procédé à la valorisation des résidus solides restants dans le bassin. Il est en effet possible de valoriser énergétiquement ces résidus, puisque l'analyse élémentaire a montré qu'ils sont principalement composés de carbone (42,6%), d'oxygène (31,5%) et d'hydrogène (5,2%) (Tableau IV.4). Cela suggère qu'ils pourraient être utilisés comme source d'énergie pour produire de la chaleur, via la combustion.

Tableau IV. 4: Pouvoir calorifique supérieure des résidus solides du distillateur solaire

PCS (MJ/kg)	Humidité (%)	Cendre (%)	Analyse élémentaire (A base des résidus sec)				
			C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
16,8±0,44	7,48±0,37	19,51±0,96	42,6±2,11	5,2±0,54	0,89±0,17	0,3±0,03	31,5±0,11

Après séchage des résidus solides restant dans le bassin du distillateur solaire, la valeur du pouvoir calorifique supérieur a été calculée d'après l'Eq IV. 2, établie par Channiwala et Parikh, (2002), qui relie le pourcentage de C, H, N, S, O et cendres avec la valeur du PCS:

$$PCS = 0,3491.C + 1,1783.H + 0,1005.S - 0,1034.O - 0,0151.N - 0,0211A \text{ (Mj/kg)}$$

Équation IV. 2

Le domaine de validité de cette corrélation est très large : $0\% \leq C \leq 92,25\%$; $0,43\% \leq H \leq 25,15\%$; $0\% \leq O \leq 50\%$; $0\% \leq N \leq 5,6\%$; $0\% \leq S \leq 94,08\%$; $0\% \leq A \leq 71,4\%$ avec $4,745 \text{ MJ/kg} \leq PCS \leq 55,345 \text{ MJ/kg}$. L'erreur absolue entre la valeur calculée et la valeur mesurée est inférieure à 1,5% dans ce domaine de validité.

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) théorique calculé dans notre étude est d'environ 17,34 MJ/kg, ce qui est cohérent avec la valeur expérimentale mesurée de 16,8 MJ/kg (Tableau IV.4). Nos résultats montrent que la teneur élevée en carbone, hydrogène et soufre est corrélée à une plus grande valeur de PCS. Cependant, la forte teneur en oxygène, azote et cendres réduit la capacité de combustion de ces résidus. D'après les résultats trouvés, il semble que les résidus récupérés après distillation présentent un pouvoir calorifique supérieur à celui de la paille de riz et des déchets de céréales de miel (Association nucléaire mondiale) (WNA) et comparable à celui du bois de chauffage sec. L'étude menée par Jaradat et al. (2018) sur le traitement des margines par distillation solaire a montré un pouvoir calorifique supérieur de l'ordre de 23,5 MJ/kg pour les résidus solides restant dans le distillateur solaire. Ces résultats suggèrent que ces résidus pourraient être une source précieuse de biocarburant et un indicateur de leur potentiel en tant que source d'énergie renouvelable.

IV. Conclusion

Ce chapitre a reconfirmé que l'infiltration-percolation est une technologie efficace pour le traitement des effluents polluants complexes et hétérogènes tels que les margines, conduisant à un taux important d'élimination de la DCO et des polyphénols de cet effluent. D'autre part, la technologie de distillation solaire a montré un meilleur taux d'élimination pour tous les paramètres par rapport à la technologie d'infiltration-percolation. Cela signifie que la distillation solaire a permis de mieux éliminer les contaminants et les polluants présents dans les margines, comparativement à la technique d'infiltration-percolation. Par ailleurs, la distillation solaire a également permis d'éliminer la couleur brune des margines, conduisant ainsi à la récupération d'un distillat incolore. Cela est important, car la couleur sombre des margines peut-être due à la présence de composés organiques et inorganiques qui peuvent être nocifs pour l'environnement et la santé humaine. L'élimination de la couleur sombre peut donc contribuer à réduire l'impact environnemental des margines et améliorer leur qualité globale. De plus, l'utilisation d'un système hybride combinant l'infiltration-percolation et la distillation

solaire a permis d'assurer le meilleur taux d'élimination des polluants dans les margines. Cette combinaison de techniques peut être particulièrement efficace pour éliminer les contaminants présents dans les margines, tout en permettant de récupérer de l'eau propre et de valoriser les résidus solides pour leur potentiel énergétique.

