



Valorisation of Natural Mineral Substances (NMS) at Adsorption Techniques : Case of Olive Oil Mill Waste waters

S. Jeddi *, A. Ouassini, M. El Ouahhaby, H. Mghafri

*Université Abdelmalek Essaadi .UFR : Technique physico chimique de Dépollution et Environnement.
Laboratoire de physico-chimie, Matériaux, Substances naturelles et Environnement (LAMSE).FST Tanger
90000. B.P :416, Maroc*

*Corresponding Author: jeddisiham@gmail.com

Abstract

The principal objective of this work is to propose a simple, low cost solution for the olive mill wastewater (OMWW) detoxification, based on the adsorption of phenolic compounds on clay particles, this will allow to reduce their concentration in the solution. Clay minerals are hydrated aluminum silicates with very fine particle size, usually $<2\mu\text{m}$, they have the capacity to fix pollutants such as organic compounds, this ecological application is due to their interesting physicochemical properties. This study aims in a first time, to identify the mineralogical composition of clay mineral using different techniques of characterization, and to identify the physical and chemical composition of olive mill waste water. Also we studied the modification of naturel clay by thermal traitement. The Langmuir and Freundlich models were used to describe equilibrium isotherms. According to the results, the studied sample contains one type of clay, montmorillonite. The effluent is not biodegradable. The activation of the clay upgrades the efficiency of adsorption while the increase is five times more than natural clay .The adsorption occurs according to the Langmuir model, and Freundlich .

Keywords : Olive mill waste water; Adsorption; Isotherm; bentonite.

Résumé

L'objectif principale du présent travail est la contribution à la réduction de la contamination des composés phénoliques contenus dans les margines par le procédé d'adsorption sur la bentonite. Les résultats des analyses physicochimiques ont montré que les effluents des huileries traditionnelles et modernes dans la région du nord a montré que celles-ci sont fortement chargés en pollution notamment les matières en suspension et la DCO, ainsi le rapport DCO/DBO₅ indique que l'effluent n'est pas biodégradable. La caractérisation de l'adsorbant par la diffraction des rayons X montre qu'elle s'agit d'une montmorionite. L'analyse chimique a montré que le rapport SiO₂/Al₂O₃ caractéristique de la montmorillonite. Sa valeur varie dans le domaine [2.5, 5]. Les essais d'adsorption ont permis de confirmer l'efficacité de ces substances minérales naturelles (SMN) dans la réduction des composés phénoliques contenus dans le margines. Nous avons montré aussi que l'activation de l'argile améliore le rendement d'adsorption puisque cette capacité d'adsorption a augmenté de cinq fois par rapport à l'argile naturelle. Les isothermes d'adsorption des composés phénoliques ont été étudiées également. Les résultats des tests montrent que l'adsorption se produit selon le modèle Langmuir et Freundlich.

Mots clés : margines, adsorption, composés phénoliques, bentonite.

Iroduction

Le Maroc est parmi les pays méditerranéens les plus producteurs d'huile d'olive [1]. Cette industrie, tant bénéfique pour l'économie nationale, laisse deux résidus toxiques et non biodégradable: l'un liquide (les margines) et l'autre solide (grignons). La toxicité de ces margines est due essentiellement à la présence des acides gras libres à longue chaîne et à des composés phénoliques à fortes concentrations (4 à 15g/L) [2]. La non biodégradabilité de ces margines est due aux effets phytotoxiques et antimicrobiens.

C'est dans ce but que nous nous sommes intéressés au traitement physico-chimique réduisant le pouvoir polluant de ces effluents dans la région de Chefchaouen et ce en éliminant les composés phénoliques par adsorption sur un matériau adsorbant qui se trouve en abondance au Maroc qui est l'argile.

Les argiles peuvent être considérées comme des adsorbants qui répondent à la problématique environnementale posée par les rejets de margines [3]. Leur utilisation comme adsorbants reçoit une attention particulière grâce à leur abondance dans la nature et leur faible coût par rapport à d'autres matériaux adsorbants.

Cette étude propose de réaliser la caractérisation physico-chimique des rejets liquides des huileries et d'étudier la faisabilité et l'efficacité du traitement des composés phénoliques par adsorption vis-à-vis d'une argile marocaine brute et activée. Cette étude comprend en particulier la cinétique d'adsorption, la capacité de rétention, le rendement d'élimination, et les isothermes d'adsorption.

Matériels & Méthodes

Rejet industriel étudié : Les margines utilisées ont été prélevées des huileries traditionnelles et modernes de la région de Chefchaouen. Les échantillons ont été mis dans des flacons et stockés dans un réfrigérateur à 4 °C.

Matériaux utilisés : Les échantillons de l'argile étudiés provenant de la région de Nador, ont été séchés à 80°C dans l'étuve, broyés, et tamisés au moyen d'un tamis de 63 µm pour la séparation des fractions très grossières et le triage exact des fractions granulométriques.

