



Élimination des polluants organiques présents dans la margine d'huile d'olive par filtration sur colonne d'argile et sciure de bois d'eucalyptus

E. OUABOU^{1*}, A. ANOUAR¹ et S. HILALI²

¹ : Laboratoire Chimie Appliquée et Environnement. Faculté des Sciences et Techniques. Settat, Maroc.

² : Unité de recherche en Agro-Ressources Marocaines et Environnement. Faculté des Sciences et Techniques. Settat, Maroc

* : Auteur a qui doivent être adressées les correspondances. Courriel : elbachir_ouabou@hotmail.com

Original submitted in on 11th November 2013. Published online at www.m.elewa.org on 31st March 2014. <http://dx.doi.org/10.4314/jab.v75i1.9>

RÉSUMÉ

Objectif : Dans l'objectif de trouver une solution originale pour le traitement des effluents liquides des huileries (margine) qui constituent un véritable danger pour l'environnement, nous avons mis en place des filtres à base d'argile et de sciures de bois d'eucalyptus en mono et bicouche. Les performances des filtres ont été évaluées par l'analyse physico-chimique de la margine et des filtrats.

Méthodologie et résultats : Les résultats obtenus montrent que la qualité de la filtration est fonction de la hauteur du filtre et de sa granulométrie. L'effluent étudié est acide avec un pH moyen de 5,32. Sa concentration en composés phénoliques est de 5,454 g/l et sa DCO est de 369 g/l. La percolation de la margine à travers les filtres a provoqué une augmentation du pH de 5,32 à 6,48 et une élimination de 98 % de la turbidité. Ce traitement a également conduit à d'importantes réductions de la matière organique (42 % de la DCO totale et 57,4 % des composés phénoliques). Par contre, le débit de la filtration n'est pas constant et ce à cause du colmatage des pores du filtre.

Conclusion et application of résultats : Les filtres étudiés ont montré leurs efficacités malgré quelques problèmes techniques qu'on pourra résoudre lors d'une prochaine étude.

Mots clés : margine d'huile d'olive, filtration, sciure de bois ; argile ; composition physico-chimique

ABSTRACT

Objective: In the aim to find an original solution for the treatment of olive oil mill waste water, which constitutes a real danger for the environment, we set up a process based on clay and wood chips with mono or bi layer. The filtration results have been evaluated through the physic-chemical analysis of the filters and olive mill waste waters.

Methodology and results: The results showed that the quality of the filtration depends on the height and size of the filter. The effluent was considered acidic with an average pH of 5.32. Concentration of phenolic compounds was 5.454 g / l and 369 g COD / l. Percolation of the olive oil mill waste through the filters caused an increase in pH from 5.32 to 6.48 and a 98% removal of turbidity. This treatment also resulted in significant reductions in organic matter (42% of the total COD (Chemical Oxygen Demand) and 57.4% of phenolic compounds). The filtration rate is not constant because the clogging of filter pores.

Conclusion and application of results: The studied filters have shown their effectiveness despite some technical problems we can solve in a future study

Keywords: olive mill wastewaters, filtration, clay, wood chips, physico-chemical compositions.