En effet, l'utilisation d'adsorbants peu coûteux et écologiques dans la technologie de l'infiltration-percolation et de la distillation solaire pour le traitement des margines peut offrir des résultats prometteurs sur le plan environnemental et économique, tels que la réduction des coûts de traitement des eaux usées, la valorisation des résidus solides en tant que source d'énergie renouvelable, ainsi que la récupération de composés phénoliques pour une utilisation dans divers secteurs industriels.

De plus, la mise en place d'une économie circulaire et du principe de zéro déchet peut aider à réduire les déchets générés par les activités industrielles, tout en permettant de récupérer des matériaux et de l'énergie qui seraient autrement perdus. L'exploitation de ces opportunités peut contribuer à améliorer la durabilité des activités industrielles, tout en réduisant leur impact sur l'environnement.

Enfin, il est important de souligner que ces technologies présentent encore des opportunités pour la recherche et l'innovation future. Par exemple, la valorisation du distillat dans le domaine de l'agriculture et l'arrosage des plantes, ainsi que la récupération des composés phénoliques pour une utilisation dans le domaine cosmétique, peuvent offrir des avantages supplémentaires pour la valorisation des résidus issus de ces technologies.

Référence

- Achak, M., Boumya, W., Ouazzani, N., Mandi, L., 2019. Preliminary evaluation of constructed wetlands for nutrients removal from olive mill wastewater (OMW) after passing through a sand filter. *Ecological Engineering* 136, 141–151.
- Achak, M., Ouazzani, N., Mandi, L., 2011. Organic pollutants removal from olive mill wastewater by a combined system of a sand filter and an aquatic plant system. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24, 35–51.
- Alaoui, S.B., Lamy, E., Achak, M., 2022. Assessment of the impact of diluted and pretreated olive mill wastewater on the treatment efficiency by infiltration-percolation using natural bio-adsorbents. *Environ Sci Pollut Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23373-2>
- Bali, M., 2019. Influence of the aeration of the filter bed on the purification performances of infiltration-percolation process (in french). *rseau* 31, 365–375. <https://doi.org/10.7202/1055594ar>
- Bechki, D., 2011. Etude comparative et optimisation des procédés de distillation solaire en vue de la production d'eau potable dans les zones arides sahariennes (doctoral). Université de Batna 2.
- Benamar, A., Mahjoubi, F.Z., Barka, N., Kzaiber, F., Boutoial, K., Ali, G.A., Oussama, A., 2020. Olive mill wastewater treatment using infiltration percolation in column followed by aerobic biological treatment. *SN Applied Sciences* 2, 1–12.
- Boukerzaza, N., Chaker, A., Haddad, Z., 2007. Influence de l'irradiation globale sur les caractéristiques de fonctionnement d'un distillateur solaire. undefined.
- Channiwala, S.A., Parikh, P.P., 2002. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 81, 1051–1063. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
- Cherraye, R., Bouchekima, B., Bechki, D., Bouguettaia, H., Khechekhouche, A., 2022. The effect of tilt angle on solar still productivity at different seasons in arid conditions (south Algeria). *International Journal of Ambient Energy* 43, 1847–1853. <https://doi.org/10.1080/01430750.2020.1723689>
- COI, 2022. COI International Olive Council. URL <https://www.internationaloliveoil.org/nos-missions/economic-affairs-promotion-unit/?lang=fr/> (accessed 9.6.22).
- El Hassani, F.Z., Zinedine, A., Amraoui, M.B., Errachidi, F., Alaoui, S.M., Aissam, H., Merzouki, M., Benlemlih, M., 2009. Characterization of the harmful effect of olive mill wastewater on spearmint. *Journal of hazardous materials* 170, 779–785.
- Elayadi, F., El Adlouni, C., El Herradi, M.A.E., El Krati, M., Tahiri, S., Naman, M.N.F., 2019. Effects of raw and treated olive mill wastewater (OMW) by coagulation-flocculation, on the germination and the growth of three plant species (wheat, white beans, lettuce). *Moroccan Journal of Chemistry* 7, 7–1.
- Herradi, E.H.E., Adlouni, C.E., Naman, M., Rochdi, I., Aafrane, A., Naman, F., 2017. Effet de margines traitées par infiltration-percolation sur la germination et la croissance de quatre espèces végétales. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science.* <https://doi.org/10.7202/1042920ar>
- Jaradat, A.Q., Gharaibeh, S., Abu Irjei, M., 2018. The application of solar distillation technique as a mean for olive mill wastewater management: Application of solar distillation technique. *Water and Environment Journal* 32, 134–140. <https://doi.org/10.1111/wej.12308>
- Kaushal, A., Varun, 2010. Solar stills: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 446–453. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.011>

