

TRAITEMENT DES MARGINES PAR UN PROCEDE COUPLANT LA COAGULATION FLOCCULATION ET LA VOIE ELECTROCHIMIQUE

G. Sbai

M. Loukili

Laboratoire des Procédés, Energies Renouvelables et Environnement
Ecole Supérieure de Technologie, Fès- Maroc

Abstract

The purpose of this study is the treatment of olive wastewaters by the combination of two physicochemical processes: the coagulation, flocculation as pre-treatment and a treatment by electrochemical way as the process of refining.

Olive wastewaters presented a chemical oxygen demand (COD) of 32,71 g of O₂/l, an acid pH (5,02), and a dissolved oxygen of 0,5 mg/l and a concentration of polyphenols of 1,22 g/L.

The tests of coagulation were realized by means of the bench of jar-test, established by a series of six flasks subjected to increasing doses of the coagulant (the sulfate of aluminium). The tests allow to eliminate 42% of the COD, 58% of suspended matter (SM), 22% of polyphenols, 83% of turbidity, and 42% of the coloring.

The effluent pre-processed by coagulation, flocculation, which has an optimum dose of sulfate of aluminium, undergoes to filtration then handled by an electrochemical reactor; where the intensity in 5A, the tension 14V, the temperature 30°C, the speed of agitation 200 tr/min, and the salinity in 0,5 g/l.

This electrochemical treatment allowed to reduce the color intensity by 86%, the COD by 30%, the polyphenols by 57% and the turbidity by 41%.

It emerges from all the results that the treatment by coupling coagulation, flocculation and electrochemical processes allowed reach a COD of 9,11g d'O₂/L, a SM of 0mg/L, a solved oxygen of 7,16 mg/L and a concentration of Polyphenols of 0,32 g/L.

Keywords: Olive wastewaters, electrochemical treatment, coagulation flocculation

Résumé

Le but de cette étude est le traitement des margines par la combinaison de deux procédés physicochimiques : la coagulation floculation comme prétraitement et un traitement par voie électrochimique comme procédé d'affinage. Les margines présentaient une demande biologique en oxygène (DCO) de l'ordre de 32,71 g d'O₂/l, un pH acide (5,02), un oxygène dissous de l'ordre de 0,5 mg/l, et en polyphénols (1,2 g/L). Les essais de coagulation ont été réalisés à l'aide d'un banc de jar-test, constitué d'une série de six béciers soumis à des doses croissantes du coagulant (le sulfate d'aluminium). Les tests de coagulation-floculation montrent que l'application de sulfate d'aluminium à une dose de 1,5 g/L permet d'éliminer 42 % de DCO, 58 % des matières en suspension (MES), 22 % des polyphénols, 83% de turbidité, et 42 % de la coloration. L'effluent prétraité par coagulation floculation a une dose optimum de sulfate d'aluminium subit une filtration puis traité dans un réacteur électrochimique, à une intensité à 5 A, 14 V de tension, à une température de 30°C, la vitesse d'agitation 200 tr/min, et la salinité à 0.5g/L. Ce traitement électrochimique a permis d'atteindre un taux de réduction de la coloration de l'ordre de 86 %, 30% de DCO ,54% de polyphénols, et 41% de turbidité. Il ressort de l'ensemble des résultats que le traitement par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique permis d'avoir des effluents traités présentant une DCO de l'ordre de 9,11 g d'O₂/L , une MES de 0 mg /L ,un oxygène dissous de l'ordre de 7,16 mg/L et une concentration des poly phénols de 0,32 g/L.

Motsclés: Les margines, traitement électrochimique , coagulation floculation.

Introduction

La production d'huile d'olive se concentre principalement dans les pays du pourtour méditerranéen : Espagne, Italie, Grèce, Turquie, Syrie, Tunisie et Maroc (COI, 2001).