Paramètres physico-chimique des margines: La caractérisation physico-chimique de ces eaux a été réalisée sur des margines brutes et filtrées. Les paramètres physico-chimiques réalisés sont:

- L'acidité (pH): Le pH-mètre de type WTW PH /ION model 340I nous a permis d'évaluer le pH des solutions étudiées. La conductivité : La conductivité électrique est mesurée par un conductimètre de type Consort C861, elle est exprimée en ms/cm. La salinité : La mesure est effectuée à l'aide d'un conductimètre de type ATI ORION model 150 après avoir plongé l'électrode dans une solution bien homogénéisée de margine brute. [4]
- La demande biochimique en oxygène (DBO): Elle est mesurée par la méthode de Warburg qui est basée sur la technique respirométrique. La demande chimique en oxygène (DCO): La détermination de la DCO est effectuée par la méthode de dichromate de potassium. [4]
- La détermination de la concentration des phénols totaux a été réalisée par la technique colorimétrique de Folin Ciocalteu [5], ainsi une lecture de la densité optique par spectrophotométrie à 790 nm.
- La teneur en Sucres totaux : La méthode utilisée est celle décrite par Dubois et al [6] et la Matière grasse (MG) a été déterminée par la méthode de Chloroforme / méthanol décrite par Aissam. H [7].

Caractérisation physico-chimique de la bentonite brute: L'argile a été caractérisée par plusieurs méthodes physico-chimiques parmi ces méthodes: La Mesure de l'acidité, la Densité, le Taux d'humidité, L'indice de gonflement, La perte au feu, La teneur en carbonates qui a été réalisée à l'aide du calcimètre de Bernard.

- La détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique par la méthode de bleu de méthylène. L'étude granulométrique pour déterminer les pourcentages des différentes fractions de particules minérales constituant ce matériau par la loi de Stokes. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) par Spectrophotomètre Jasco FTIR-410. La diffraction des rayons X (DRX) qui indique la composition minéralogique des assemblages argileux par le Diffractomètre de poudre XPERT-PRO et La fluorescence X pour déterminer la composition chimique de l'argile.

Activation de la bentonite: L'activation thermique de la bentonite a été réalisée par calcination à l'aide d'un four à température contrôlée de type Nabertherm (more than heat 30-3000°C).

- L'activation thermique a été réalisée sur des prises de masse de l'échantillon, placé dans une nacelle en alumine; les différents échantillons argileux chauffés de l'ambiante à une gamme de températures allant de 100 - 500°C (100; 200; 300; 400; 500) avec une rampe de 10°C/min pendant 2h. [8]

Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) de la bentonite activée : On introduit dans un bicher 200 ml d'eau distillée puis on ajoute 100 mg/l de bleu de méthylène (C₁₆H₁₈ClN₃S) + une quantité de 2g d'argile brute broyée. Après un temps de contact de 24 heures sous l'agitation, la solution est centrifugée et dosé par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 600 nm. [9]

Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) de la bentonite activée thermiquement: L'analyse par spectroscopie infrarouge de notre argile a été faite a notre laboratoire de FST de Tanger. L'appareil utilisé est de marque Jasco FTIR-410, les spectres ont été réalisés entre 4000 et 400 cm⁻¹, la méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium (KBr).

Description des essais d'adsorption : Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique. L'évolution du rendement d'élimination est suivie par le paramètre $R = 100 (1 - C_e/C_o)$, où C_o est la concentration initiale en composés phénoliques (mg/l) et C_e est la concentration de composés phénoliques à l'équilibre (mg/l). L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de polyphénols avec des concentrations croissantes de 10 mg/l à 30 mg/l, en utilisant une dose fixée d'adsorbant de 2g/l dans des erlenmeyers de 100ml. Les suspensions obtenues, sont mis dans un incubateur type ISCO contenant d'un agitateur et avec température réglable. Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est de cinq heures. Les prélèvements au cours du temps et le dosage du soluté permettent de suivre les cinétiques d'adsorption. La concentration des polyphénols est déterminée en utilisant la méthode de Folin Ciocalteu Ainsi, la lecture de la densité optique est effectuée à 729 nm par spectrophotométrie UV.

Résultats & Discussion

La caractérisation physico-chimique des margines étudiées montre qu'il s'agit d'un effluent acide fortement polluant et nuisible De nature organique (la matière organique représente 71,8 % de la MST pour les margines Tra et moderne non filtrées ; et 60% pour les margines modernes et Tra filtrées. Ces deux pourcentages montrent clairement la nature organique des margines. On constate que L'effet de filtration se manifeste clairement dans le tableau et on peut remarquer que la teneur de DCO a diminué d'une valeur de 11, 04 gd'O₂.l⁻¹ et 7, 36 gd'O₂.l⁻¹ respectivement pour les deux procédés traditionnel et modern. Les concentrations importantes en composés phénoliques ont été obtenues ; Ces derniers constituent de forts inhibiteurs de la flore d'où la toxicité élevée de ces rejets. On peut distinguer nettement l'influence de la filtration qui conduite a l'élimination des grosses gouttelettes huileuse; donc on peut déduire que la filtration peut être utilisée comme une méthode de prétraitement des ces effluents. Les faibles concentrations en sucres montre que les microorganismes dans les margines l'utilisent pour leurs métabolisme et pour la formation de l'énergie (ATP) qui assure leur maintenance cellulaire. Les margines ont une haute salinité de l'ordre de 6.8‰ qui se traduit par la valeur trop élevée de la conductivité électrique .Cette valeur reflète la teneur élevée en sels présents dans ces effluents.