INTRODUCTION

La margine est le déchet principal généré lors de l'extraction de l'huile d'olive. C'est un rejet fortement pollué, sous forme liquide dont la composition est variable. Cette variabilité dépend de la nature des olives, de leur degré de maturation, des pratiques culturales et du procédé utilisé pour l'extraction d'huile d'olive (De Felice 1997). Environ 2.72 millions de tonnes d'huile d'olive sont produites chaque année dans le monde dont la majorité se concentre dans le bassin Méditerranée (FAO 2007). La margine d'huile d'olive est constituée d'eau (83 à 92%), de composés organiques (4 à 16%), et de composés inorganiques (1 à 2%) (Pérez 1998). La couleur des rejets va du noir au rouge foncé. Elle contient de fortes concentrations de matières en suspension. La margine se caractérise également par des niveaux élevés DCO et DBO en plus des matières grasses et composés phénoliques (Benitez 1997). Les composés phénoliques peuvent causer des effets toxiques pour plusieurs micro-organismes (Filidei 2003). En plus des désagréments visuels et des mauvaises odeurs, la forte charge organique des margines détruit totalement la faune et la flore aquatique par absorption de l'oxygène dissous dans l'eau. En agriculture, l'application directe des effluents d'huileries d'olive bruts diminue les rendements en matière sèche des cultures tomates et du soja (Samperdro et al. 2004) et inhibent la germination du pin, de la tomate et de l'atriplex (DellaGreca et al. 2001 ; Muscolo et al. 2001). Par conséquent, son utilisation agronomique, par épandage direct, aurait de mauvaises répercussions sur les eaux, les sols, les microorganismes et les plantes. D'où la nécessité de traiter ces effluents afin de palier aux problèmes environnementaux qu'ils engendrent. A partir des années soixante-dix, les effluents d'huileries d'olive ont fait l'objet d'une grande attention de la part des institutions

scientifiques, des entreprises et des organismes publics afin d'étudier et de proposer les meilleures technologies en matière de minimisation des impacts environnementaux, de valorisation ou d'élimination (El Hajjouji 2007). Compte tenu de leur composition et de leur faible teneur en matière organique, les effluents d'huileries d'olive seuls ne peuvent constituer un produit de valeur ajoutée intéressante (El Alami, 2000). Enrichis, mélangés à d'autres résidus, concentrés, séchés et /ou purifiés, ils peuvent être valorisés et employés pour la production de certains composants plus utiles. Les travaux scientifiques, on cite plus de 20 procédés ou technologies applicables au traitement des effluents d'huileries d'olive. Il s'agit dans la plupart des cas d'opérations élémentaires ou combinées essayées à l'échelle du laboratoire ou dans une installation pilote, sans projection industrielle réelle. Les techniques suivantes ont été décrites comme les plus utilisées ou comme étant potentiellement applicables. Ces techniques de traitement peuvent être classées en fonction du procédé utilisé :

- Thermique : Par évaporation (El Alami, 2000, Nucleos de Interface, 1992), incinération (Fiestas Ros de Ursenos, 1983) ou Distillation (Ranalli, 1991),
- Physico-chimique : Par filtration / ultrafiltration, Ozonation et Coagulation,
- Biologiques : Par traitement anaérobie et aérobie (Hamdi et al. 1991 ; Borja et al. 1994, El Alami, 2000, El Hajjouji et al. 2007).

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette étude qui a pour objectifs la caractérisation de la margine avant et après son traitement par filtration sur argile et sciure de bois d'eucalyptus en mono ou bicouche.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Échantillonnage

Margine : Les prélèvements du margine ont été effectués au niveau d'une unité de trituration artisanale dans la région de Attaouia (centre du Maroc) durant la campagne oléicole 2010-2011. Les échantillons étaient prélevés du bassin de stockage des margines puis transportés au laboratoire, dans des bidons de 20 litres. Les analyses ont été réalisées dès réception au laboratoire après une séparation entre la phase huileuse et la phase aqueuse par décantation.

Sciure de bois d'eucalyptus : La sciure de bois ou copeaux sont les chutes de matière suite à la découpe ou au façonnage du bois. Après avoir sécher la sciure du bois dans une étuve à 105°C pendant 24 heures, elle a été broyée et tamisée. Deux types de granulométrie ont été retenus. La première a un diamètre compris entre 0.2 et 1 cm et la deuxième, plus fine, a diamètre compris entre 0.040 et 0.250 mm.

Argile : Les échantillons d'argile proviennent de la région de Safi (Centre Ouest du Maroc). Après avoir sécher l'argile dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures, il a été broyé avec un mortier puis tamisé. La granulométrie retenue a un diamètre compris entre 0.040 et 0.500mm.