- Khoufi, S., Louhichi, A., Sayadi, S., 2015. Optimization of anaerobic co-digestion of olive mill wastewater and liquid poultry manure in batch condition and semi-continuous jet-loop reactor. *Bioresource Technology* 182, 67–74.
- Masi, F., Bresciani, R., Munz, G., Lubello, C., 2015. Evaporation–condensation of olive mill wastewater: Evaluation of condensate treatability through SBR and constructed Wetlands. *Ecological Engineering* 80, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.11.008>
- Mastoras, P., Vakalis, S., Fountoulakis, M.S., Gatidou, G., Katsianou, P., Koulis, G., Thomaidis, N.S., Haralambopoulos, D., Stasinakis, A.S., 2022. Evaluation of the performance of a pilot-scale solar still for olive mill wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production* 365, 132695. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132695>
- Messineo, A., Maniscalco, M.P., Volpe, R., 2020. Biomethane recovery from olive mill residues through anaerobic digestion: A review of the state of the art technology. *Science of The Total Environment* 703, 135508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135508>
- Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., 2006. *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey*. Elsevier.
- Potoglou, D., Kouzeli-Katsiri, A., Haralambopoulos, D., 2004. Solar distillation of olive mill wastewater. *Renewable Energy* 29, 569–579. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2003.09.002>
- Sklavos, S., Gatidou, G., Stasinakis, A.S., Haralambopoulos, D., 2015. Use of solar distillation for olive mill wastewater drying and recovery of polyphenolic compounds. *Journal of Environmental Management* 162, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.034>
- Tanaka, H., Nakatake, Y., 2007. Improvement of the tilted wick solar still by using a flat plate reflector. *Desalination* 216, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.12.010>
- WNA, Heat values of various fuels - World Nuclear Association [WWW Document]. URL <https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx> (accessed 2.10.22).
- Zafra-Gómez, A., Luzón-Toro, B., Capel-Cuevas, S., Morales, J.C., 2011. Stability of Hydroxytyrosol in Aqueous Solutions at Different Concentration, Temperature and with Different Ionic Content: A Study Using UPLC-MS. *Food and Nutrition Sciences* 2011. <https://doi.org/10.4236/fns.2011.210149>
- Zhou, L., Cao, Z., Bi, J., Yi, J., Chen, Q., Wu, X., Zhou, M., 2016. Degradation kinetics of total phenolic compounds, capsaicinoids and antioxidant activity in red pepper during hot air and infrared drying process. *International Journal of Food Science & Technology* 51, 842–853. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13050>

Conclusions générales et perspectives

La production d'huile d'olive a connu une forte croissance durant les dernières années. Cette industrie génère outre que l'huile d'olive, deux sous-produits, qui sont les grignons sous forme solide et les effluents liquides oléicoles (margines). Ces dernières induisent des effets néfastes sur l'environnement d'où la nécessité de traitement.

Dans ce contexte, ce projet de thèse a pour objectif le traitement des margines en utilisant la technique d'infiltration-percolation, impliquant un système de filtre multicouche. L'effet d'ajout des adsorbants biosourcés et moins coûteux comme le charbon de bois, les coquilles d'huitres et l'écorce d'argan sur la capacité du massif filtrant à retenir la matière polluante des margines a été étudié dans ce travail. On s'est intéressé également aux mécanismes intervenants lors du transfert des margines à travers les milieux poreux étudiés. L'évaluation du couplage du système d'infiltration-percolation avec le système de la distillation solaire à l'élimination de la matière polluante des margines a été également abordée dans cette étude.