La production de ces pays représente 94 % de la production mondiale. En parallèle avec son activité principale, l'industrie oléicole génère deux résidus, l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). Dans les unités de trituration dotées d'équipements relativement modernes, le processus de production met en jeu l'addition de 110 kg d'eau pour 100 kg d'olive. Ceci produit alors plus de 1500 kg de margine par tonne d'olive traitée (VITOLLO et al. 1999). Les margines ainsi produites sont rejetées soit dans des cours d'eau, soit épandues sur le sol.

Ces effluents, fortement chargés en matières organiques, affectent la qualité des eaux dans lesquelles elles sont déversées. En plus de leur aspect

très coloré, leur forte charge organique exige une forte consommation d'oxygène. Le traitement des effluents liquides des huileries est l'un des plus importants problèmes environnementaux des pays méditerranéens. Jusqu'à nos jours, le traitement des margines constitue un problème complexe vue la qualité et la quantité des substances chimiques qu'elles renferment. En effet, l'application d'un traitement simple s'avère insuffisante et incomplète (Ranalli, 1991a). (Hamdi, 1993a). Pour réduire leurs effets négatifs, plusieurs procédés d'épuration, notamment physico chimiques, sont mis en œuvre.

Matériels et méthodes

Rejet industriel étudié

Les margines utilisées ont été prélevées dans une huilerie semi moderne à Fès. Durant la campagne oléicole 2012-2013. Aucun additif chimique n'est employé pendant la production de l'huile d'olive.

Traitement par coagulation floculation

La coagulation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières organiques en suspension. Elle consiste à traiter les margines avec des produits tensioactifs ou certains coagulants. Ce type de traitement reste le plus global et certainement le moins couteux par rapport à la matière éliminées.

Achak et al, ont obtenu des réductions de 41% et de 75% en polyphénols, en utilisant respectivement des sulfates d'aluminium et de la chaux comme coagulants. La coagulation par la chaux a donné une réduction de DCO de l'ordre de 38% tandis qu'avec les sels d'aluminium l'abattement était de 43%.

Les essais de coagulation ont été réalisés au laboratoire à une température ambiante avec des échantillons de margines diluées de la campagne oléicole 2012. Ces essais ont été effectués en utilisant un matériel d'essai est constitué par un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher) munis d'une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béchers remplis chacun de 1000 ml.

Cette méthode consiste à introduire un coagulant dans une série de 6 béchers d'un litre contenant 1000 ml de margines filtrées et diluées 10 fois sous agitation pendant une courte durée (15 min) mais avec une vitesse très rapide (150 tr/min) permettant ainsi d'assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes. L'agitation rapide est suivie d'un ajout de flocculant (polymère) avec une agitation lente (50 tr/min) pendant 15 min par un agitateur à pales dans le but de favoriser la mise en contact des particules contigües et éviter de briser les floccs formés.

Après 30 min de décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45 μm , afin d'être analysé.

Les doses de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) (solution 2 %) utilisées varient de 0 à 3,5 g/L, et on utilise même dose de polymère 0,3 g/L (solution 0,1 %). Et sans ajustement du pH.

Le procédé électrochimique

Le procédé électrochimique repose sur le phénomène d'électrolyse, tel que l'électrolyse est une réaction électrochimique basée sur le passage du courant entre 2 électrodes qui provoquent une oxydation de la matière organique présente dans l'effluent est dégradée automatiquement. Ceci grâce à une cellule comportant anode et cathode immergées dans le milieu réactionnel.

Dès la mise sous tension des électrodes, la réaction est activée spontanément et on remarque la formation d'une mousse à la surface de la solution et la paroi intérieure du réacteur, cette mousse est due à l'oxydation des matières grasses et organiques.