Caractérisation physico-chimique de l'argile

Les résultats des tests expérimentaux montrent que: Le pH est de l'ordre de 7, 46 révèle la basicité faible de la bentonite. La densité obtenus est de l'ordre de 885,4 cette valeur dépend notamment de la température et le taux d'humidité. Ce dernier est important de l'ordre de 14%. Cela explique le caractère hygroscopique de la bentonite. L'indice de gonflement est très important de l'ordre de 6,74, il révèle le grand pouvoir adsorbant, ce qui montre que cette argile appartient a la classe des argiles gonflables qui se scinde en deux groupes, les smectites et la vermiculite. La faible valeur de La perte au feu qui est l'ordre de 0,64%, indique que notre échantillon est faiblement chargé en espèces volatiles. La teneur en Taux de carbonates est très faible de l'ordre 0, 2%. Cette teneur est un bon indice de résistance mécanique et de sensibilité à l'eau et de la pureté de cette argile ; notre valeur est incluse dans les limites fixée pour les argiles (0-10%).

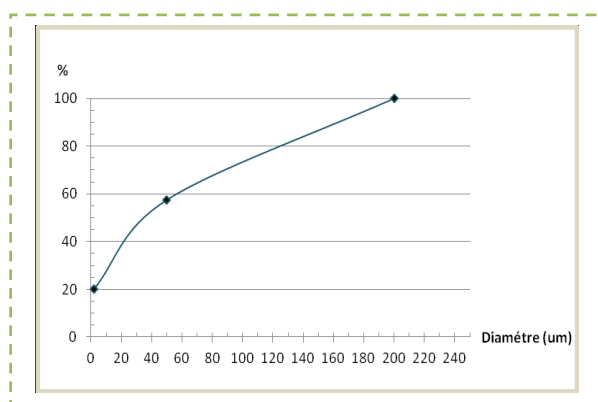
Tableau 1 : Composition physico-chimique moyenne des margines brutes et filtrées :

Paramètres	unités	Valeurs moyennes				Quelques résultats cités dans la littérature
		Margines brute		Margines filtrées		
		Tra	3ph	Tra	3ph	
PH		4.41	4.7	4.7	5	[4.5 et 5.9][13]
Matières sèches (MS)	(g.l ⁻¹)	179.1	169.7	173.45	186.25	
Matières en suspension(MES)	(g.l ⁻¹)	156.35	97.4	-	-	
Matières Organique (MO)	(g.l ⁻¹)	128.6	108.15	107.6	105.15	
Matières Minerale (MM)	(g.l ⁻¹)	50.5	61.55	78.65	51.3	
Demande Biochimique en Oxygène (DBO)	(g d'O ₂ ⁻¹)	36	38	-	-	[12 - 30g d'O ₂ /l] [14]
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	(gd'O ₂ ⁻¹)	165.5	158.24	154.6	150.88	[50 à 220 g/l] [15]
Polyphénols Totaux (PPT)	(gd'acide caféique ⁻¹)	-	-	12.75	8.6	[5-80 g/l] [13] [16]
Sucres Totaux	(g.l ⁻¹)	0.10	0.08	0.12	0.10	
Matière Grasse	(%)	13.2	4.5	11	0.7	
Conductivité	(mS/cm)	16.15	13.34	-	-	[16]
Salinité (‰)	(‰)	6.8	7.4	-	-	

Tableau 2 :Caracterisation physico-chimique moyenne de la bentonite naturelle

Paramètres	Acidité	Densité	Taux d'humidité	Indice De gonflement	Pert Au Feu	surface spécifique	CEC	Taux des carbonates
Valeurs moyennes	7,46	885,4	14%	0,64%	0,64%	860m ² /g	110meq/100g	0 ,2%

Etude granulométrique:



On remarque que la fraction argileuse, caractérisée par un diamètre inférieure à 63µm, constitue approximativement 65% du pourcentage massique de l'échantillon de la bentonite, Cette valeur est plus importante que celle trouvé par AMIROUCHE LEILA (2011) [14] (40%) .Le reste de l'échantillon est constitué de sable fin selon la classification d'Atterberg. La fraction argileuse inférieure à 2µm est représentée par un pourcentage de 20%. Cette fraction représente les particules colloïdales (micelle).