La caractérisation physico-chimique des margines confirme que les margines brutes sont très chargées en matière polluante, et elles se caractérisent également par un pH acide, et une salinité très élevée. En outre, la dilution avec les eaux usées a permis de réduire la charge polluante de ces margines ce qui peut favoriser la capacité du système d'infiltration-percolation à éliminer la matière organique. On remarque également que le prétraitement des margines par la chaux a permis de réduire la concentration de ces dernières en matière organique et en polyphénols, et surtout en éléments de phosphore. Cependant, ce prétraitement a conduit à une augmentation du pH et de la conductivité électrique.

Les résultats de traitement de ces effluents par infiltration-percolation ont montré que la dilution des margines rend le système de traitement plus efficace, non seulement suite au phénomène d'adsorption et de filtration physique, mais également grâce à l'activité biologique qui devient plus importante dans les conditions aérobies comme dans le cas de notre étude, suite à la présence des colonnes d'aération périphérique. De plus, la dilution par les eaux usées domestiques permet d'enrichir davantage le système par des microorganismes capables de dégrader la matière organique, et par conséquent d'améliorer la performance du système d'infiltration-percolation.

La similitude des résultats obtenus entre les 3 colonnes contenant les différents adsorbants et alimentées par les mêmes types des margines montrent que les 3 systèmes performant de la même manière et que les colonnes des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan donnent la même

performance que la colonne de charbon de bois. La comparaison de ces résultats avec des résultats d'autres travaux permet de confirmer l'efficacité de notre système par rapport à d'autres systèmes adoptés pour la réduction de la charge polluante par infiltration-percolation. En outre, la mixture et le choix du substrat et des adsorbants du massif filtrant étudié permet d'améliorer davantage la performance du système, ainsi que d'éviter le risque de colmatage du filtre.

Les résultats de cette première partie montrent la capacité de ces adsorbants avec cette structure à éliminer la matière organique et minérale des margines, d'une manière efficace, tout en assurant une bonne efficacité et une longue durée de vie de système.

L'hydrodynamique des systèmes a été étudiée à l'échelle de petites colonnes de laboratoire afin de travailler en conditions contrôlées, nécessaires à identifier les mécanismes mis en jeu. L'étude a porté sur l'écoulement et le transfert des polluants dans des milieux adsorbants placés en colonnes. Trois configurations de colonnes ont été testées : colonne de 100% d'adsorbants, colonnes de mélanges (20% d'adsorbant + 10% de sciure de bois + 70% de sable) et colonnes stratifiées (Multi-Sand-layering) en alternant 2 couches de mélanges par 2 couches perméables de pouzzolane.

Les résultats expérimentaux et l'analyse des données expérimentales ont mis en évidence que l'écoulement dans un milieu poreux est un processus complexe qui dépend à la fois de la nature physique du milieu (taille des grains, taille de pores et distribution des pores) et configuration de mise en place du filtre adsorbant. Grâce à l'étude des courbes d'élution et de la modélisation numérique, nous avons déduit que l'écoulement était plus homogène dans les colonnes témoins qui contiennent les adsorbants à 100%, dû à l'homogénéité de taille des grains et des pores, notamment dans les colonnes des coquilles d'huitres et d'écorce d'argan. Le mélange de ces adsorbants avec le sable et la sciure de bois a perturbé l'homogénéité du milieu, ce qui a entraîné une régionalisation de l'écoulement dans ces colonnes. En ce qui concerne les colonnes stratifiées MSL charbon de bois et MSL coquilles d'huitres, nous avons constaté que l'écoulement devient plus régionalisé par rapport aux colonnes témoins et les colonnes de mélange. Cependant, pour les colonnes MSL d'écorce d'argan l'écoulement devient plus uniforme. Ces résultats suggèrent que l'utilisation des adsorbants à 100% permettra de traiter les effluents liquides d'une manière plus efficace de point de vue rendement et pourcentage d'abattement. En revanche, du point de vue durabilité de vie des filtres,

l'utilisation des milieux stratifiés (MSL) qui se caractérisent par un écoulement régionalisé est plus avantageux.