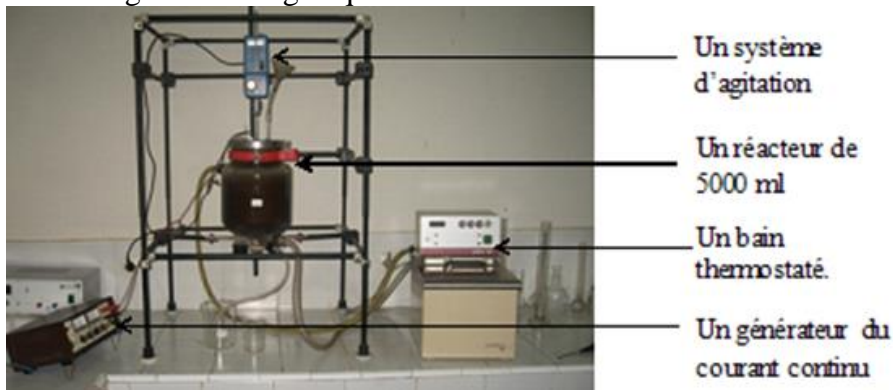


Figure 1 : L'unité de traitement utilisé

Cette unité réalisée au laboratoire, elle se limite à l'oxydation de la matière organique, et elle est constituée de :

Réacteur : C'est un réacteur à double enveloppe en verre (pour qu'il n'y ait pas oxydation de l'enceinte réactionnelle) de capacité maximale 5L. L'alimentation se fait par le haut. Le couvercle est en plexi glace. Et le soutirage des produits se fait par le bas.

Electrodes : La cathode est constituée de feutre en titane patinée et une grille de même matériaux constitue l'anode, ces dernières sont placées verticalement au centre du réacteur, et entre lesquelles circule l'effluent à traiter

Agitateur : Les solutions à traiter sont homogénéisées par un agitateur type (BIOBLOCK SCIENTIFIC) tournant à une vitesse (300 tr.min^{-1}). Le mobile d'agitation est d'un matériau résistant à l'oxydation, dans notre cas, on a utilisé un agitateur en ébonite, dont le mouvement est assuré par un moteur placé au-dessus du réacteur.

Générateur électrique : c'est un générateur de courant continu de type (EA-7015-050), il alimente la cellule électrochimique +et donne une intensité et tension maximal de 5A et 15V respectivement.

Bain thermostaté : pour augmenter la cinétique de la réaction, on doit ajuster la température, pour cela on va utiliser un bain thermostaté (fluide caloporteur) type (ULTRATEMPS 2000, julabo F30).

Une petite quantité du sel NaCl solubilisée dans l'eau distillée est ajoutée à la solution à traiter comme électrolyte support pour assurer la bonne conductivité électrique, afin de réduire au minimum la consommation d'énergie.

Analyses physico-chimiques

Sur l'ensemble des échantillons traités, Douze paramètres ont été mesurés. Quatre de ces paramètres l'ont été chaque heure durant le traitement : la conductivité à l'aide d'un conductimètre Type HACH – Modèle Sension 7, le pH à l'aide d'un pH paramètre Type HACH –Modèle Sension 7, l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU (UV-1201 V); l'intensité de la couleur a été déterminée par la mesure de l'absorbance à 395 nm (SAYADI et al.,1995); spectrophotomètre UV visible et la turbidité à l'aide d'un turbidimètre Type HACH –2100 N.

Le reste de ces paramètres ont été déterminés avant et après traitement. La matière en suspension a été effectuée sur une membrane de $0,45 \mu\text{m}$ (ABOUZAID,1984) ; l'oxygène dissous par un Oxymètre Type HQ Modèle 40 d multi ; l'alcalinité et les chlorures ont été déterminées selon les méthodes standards pour examen des eaux et eaux usées (APHA,1992).

La DCO est déterminée par oxydation des matières oxydables dans les conditions de l'essai, en milieu acide par l'excès de dichromate de potassium à la température de 148°C ; en présence de sulfate d'argent comme catalyseur et de sulfate de mercure.

La détermination de la concentration initiale des poly phénols totaux a été réalisée selon la procédure officielle par spectrophotométrie à 720 nm (SLINKARD et al.,1977) dans laquelle le réactif de Folin-Ciocalteu a été utilisé comme réactif sélectif pour les polyphénols totaux. Les résultats sont exprimés en gramme d'acide gallique par litre.