Figure 1 : L'analyse granulométrique de la bentonite naturelle

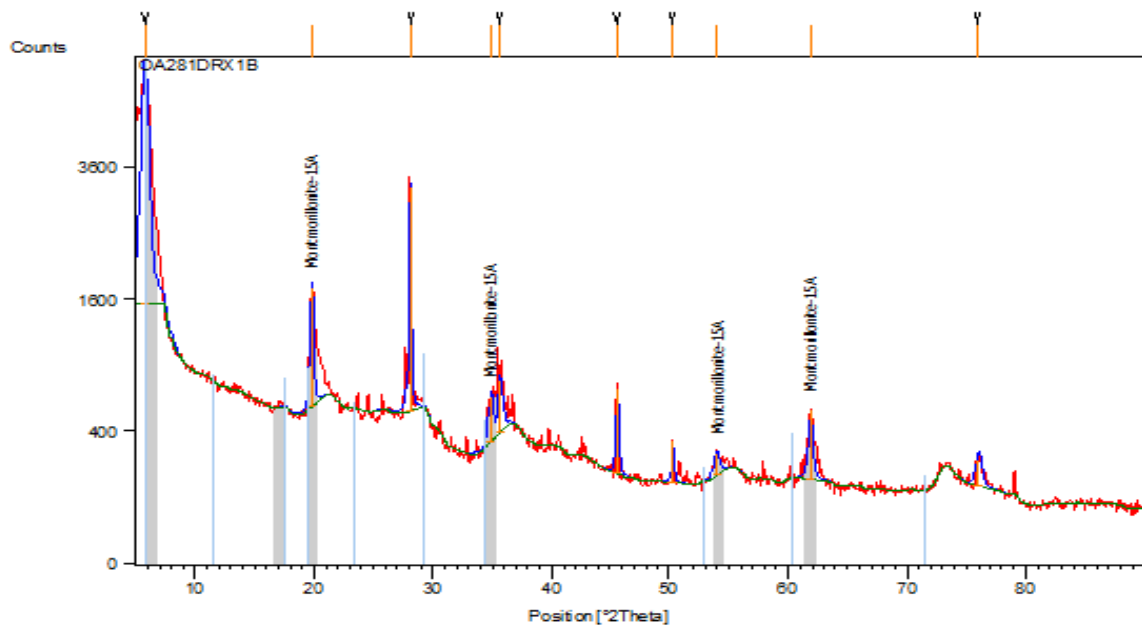


Figure 2 : Spectre de diffraction X de la bentonite

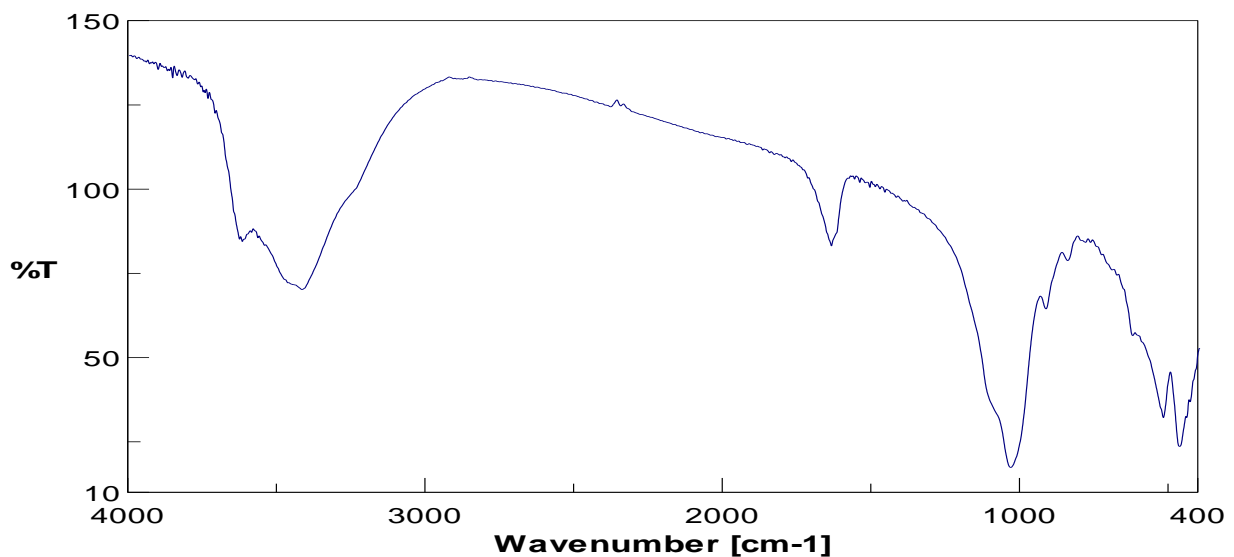


Figure 3: Spectre IR- TF de la bentonite

- Le diffractogramme résultant de l'analyse par le diffractomètre à rayons X est représenté par la figure (2). L'examen de ce diffractogramme enregistré et la liste de points (Peak List) montrent que la structure de base alluminosilicates est maintenue et les valeurs de l'angle 2θ sont des bandes caractéristiques de la montmorillonite.