Partie expérimentale : La filtration de la margine a été effectuée sur une colonne en verre (25 x 6cm) remplie de

copeaux de bois ou d'argile en mono ou bicouche. Le filtrat obtenu est récupéré puis sont stockée à 4 °C jusqu'à utilisation. Le pH a été mesuré au moyen d'un pH-mètre. La matière sèche totale a été déterminée après séchage à 105 °C pendant 24 heures. La matière minérale a été déterminée après minéralisation à 550 °C pendant 24 heures (Rodier, 1984). La matière volatile est déterminée en faisant la différence de poids entre la matière sèche obtenue par évaporation à 105 °C et les résidus de cendres issues de la calcination à 550 °C. Elle est exprimée en gramme par litre par rapport au poids sec. La conductivité électrique et la salinité ont été mesuré à l'aide d'un conductimètre. La turbidité a été estimée en unités de turbidité néphalométrique (UTN) à l'aide d'un turbidimètre. La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée par la méthode colorimétrie au dichromate à reflux fermé. La DBO5 (AFNOR T90-103) a été déterminée par un DBO-mètre. Les composés phénoliques, exprimés en équivalent acide caféique, ont été déterminés par la méthode au réactif de Folin-Ciocalteu (Macheix 1990). Les spectres UV-Visibles ont été effectués par un spectrophotomètre à longueurs d'ondes variables.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Caractérisation de la margine de la région de l'Attaouia : Les résultats des analyses physicochimiques obtenus lors de la caractérisation de la margine brute

issue de la région de l'Attaouia sont reportés sur le tableau 1.

Tableau 1 : Caractérisation physicochimique de la margine étudiée.

pH	5,32 ± 0,01
Salinité (g/l)	9,5 ± 0,4
Conductivité (ms/cm)	16,14 ± 0,07
DCO (g/l)	369,16 ± 2,00
Composés phénoliques (g/l)	5,45 ± 0,40
Turbidité (UTN)	354 ± 1
DBO (mg/l)	11250 ± 3
Matières minérales (g/l)	24 ± 2
Matières sèches (g/l)	138 ± 2
Matières volatiles (g/l)	114 ± 2
Humidité (%)	88 ± 1

L'analyse des résultats obtenus montre que cette margine est riche en matière organique cela est justifié par les valeurs très élevées de DCO et DBO obtenues (369 g/l et 11250 mg/l respectivement). La conductivité élevée (16,14 ms/cm) prouve que la margine contient

aussi des composés ioniques. La concentration élevée des composés phénoliques (5,454 g d'acide caféique par litre) pourrait limiter toute biodégradation naturelle, et par conséquent pourrait entraîner une perturbation plus ou moins profonde de tout l'écosystème récepteur. Les

Ouabou et al. J. Appl. Biosci. 2014. Élimination des polluants organiques dans la margine d'huile d'olive par filtration sur colonne d'argile et sciure de bois d'eucalyptus

margines sont des effluents acides (5,32 unité pH) en raison de la présence des acides organiques (acides phénoliques, acides gras...). La valeur enregistrée dans notre étude se trouve dans l'intervalle cité par plusieurs auteurs (COI, 1990).

Filtres monocouches : La caractérisation des filtrats obtenus après filtration de la margine brute les différents types de filtres étudiés a donné les résultats suivants :

Tableau 2 : Caractérisation physicochimique des filtrats étudiés.

Paramètres	Filtre à base de sciure de bois 0,2cm<d<1cm	Filtre à base d'argile 0,04mm<d<0,25mm	Filtre à base sciure de bois 0,04mm<d<0,25mm
pH	5,5 ± 0,21	7,9 ± 0,16	5,2 ± 0,2
Salinité (g/l)	9,6 ± 0,06	3,3 ± 0,04	11,6 ± 0,08
Conductivité (ms/cm)	16,42 ± 0,55	6,02 ± 0,42	19,5 ± 0,56
DCO (g/l)	305,8 ± 1,95	185,8 ± 1,33	283,3 ± 2,96
Composés phénoliques (g/l)	4,3 ± 0,07	2,5 ± 0,04	3,8 ± 0,04
Turbidité en (UTN)	384 ± 1,15	10 ± 0,77	440 ± 1,63
Temps de filtration (min)	30 ± 1,08	Incomplète	60 ± 2,16
DBO (mg/l)	8750 ± 2,94	7500 ± 2,94	5000 ± 4,32