Le dosage des polyphénols totaux à la fin du traitement, a été réalisé par la mesure de l'absorbance à 278 nm (JAOUANIA et al., 2003 ; JAOUANIA et al., 2005).

Résultats et discussion

Caractéristiques physicochimiques des margines brutes

Les margines utilisées proviennent d'une unité de production d'huile d'olive de trituration d'olives par centrifugation à trois phases, située dans la région de Fès (BAB FTOUH), pendant la campagne oléicole 2012/2013. Les échantillons ont été prélevés le 27 Décembre 2012 à partir du bassin de stockage des margines et transportés dans des flacons de 5 litres, puis conservés à l'abri de la lumière à 4°C pour une utilisation ultérieure. Les échantillons sont décantés puis le surnageant est filtré par un filtre sous vide sur des disques filtrants (Whatman) de porosité 2,7 µm avant le traitement.

L'analyse de ces résultats (**Tableau 1**) montre que l'effluent est acide et son pH est de 5,02. Cette faible valeur de pH est due à la richesse des margines en acides organiques (acides phénoliques, acide gras, etc. ...) ; ce qui rend le traitement biologique des margines brutes très difficile vu les conditions de développement des micro-organismes (KHOUFI et al., 2000).

La composition minérale des margines étudiées montre que ces eaux résiduaires présentent une forte charge saline due particulièrement aux chlorures de sodium, liée probablement au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à leur trituration, en plus de la richesse naturelle des olives en sels minéraux. Ceci pourra expliquer les valeurs élevées de la conductivité électrique (7,89 mS/cm), d'où l'intérêt de traiter les margines par voie électrochimique.

La matière polluante exprimée en termes de demande chimique en oxygène (DCO) est de l'ordre de 32,71 g/L. Enfin, la teneur en composés phénoliques est de l'ordre de 1,22g/L. Cette valeur est dans la fourchette (0,4-7,1) rapportée par DI GIOVACCHINO et al., 1988 .

Tableau 1 : Caractéristiques des effluents utilisés brute et filtrée

Paramètres	Margine brute	Margine filtrée Dilué 10 fois
pH	5,02	6,7
MES (g/L)	26,67	10,5
Conductivité (mS/cm)	7,89	1,24
Absorbance	-	1,191
Teneur en eau %	15	-
O ₂ dissout (mg/L)	0,50	4 ,39
Polyphénols (g/L)	1,22	0,89
Alcalinité (meq/L)	63	20,1
Turbidité (NTU)	436	167
DCO (g O ₂ /L)	32,71	27,16
Chlorure (mg/L)	163	131

Essai de prétraitement des margines par coagulation-floculation

Avant de commencer le prétraitement des margines par coagulation floculation, nous avons déterminé la dose optimum de sulfate d'alumine pour atteindre une meilleure élimination de la matière organiques et de la matière en suspension.

Les résultats des essais de coagulation utilisant le sulfate d'aluminium sont illustrés par les **Figures 1** et **2**. D'après la figure 1, on constate que l'addition progressive de sulfate d'aluminium aux margines diluées 10 fois puis filtrées, a provoqué une baisse notable du pH de 6,70 à 4,34; et une augmentation de conductivité de 1,24 à 2,02 mS/cm (**Figure 2**).

La **Figure 3** montre deux phases de variation: une phase d'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante suivie d'une phase de diminution de ce taux.

L'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante dans le domaine du pH obtenu (4,67-6,7) est expliquée par le phénomène de neutralisation de charge par les espèces cationiques de l'aluminium (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$) qui prédominent dans ce domaine du pH (figure 4). Tandis que la diminution du taux d'abattement pourrait être due à l'inversion de la charge des colloïdes qui devient positive lorsqu'on augmente la dose du coagulant.

La dose de 1,5 g/L de sulfate d'aluminium permet une élimination de la DCO (42 %). Et élimination des poly phénols (22 %), des MES (58 %), de turbidité (83 %) et de la coloration (42 %).