-L'examen de spectre IR- TF (figure 3) fait apparaître les différentes bandes suivantes : une bande intense à 3433 cm^{-1} et une bande située à environ 1630 cm^{-1} ; sont relative aux modes de vibration des molécules d'eau adsorbées dans l'espace inter-feuillets[10], les bandes situées vers 1033 cm^{-1} et 914 cm^{-1} et 842 cm^{-1} sont assignées respectivement à l'élongation de la liaison Si-O ; la déformation de la liaison Al-Al-OH et la déformation de la liaison Al-Mg-OH, la bande située vers 789 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation de la liaison Si-O, et ceux situées vers 517 cm^{-1} et 470 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux vibrations de déformation de la liaison Al-O-Si et déformation de la liaison Si-O-Si ou l'élongation de la liaison Fe-O [11],

Tableau 3 : Résultats des analyses élémentaires d'argile par fluorescence X

Nom du composé	Concentration (%)	Nom du composé	Concentration (%)
SiO ₂	49.20	TiO ₂	0.0785
Al ₂ O ₃	21.18	P ₂ O ₅	0.02714
CaO	0.3454	Cl	0.6777
Fe ₂ O ₃	0.9151	SO ₃	0.1254
MgO	2.908	SrO	0.007363
K ₂ O	0.246	P.a.F	8.610
Na ₂ O	1.852	ZrO ₂	0.027

Les résultats du tableau justifient l'attribution "aluminosilicates" aux argiles par les proportions élevées de SiO₂ et Al₂O₃, avec la présence des oxydes. Les concentrations de la composition des oxydes : CaO, Fe₂O₃, MgO, K₂O et Na₂O atteint un pourcentage de 6. 4% ce qui montre que l'argile brute n'est pas une argile pure.

Etude de l'adsorption

L'adsorption sur la bentonite naturelle : Les différents résultats obtenus ont été tracés sous forme de courbes $[(C_0 - C)/C_0] * 100 = f(t)$

Figure 5 : Evolution de taux d'élimination d'acide caféique (E) en fonction de temps de contact

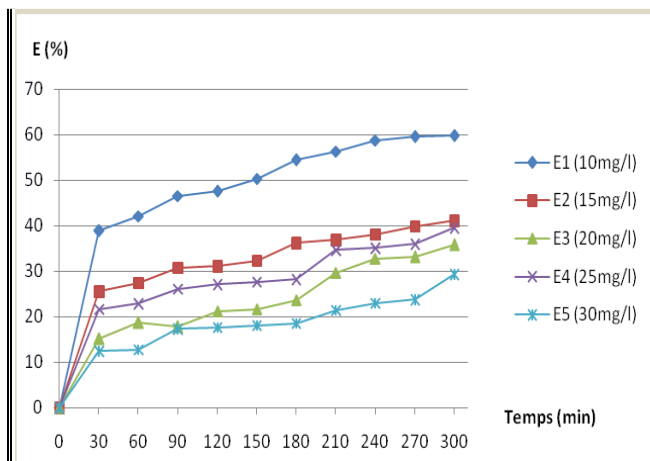
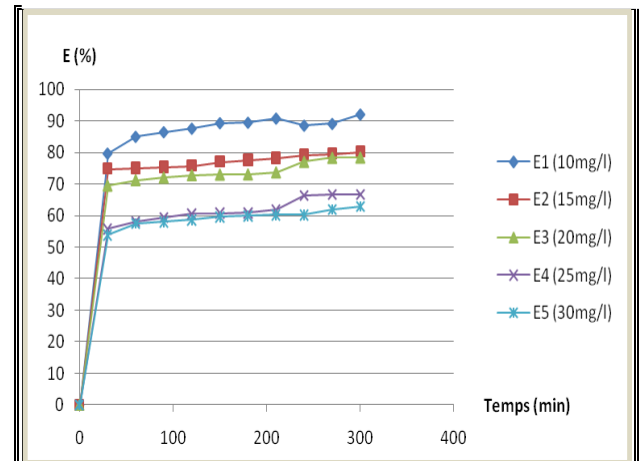


Figure 6 : Evolution de taux d'élimination d'acide tannique (E) en fonction de temps de contact



Les résultats consignés sur la figure 5, la figure 6, montrent que:

- Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 5h pour toutes les concentrations d'acide caféique et de l'acide tannique. L'évolution de la quantité adsorbée de l'acide caféique et de l'acide tannique sur la bentonite en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation. Ces dernières peuvent se décomposer en deux phases:

- o Dans la première phase : Adsorption relativement rapide au bout d'une 30 min pour l'acide caféique et l'acide tannique ou Le taux d'élimination varie entre 12 et 40% pour l'acide caféique, et il atteint le 80% pour l'acide tannique. Cette augmentation est due à la présence des sites libres à la surface des particules de l'adsorbant qui traduit la diminution progressive de concentration avec le temps.