Pour le filtre à base de la sciure de bois de petite taille, la filtration est rapide mais n'est pas efficace dans la mesure où le pH reste stable et la salinité et la conductivité augmentent à cause de l'existence des sels minéraux dans support de filtration. De même la granulométrie très fine des copeaux des bois conduit à l'augmentation des matières en suspension via la turbidité qui passe de 354 à 440 UTN. Par contre, trois paramètres ont subi des abattements. Il s'agit des composés phénoliques, la DCO et la DBO. Leurs abattements respectifs étaient de 30,33 %, 23,26 % et 55,55 %. Ces réductions peuvent être expliquées par l'adsorption d'une partie des composés phénoliques et de la matière organique sur les copeaux des bois. Des résultats similaires ont été décrits pour un support constitué de charbon actif de bois (Chatelin et al. 2013). Pour le filtre à base de la sciure de bois de grande taille, le temps de filtration n'était que de 30 minutes. On remarque également que la salinité et la conductivité du filtrat restent stables (9,6 g/l et 16,42 ms/cm

respectivement. L'adsorption de quelques acides sur les surfaces des copeaux de bois conduit à une faible augmentation de pH (5.5) et un abattement des composés phénoliques, DCO et DBO de 21,16 %, 17,16 % et 22,22 % respectivement. Pour le filtrat à base d'argile et étant donné que ce dernier est basique (pH égal à 11), on remarque que l'acidité de filtrat obtenue diminue de 5,32 à 7,9 unité pH. Les autres paramètres (salinité, conductivité, DCO, composés phénoliques, DBO, et turbidité), ont tous subi des diminutions importantes. Les valeurs des abattements enregistrés sont de 65,26%, 62,70%, 49,67%, 54,16%, 33,33% et 97,17% respectivement. De même, le spectre UV-visible du filtrat montre une faible absorbance entre 200 et 300 nm et entre 650 et 800 nm (figure 1). Cette diminution des absorbances est probablement due à la rétention des diènes et composés phénoliques par l'argile. Ce genre de phénomène a été déjà observé pour des argiles naturelles qui fixent des colorants anioniques (Errais, 2011).

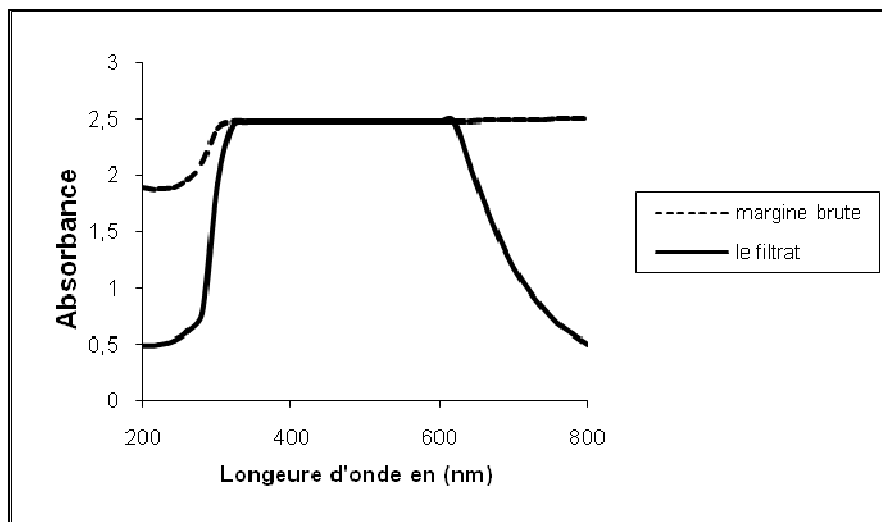


Figure 1 : Spectre UV-visible de la margine brute et du filtrat.