D'après les figures 1 et 2, on conclut que le domaine de pH obtenu ne permet pas d'avoir de très bonnes éliminations des charges polluantes, notamment pour les polyphénols. Cette faible élimination dans ces conditions (faible concentration en Al^{3+} et un pH entre 4,67 et 4,54) pourrait être attribuée soit à l'absence de la forme floculante du coagulant $Al(OH)_3$ qui emprisonnerait les espèces neutralisées, soit à la fonction OH^- liée aux ncentration de phénoïde.

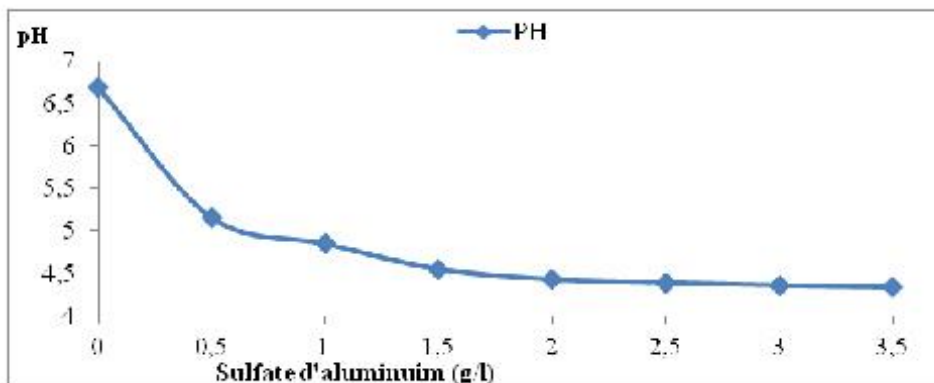


Figure 1. Variation du pH en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium.

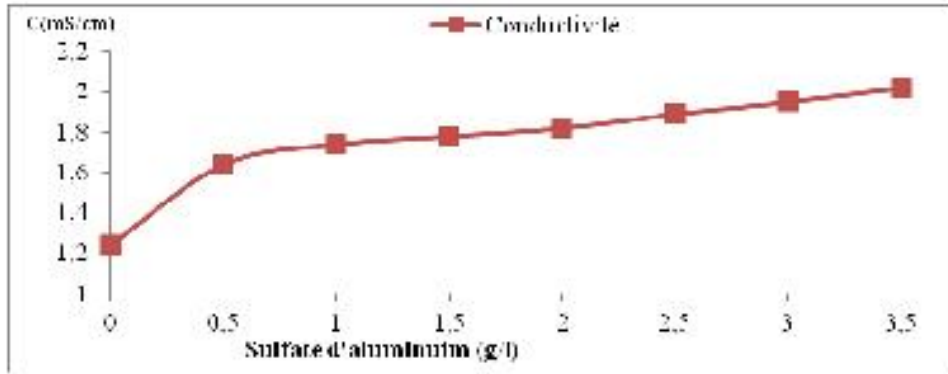


Figure 2. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium en g/l.

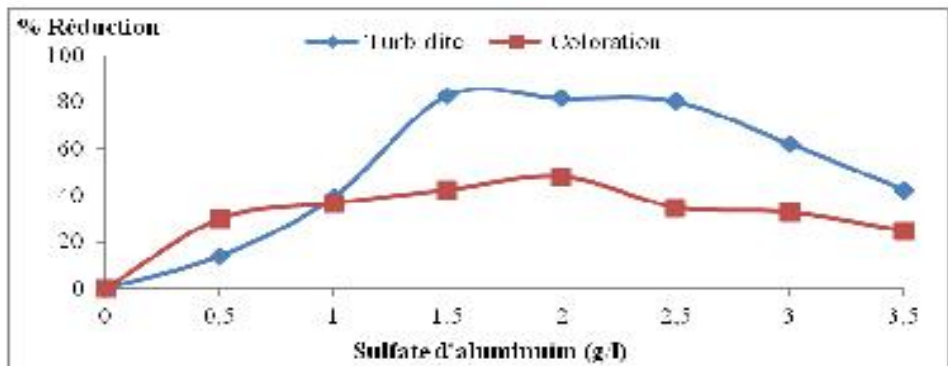


Figure 3. Evolution du pourcentage (%) de réduction de turbidité, et de la coloration en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium sans ajustement du pH.