- o Dans la deuxième phase : la cinétique d'adsorption est moins importante, elle commence à se ralentir jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption au bout de 5 heure, c'est-à-dire la région où la vitesse de rétention est égale à celle de désorption. Ceci-dit que le nombre des sites disponibles pour l'adsorption ce diminue qui empêche la diffusion vers les espaces interfoliaires car les pores sont remplis.

L'adsorption sur la bentonite activée thermiquement

D'après les figure 7, et 8 on remarque une augmentation importante de taux d'élimination à la température d'activation de 200°C qui peut atteindre environ plus 90% pour les concentrations les moins importantes pour les deux molécules d'acide caféique et d'acide tannique. Cette augmentation peut être justifiée par le remplissage des sites libre due au perte de l'eau adsorbée à la surface, généralement vers 80-90°C et le perte de l'eau comprise dans les canaux de la bentonite, il s'agit d'une quantité fixée et limitée se produisant vers 100-150°C; ainsi que le perte de l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire, disposée en 1 ou 2 couches, vers 100-200°C.

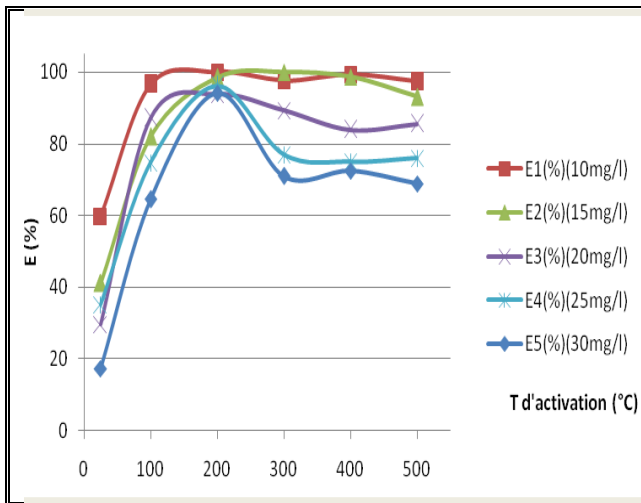


Figure 7 : L'évolution des taux d'élimination Acide caféique en fonction de température d'activation

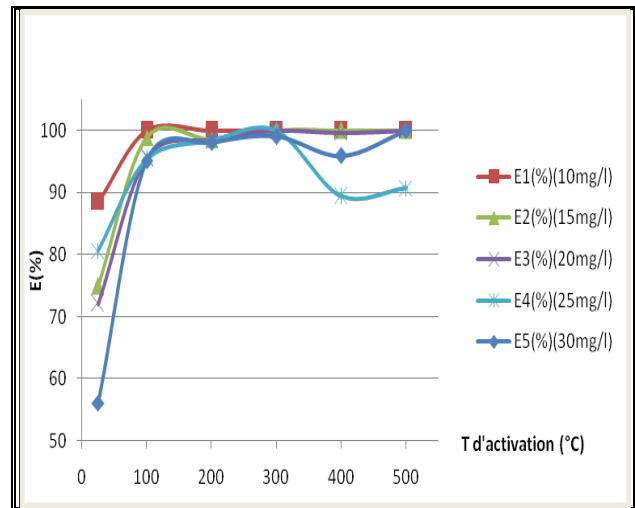


Figure 8 : L'évolution des taux d'élimination d'acide tannique en fonction de température d'activation

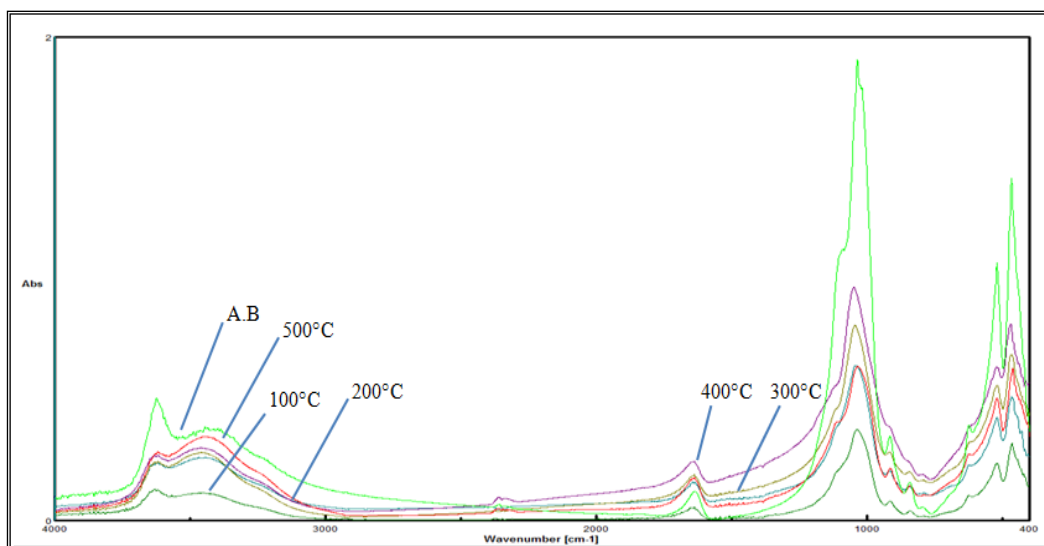


Figure 9: Spectre IR- TF de la bentonite activée thermiquement a déférentes températures