Nous avons caractérisé le transfert des margines dans les colonnes témoins et les colonnes stratifiées. Un modèle mobile-immobile modifié qui tient compte du transport non uniforme dans les milieux poreux a été utilisé pour caractériser le transfert des margines à travers les milieux adsorbants. Nous avons constaté que le mode de transport des composés phénoliques contenu dans les margines est différent de celui du traceur, indiquant l'exclusion de ces molécules des micropores des milieux poreux. Similaire au cas du traceur, nous avons observé que le transport des margines était plus uniforme dans les colonnes témoins que les colonnes stratifiées dans le cas de charbon et des coquilles d'huitres. Par contre l'écorce d'argan a montré un comportement différent, puisque le transport était plus homogène dans les colonnes stratifiées comparé aux colonnes témoins. Conformément à la littérature, nous avons obtenu un taux de rétention des polyphénols plus élevé dans les colonnes qui se caractérisent par un écoulement homogène. De ce fait, plus l'écoulement devient uniforme, plus la surface de contact entre les margines et le milieu poreux augmente, entraînant une meilleure possibilité de dépôt. Ces résultats permettent de conclure que le transport et le comportement de rétention des polyphénols dépendent simultanément de la nature des adsorbants utilisés ainsi que de leur configuration de mise en place en colonne. Les résultats obtenus à partir de la simulation numérique ont indiqué également que la rétention physico-chimique est un mécanisme important qui permet de décrire le dépôt des polyphénols dans des milieux poreux.

Dans le dernier chapitre de la thèse, nous avons étudié la capacité du système d'infiltration-percolation couplé avec la distillation solaire à traiter les margines. Les résultats ont montré d'une part que la technologie de distillation solaire toute seule était capable de produire un distillat d'une conductivité électrique et pH plus faible que les margines brutes, et un pourcentage d'abattement de la DCO et des polyphénols de l'ordre de 92,4 % et 98,5 % respectivement a été enregistré. En outre, il est important de noter que le couplage de la colonne d'infiltration-percolation utilisant du charbon de bois et de la distillation solaire a permis de récupérer un distillat limpide et transparent, avec une conductivité électrique réduite et un pH particulièrement acide. De plus, le système hybride a démontré un taux de réduction élevé de la DCO et des polyphénols, atteignant respectivement environ 98,9 % et 99,0 %. Ces résultats illustrent de façon éloquente l'efficacité remarquable de ce système, garantissant ainsi des performances optimales.

L'ensemble de ce travail a montré la capacité du système d'infiltration-percolation et de la distillation solaire à traiter les margines tout en gardant l'aspect écologique et économique en utilisant des adsorbants biosourcés et de l'énergie solaire.

Perspectives :

Bien que les résultats de cette thèse étaient positifs, ce projet a permis d'avoir encore plus de questions et des perspectives de recherche qui méritent d'être développées. Parmi eux :

- Étudier la capacité du système d'infiltration-percolation à traiter les margines diluées avec les eaux usées à l'échelle semi-industrielle, car il serait intéressant de tester l'efficacité du système dans des conditions plus proches de celles rencontrées dans les installations industrielles. Cela permettrait de déterminer si le processus est également efficace à plus grande échelle.
- Investiguer l'effet de la saturation de la colonne sur l'hydrodynamique du transfert des margines en travaillant dans des milieux non saturés et modéliser le transfert en système transitoire, ce qui va nous permettre d'améliorer la compréhension du comportement du système dans les conditions réelles.
- Actuellement, l'effet de la vitesse d'écoulement a été étudié sur une plage limitée. Étendre cette étude à une gamme plus large de vitesses d'écoulement et à des colonnes de plus grande taille permettrait de mieux comprendre les performances du système dans différentes conditions.
- Inverser l'ordre du système hybride utilisé, en commençant par la distillation solaire pour éliminer au maximum la matière organique, puis en utilisant l'infiltration-percolation comme traitement secondaire. Cette inversion de l'ordre du traitement pourrait avoir des avantages potentiels en termes d'efficacité et de performance du système. Il serait intéressant d'évaluer cette approche et de comparer les résultats avec ceux du système initial.
- L'une des applications potentielles des margines traitées est leur utilisation pour l'irrigation des cultures. Il serait important d'étudier l'effet de ces margines traitées sur le rendement des plantes, la qualité des cultures et les implications environnementales associées.
- En poursuivant ces perspectives de recherche, on pourrait approfondir notre compréhension du système d'infiltration-percolation, identifier des améliorations

potentielles et explorer davantage les applications de ce traitement pour la valorisation des margines et la préservation de l'environnement.