Cependant, le seul inconvénient de ce support est la durée de filtration qui est très élevée ainsi que la quantité faible de la margine filtrée, suite au phénomène de colmatage. Pour palier à ce problème, on a étudié l'efficacité d'un filtre composée à part égale entre les deux supports.

Filtres bicouches : Après filtration de la margine brute sur les filtres bicouches, en argile et copeaux de bois, l'analyse physicochimique des filtrats obtenus a donné

les résultats suivants (Tableau 3) : Pour le filtre ayant comme couche supérieure les copeaux de bois suivi d'une couche d'argile, la filtration est complète. Le pH du filtrat tend vers la neutralité (pH égal à 6,2) et les autres paramètres tels que la DCO, les composés phénoliques, la DBO, la salinité, la conductivité et la turbidité sont tous subit des abattements remarquables. Les valeurs de ces abattements sont de 25,75%, 43,74%, 55,55%, 38,94%, 36,61% et 93,38% respectivement.

Tableau 3 : Caractérisation physicochimique des deux filtrats étudiés.

Paramètres	Filtre : argile sur copeaux de bois	Filtre : copeaux de bois sur argile
pH	6,13 ± 0,12	6,2 ± 0,15
Salinité (g/l)	8 ± 0,04	5,8 ± 0,04
Conductivité (ms/cm)	13,72 ± 0,03	10,23 ± 0,38
DCO (g/l)	256,8 ± 0,8	274,1 ± 1,02
Composés phénoliques (g/l)	2,73 ± 0,03	3,07 ± 0,03
Turbidité (UTN)	17,88 ± 0,5	23,41 ± 0,56
Temps de filtration (min)	240 ± 3	90 ± 1
DBO (mg/l)	7500 ± 2	5000 ± 3

Pour le filtre ayant comme couche supérieure l'argile et comme couche inférieure les copeaux de bois, la filtration n'est pas complète suite au colmatage des pores au niveau de la partie supérieure du filtre, par les matières en suspension contenues dans la margine. Par contre, au niveau de la partie filtrée, le filtrat obtenu a un pH égal à 6.13 et les paramètres comme la DCO, composés phénoliques, la DBO, la salinité, la conductivité et la turbidité sont tous subit des abattements remarquables

(30,43%, 50%, 33,33%, 15,75%, 14,99% et 94,94% respectivement). De ce fait, il apparaît la meilleure filtration est obtenue avec un filtre de copeaux de bois sur argile. Cependant, et dans le but d'évaluer l'effet du rapport des deux supports sur cette filtration, nous avons fait varier ce rapport en 75 % copeaux de bois sur 25 % argile. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 4.

Ouabou et al. J. Appl. Biosci. 2014. Élimination des polluants organiques dans la margine d'huile d'olive par filtration sur colonne d'argile et sciure de bois d'eucalyptus

Tableau 4: Caractérisation physico-chimique du filtrat.

Paramètres	Filtrat
pH	6,48 ± 0,1
Salinité en (g/l)	8,1 ± 0,04
Conductivité en (ms/cm)	14,17 ± 0,03
DCO en (g/l)	212,27 ± 0,9
Composés phénoliques en (g/l)	2,32 ± 0,03
Turbidité en (UTN)	5,7 ± 0,4
Temps de filtration en (min)	90 ± 1
DBO en (mg/l)	3750 ± 1

On remarque que les paramètres : salinité, conductivité, DCO, composés phénoliques, DBO, et turbidité sont tous subit des abattements importants. Ses abattements étaient de : 14,73%, 12,20%, 42,50%, 57,40%, 66,66% et 98,38% respectivement. De même, le spectre UV-visible

du filtrat, comparé à celui de la margine brute montre une diminution d'absorbance, surtout entre 200 et 310 et au delà de 650nm. Ceci témoigne de l'efficacité du filtre à retenir des composés éthyléniques et chromophores.