L'examen de spectre IR- TF (figure 9) fait apparaître les différentes bandes suivantes: Le spectre obtenu enregistre une seule modification par rapport a celui de la bentonite naturelle et autres spectres de la bentonite activée : L'intensité de la bande à 3430 cm⁻¹ et 1636 cm⁻¹ relative à l'eau ; a diminué à 200°C ceci signifie que le caractère hydrophile de l'argile a changé vers un caractère hydrophobe.

Tableau 4: Résultats de la CEC de la bentonite activée thermiquement

Type d'argile	BN	BA (100°C)	BA (200°C)	BA (300°C)	BA (400°C)	BA (500°C)
CEC méq/g	110	80	130	100	90	80

Les valeurs de la CEC enregistrées de la bentonite brute et activée par la méthode du bleu de méthylène varient entre 80 et 130 méq/g et atteignent une valeur maximale à 200°C ; CEC très importante (130 meq/100g) qui traduit le grand pouvoir de rétention des cations. Ces valeurs sont situées à la limite du domaine des CEC (80-150 méq/g) caractérisant les argiles smectites.

Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de la figure 10 et 11 sont de type L d'après la classification de Giles et coll. citées par [12], ce qui signifie que l'adsorption diminue au fur et à mesure que les sites sont occupés.

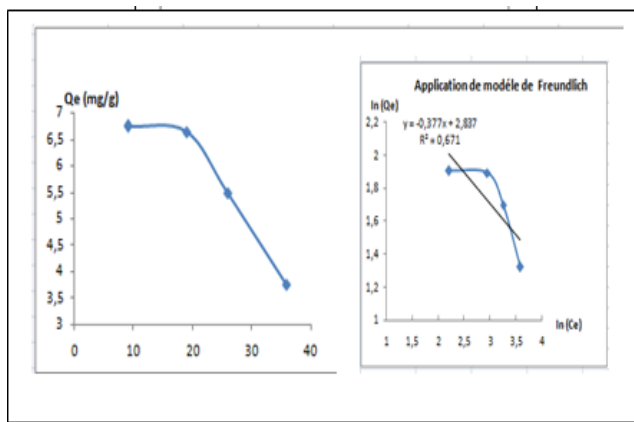


Figure 10 : Isotherme d'adsorption de l'acide caféique sur la bentonite brute et l'application de modèle de Freundlich

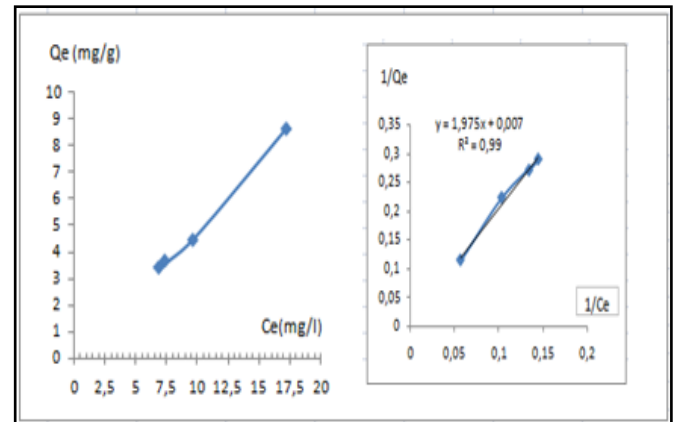


Figure 11 : Isotherme d'adsorption de l'acide tannique sur la bentonite brute et l'application de modèle de Langmuir

Tableau 5: Application du modèle de Freundlich et Langmuir pour l'acide caféique et l'acide tannique. La linéarisation de l'équation de Freundlich et de Langmuir nous permet d'obtenir les résultats suivants:

	L'acide caféique			l'acide tannique			
L'équation de Freundlich	LnQ _e = Ln k + 1/n Ln C _e LnQ _e = 0.999 Ln C _e + 3.22			LnQ _e = Ln k + 1/n Ln C _e LnQ _e = 1.000 Ln C _e - 0.715			
Les paramètres caractérisant le modèle de Freundlich	1/n	k	R ²	1/n	k	R ²	
	-0.377	17	0.671	1	0.49	0.991	
L'équation de Langmuir	1/Q _e = 1/Q _m k * 1/C _e + 1/Q _m 1/Q _e = 0.0421/C _e + 0			1/Q _e = 1/Q _m k * 1/C _e + 1/Q _m 1/Q _e = 1.975/C _e + 0.007			
Les paramètres caractérisant le modèle de Langmuir	Q _m	k	RL	R ²	Q _m	k	R ²
	4.09	-3.13	-0.02	0.458	142.8	0.003	0.99