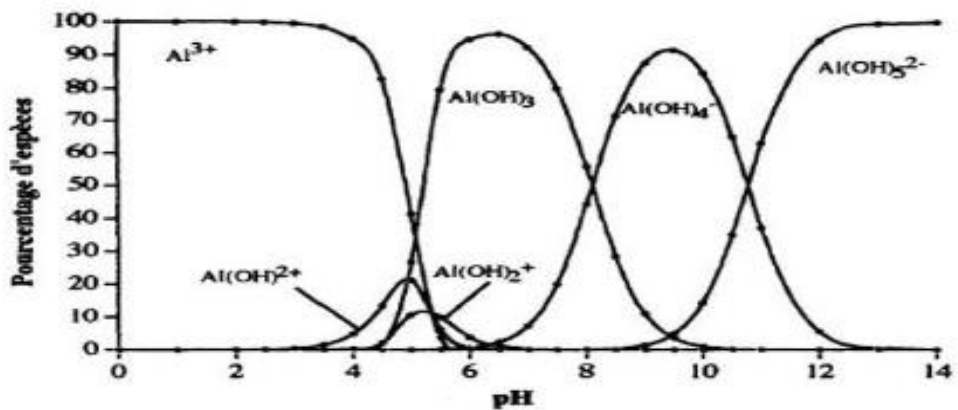


Figure 4. Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH. Concentration totale en $Al^{3+} = 1,85 \times 10^{-6}$ mol /L (0,5 mg/L) (BLACK et WILLEMS, 1961).

Essai de traitement des margines par voie électrochimique

Lors des traitements des margines par voie électrochimique nous avons gardé la valeur initiale du pH des margines après prétraitement par coagulation floculation (pH=4,55) et nous avons fixé la valeur de l'intensité à 5 A , la tension 14 V; la température 30°C, la vitesse d'agitation 200 tr/min, et la salinité à 0,5g/l.

La Figure 5 et 6 montre que le pH décroît progressivement au cours du traitement pour atteindre une valeur de l'ordre de 3,78 après 5 heures de traitement. D'autre part, il y a une augmentation de conductivité après 2 heures de traitement pour atteindre une valeur maximal de 7,26 mS/cm, après il y a une diminution pour atteindre sa valeur initial après 5 heures de traitement. Et au cours de traitement on observe une formation d'une mousse à la surface du réacteur due à l'oxydation de des matières organiques et changement de couleur du marron foncé au jaune pâle.

La Figure 7, représentant les pourcentages d'élimination de la coloration et de turbidité, cette dernière montre que la couleur de l'échantillon traitée a diminué de 86 % après 5 heures de traitement, alors que la réduction turbidité dépasse 41 %, et se stabilise à ce taux après cette durée de traitement. La valeur maximale de ce pourcentage est enregistrée pour un temps d'électrolyse de 5 heures.