CONCLUSION

Cette étude révèle que la filtration des effluents des huileries sur un filtre à base d'argile et la sciure du bois peut être un traitement efficace et moins onéreux. Les abattements de la DBO, DCO, composés phénoliques sont remarquables. Ceci est dû à l'adsorption des polyphénols et acides gras sur le filtre. La diminution de l'acidité de la margine est due, soit à l'échange des ions

avec le support ou bien à l'adsorption de ses derniers sur le filtre. La réduction de la conductivité est due au phénomène de l'adsorption des cations sur les colloïdes du support chargés négativement. La hauteur de filtre influe également sur la filtration de la margine, sur l'abattement des paramètres étudiés.

RÉFÉRENCES

AFNOR T90-103

Borja R., Martin A., Alonso V., Garcia I., Banks C.J. (1994). Influence of different aerobic pre-treatment on the kinetic of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Research*. 19, 489-495.

Benitez J., Bertrams-Heredia J., Torrgrosa J., Acero J.L., Cercas V. (1997) Aerobic degradation of olive mill wastewaters. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*

Chatelain S., Ferreira de Oliveira T., Versaveau F., Sandrine Delpeux S., Chedeville O. et Cagnon B. (2013) Étude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption sur charbons actifs de phtalates en monosoluté et en mélange dans des matrices naturelles. *XIVe congrès de la Société Française de Génie des Procédés : SFGP2013.Lyon, France*

COI. (1990) Conseil Oléicole International.

Della Greca M., Monaco P., Pinto G., Pollio A., Previtera L., Temussi F. (2001). Phytotoxicity of low-molecular-weight phenols from olive mill waste

waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 67, 352-359.

De Filice E. B., Pontecorvo G., Carfagna M. (1997) Degradation of waste waters from olive oil Mills by *Yarrowia lipolytica* ATCC 20 255 and *Pseudomonas putida*. *Acta Biotechnol.*

El Alami B. (2000). Contribution à l'étude de l'activité anti-oxydante de la fraction phénolique des margines. Mémoire de 3ème cycle, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat, Maroc. 93 p.

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.

Errais E. (2011) Réactivité de surfaces d'argiles naturelles : Étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat d'université. Université de Strasbourg, France.

- FAO 2007 Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Fiestas Ros de Ursenos A.J., Navarro G.R., Leon C.R., Garcia A.J., Maestro G.M. (1983). Épuration des margines par digestion anaérobie en vue de leur utilisation comme source d'énergie, valorisation des sous-produits de l'olivier, pp 131-139.
- Hamdi M., Kadir A., Garcia A.L. (1991). The use of *Aspergillus niger* for bioconversion of olive mill wastewaters. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 34, 828-831.
- Filidei S, Masciandro, G and Ceccanti, b, 2003. Anaerobic digestion of oil mill effluents: evaluation of wastewater the organic load and phytotoxicity reduction water, air and soil pollution, 145, 79-94.
- Machex J J, Fleuret A., Billot J., 1990. Fruit phenolics. CRC Press, Inc., Boca. Raton.
- Muscolo A., Panuccio M.R., Sidari M. (2001). The effect of phenols on respiratory enzymes in seed germination respiratory enzyme activities during germination of *Pinus laricio* seeds treated with phenols extracted from different forest soils. *Plant Growth Regulation*. 35, 31-35.
- Nucleos de Interface. (1992). Ministerio de obras publicas y transportes confederacion hidrografica de guadalquivir.
- Perez, J. M. ; Maertens, L. ; Villamide, M. J. ; de Blas, J. C., 1998. Tables of composition and nutritive value of feedstuffs for rabbits: First proposal from an European working group. 7èmes Journ. Rech. Cunicole Fr., Lyon, 141-14
- Ranalli A. (1991). L'effluent des huiles d'olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. *Olivae*. 39, 18-34.
- Rodier J. 1984 'l'analyse de l'eau eaux naturelles, eaux de mer', 7ème édition DUNOD, RORDAS Paris, France 1365 p.
- Samperdro I., Aranda E., Martin J., Garcia Garrido J.M., Garcia Romero I., Ocampo J.A. (2004). Saprobic fungi decrease plant toxicity caused by olive mill residues. *Applied Soil Ecology*. 26, 149-156.