L'étude des isothermes d'adsorption à partir des modèles de Freundlich et de Langmuir nous permettent de conclure que l'isotherme d'adsorption de l'Acide tannique sur la bentonite obéit au modèle de Langmuir (1/n = 1 donc n=1 et le coefficient de corrélation proche de 1 (0,991)). Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbant et en adsorption chimique. Cependant pour l'acide caféique obéit au modèle de Freundlich on remarque que la capacité d'adsorption est K_f = 17mg/g, C'est un signe d'une forte affinité de l'adsorbant-adsorbant. L'intensité d'adsorption est 1/n_f = -0,37 < 1; l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent

Conclusion

Les résultats d'analyse obtenus lors de la caractérisation physico-chimique des margines étudiées montrent que ces margines présentent un risque majeur pour l'environnement.

La caractérisation des échantillons de la bentonite brute montre que l'échantillon d'argile a un pH basique. Elle est composée essentiellement de la montmorillonite, classer parmi les argiles gonflantes, les dimensions les plus fréquentes et celles qui sont inférieures à 63 μ m (65% du pourcentage massique), une CEC très importante (110 meq/100g) qui traduit le grand pouvoir de rétention des cations.

L'étude de l'adsorption nous a permis de constater que le rendement d'élimination des composés phénoliques des margines par la bentonite naturelle et activée thermiquement augmente. Ceci peut être expliqué par la présence des sites libres à la surface des particules de l'adsorbant qui traduit la diminution progressive de concentration avec le temps. Les résultats montrent également que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 5h pour toutes les concentrations d'acide caféique et d'acide tannique et le pouvoir d'adsorption de la bentonite activée thermiquement atteint le maximum à la température d'activation de 200°C. En effet le taux d'élimination pouvant atteindre environ 95% pour l'acide caféique et pour l'acide tannique. Ceci peut être expliqué par le remplissage des sites libérés par les molécules de l'eau évaporé de la surface et des sites interfoliaires de la bentonite lors de l'activation qui est assuré par les spectres infrarouge et les calculs de la CEC.

Les isothermes d'adsorption d'acide caféique et d'acide tannique sur la bentonite ont été étudié. Les résultats montrent que les isothermes sont de type L dans le cas de l'acide caféique et d'acide tannique, ce qui signifie que l'adsorption diminue au fur et à mesure que les sites sont occupés.

Les résultats expérimentaux de cette étude sont compatibles avec le modèle de Freundlich et Langmuir.

Référence :

1. Esmail A., Abed H., Firdaous M., Chahboun N., Mennane Z., Berny E.H., Ouhssine M., *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (1) (2014) 121-126
2. Hammouti B., Salghi R., Jodeh S., Zarrouk A., Warad I., Aouniti A., Sbaa M., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (4) (2014) 1039-1058.
3. Samake D., Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Terre Univers et Environnement Bamako, Mali. (2008) p 27
4. Rodier J., (1984). L'analyse de l'eau, 1er édition, DUNOD, Paris
5. Folin O., Denis W., *Journal Of Biological Chemistry.* 12 (2) (1912) 239-243
6. Dubois M., Gilles F.A., Hamilton J.K., Rbers P.A., Smith F., *Anal. Chem.* 28 (1956) 350-356.
7. Aissam H., thèse de doctorat, Faculté des sciences, Dhar El Mehraz, Fès (2003).
8. Manjot Kaur Toor "enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal physico chemical modification and characterization" school of chemical engineering the university of Adelaide, (October 2010)
9. Yukselen Y., Abidin K., *Engineering Geology* 102 (2008) 38-45
10. Alexane C., Morel P., Bouffant L., Sur les spectres d'adsorption infrarouge des minéraux naturels, *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 71 (1966) 3-38
11. Tarte P. " Etude des silicates par spectrométrie infrarouge. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, D.553 (1962) 13-34.
12. Esmail A., Chahboun N., Mennane Z., Amiyare R., Abed H., Barrahi M., Qebibo A., Ouhssine M., Berny E. H., *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (3) (2015) 869-876
13. Zahari A., Tazi A., Azzi M., *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (2) (2014) 484-489
14. Hayek B., Mosa M., Halasah N., An experimental method for treatment of olive oil mills wastewater utilizing upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, *Proceedings of the Jordanian Chemical Engineering Conference II, Jordan, 2-4 (1996) pp. 64-81..*
15. Hajjaji M., Kacim S., Alami A., El Bouadili A., El Mountassir M., *Applied Clay Science*, 20 (2001) 1-12.
16. Mghafri H., Ouassini A., Jeddi S., *Phys. Chem. News* 63 (2012) 96-104

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com/>