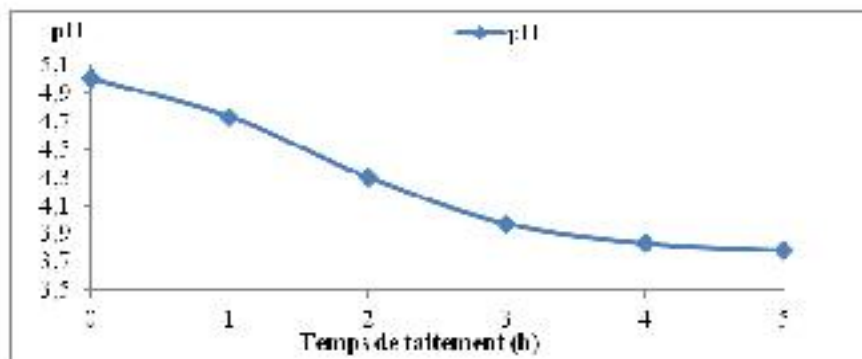


Figure 5. Variation du pH en fonction de temps de traitement

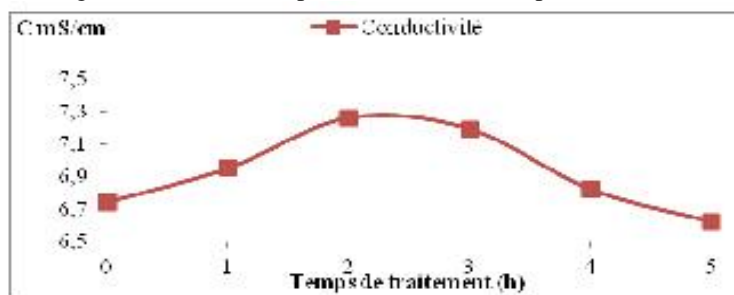


Figure 6. Variation de la Conductivité en fonction de temps de traitement

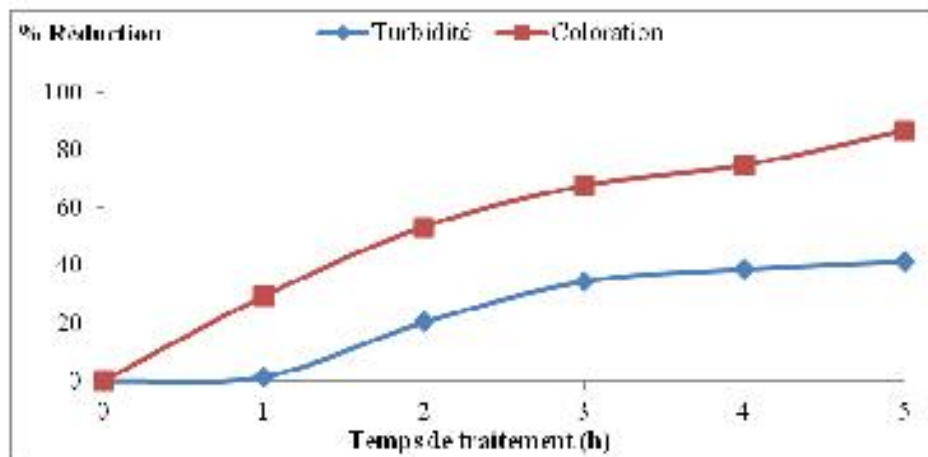


Figure 7. Evolution du pourcentage (%) de réduction de turbidité, et de la coloration en fonction de temps de traitement

L'utilisation de l'électrolyse des margines comme procédé d'affinage à l'aide d'un réacteur électrochimique est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de la couleur (55 %), de la demande chimique en oxygène (45%), des poly phénols (54 %), et de la turbidité (41%) (**Tableau 2**) pour des margines diluées 10 fois et prétraitées par coagulation floculation et un temps d'électrolyse de 5 heures.

Le bilan en termes d'efficacité du traitement est présenté dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Caractéristiques des effluents traités

Paramètres	Avant traitement	Après coagulation-floculation	Après traitement électrochimique
pH	6,7	4,55	3,78
Conductivité (mS/cm)	1,24	1,78	7,26
MES (g/l)	10,5	4,4	0
Absorbance (490 nm)	1,191	0,688	0,094
O ₂ dissout (mg/L)	4,39	5,21	7,16
Polyphénols (g/L)	0,89	0,69	0,32
Turbidité (NTU)	167	19,2	11,3
DCO (g O ₂ /L)	27,16	13,03	9,11
Chlorure (mg/L)	131	-	25,4

Conclusion

À l'issue de ce travail relatif à la caractérisation et au traitement des margines prélevées d'une huilerie de la ville de Fès, nous pouvons retenir qu'il s'agit d'effluents à pH acide (5,2), représentant une teneur élevée en matières organiques (32g d'O₂/L), en matière en suspension et en

polyphénols. Ces teneurs dépassent largement les teneurs des éléments chimiques des rejets des eaux usées domestiques ou urbaines.

L'analyse de la fraction minérale des margines a montré une dominance des chlorures de sodium, et ce, à cause de l'utilisation excessive du sel commercial, très riche en chlorure de sodium, pour la conservation des olives avant leur trituration.

L'application du couplage de deux procédés la coagulation floculation électrolyse permet de réduire considérablement le taux d'abattement de la DCO des margines. En effet un abattement supérieur à 73 % a été obtenu lors de nos expériences atteignant une valeur de DCO de margines de 7,11 g O₂/l. il assure aussi une réduction de la couleur (92 %), de chlorure (80%), des poly phénols (64 %), et du (93%) de turbidité.

Les rejets liquides ainsi obtenus peuvent être directement déversés dans les cours d'eaux ou mélangés aux eaux urbaines pour être traités par les stations d'épuration sans risque de perturber le fonctionnement de ces dernières.

References:

- ABOUZAID N., M.DUCHESNE. Direction contrôle qualité des eaux. ONEP (1984).
- APHA (1992). American public health association standard methods for analysis of water and wastewater. APHAPub., Washington, DC. BLACK A.P., D.G. Willems (1961). Electrophoretic studies of coagulation for removal organic color. *J. Am. Water Works Assoc.*, 53-589.
- COI (2001). Le marché international de l'huile d'olive. *Olivae*85, 22-25.
- CONTRIBUTION SPÉCIALE DE SUSTAINBALE BUSINESS ASSOCIATES (2003). Pollution and development issues in the Mediterranean basin. Dans : 2conférence internationale Swiss Environmental Solutions For Emerging Countries (SESEC).
- DI GIOVACCHINO L., A. MASCOLO, L. SEGUETTI (1988). Sullecaratteristiche telle delle acque di vegetazione delle olive. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 71-587.
- FEDERICO I.T.A., A. SALVATION, B. MARION (2004). Complexation of organic compound in the presence of Al³⁺ during micellar flocculation. *Wat. Res.*, 38, 1477-1483.
- Hamdi M. (1993a) Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment: A.Review. *Bioprocess Engineering*, 8, 209-214.
- JAOUANIA A., F. GUILLÉN B, M.J. PENNINCKXA, A.T. MARTÍNEZ B et M.J. MARTÍNEZ B (2005). Role of *Pycnoporus coccineus* laccase in the degradation of aromatic compounds in olive oil mill wastewater. *Enzyme Microb. Technol.*, 36, 478-486

- JAOUANI A., S. SAYADI, M. VANTHOURNHOUT et M.PENNINCKX (2003). Potent fungi for decolourization of olive oil mill wastewater. *Enzyme Microb. Technol.*, 33, 802-809.
- KHOUI S., F. ALOUI, S. SAYADI, (2000). Anaerobic digestion of olive mill waste water after Ca(OH)₂pretreatment and reuseadapted, *Proc. Internat. Conf. On waste water treatment and reuseadapted to Mediterraneanarea (WATRAMA)*, 85-89.
- M. Achak , N .Ouazzani, A Yaacoubi, L . Mandi, Modern olive mill effluent characterization and their treatment by coagulation-flocculation using lime and aluminuim sulfate . *Revue des sciences de l'eau* 21,2008,53-67
- SAYADI S. et R. ELLOUZ (1995). Roles of lignin peroxidase and manganese peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of olive mill wastewaters. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 1098-1103.
- SLINKARD K. et V.L. SINGLETON (1977). Total phenol analyses: automation and comparison with manual methods. *Am. J. Enol. Vitic.*, 28, 49-56.
- Vitolo S., Petarca L., Bresc B. I (1999). Treatment of olive oil industry wastes, *Bioresour. Technol.*, 67,129-137.
- Ranalli A. (1991a) the effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to legislation. *Olivae*, 37, 30-39