

Traitement de la margine brute d'huile d'olive par distillation suivi de neutralisation par la chaux

E. OUABOU¹, A. ANOUAR¹ et S. HILALI²

1 : 'Laboratoire Procédés de Valorisation des Ressources Naturelles, Matériaux et Environnement' Faculté des Sciences et Techniques, Settat, Maroc.

Elbachir_ouabou@yahoo.fr (Tél +212 0670597137)

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

Original submitted in on 4th April 2014. Published online at www.m.elewa.org on 31st July 2014.
<http://dx.doi.org/10.4314/jab.v79i1.12>

RÉSUMÉ

Objectif : Les margines sont le principal rejet liquide des huileries. Par leur composition chimique, elles possèdent un pouvoir polluant très élevé. Épanchées sur les sols, les margines dégradent la qualité du milieu.

Méthodologie et résultats : Dans le cadre des recherches sur les procédés de traitement des ces effluents, nous nous sommes intéressés à la techniques de distillation. L'analyse physico-chimique de la margine brute et distillat, montre que ce dernier se caractérise par des abattements très remarquables des composés phénoliques (97%), Demande Chimique en Oxygène (DOC) (92%), Demande Biologique en Oxygène (DBO) (96%), conductivité (99%,) et chlorures (97%).

Conclusion et application des résultats : La distillation doit être suivie d'une neutralisation par la chaux à cause de l'acidité élevée du distillat. Des recherches sur la valorisation du distillat et du résidu sont en cours de réalisation.

Mots clés : margine d'huile d'olive, caractérisation, distillation, neutralisation.

The treatment of olive oil mill wastewater by distillation followed by neutralization with lime

ABSTRACT

Objective: The OMWW (**olive oil mill wastewater**) is the main liquid from olive oil mills. By its chemical composition, it has a very high polluting power. Applied to soil, vegetation, this water degrades the quality of the environment. The objective of this study was on treatment processes of these effluents, and particularly the distillation techniques.

Methodology and results: The physico-chemical analysis of OMWW and its distillate showed that it is characterized by very remarkable reductions of phenolic compounds (97%), Chemical Oxygen Demand (DOC) (92%), Biological Oxygen Demand (BOD) (96%) conductivity (99%) and chloride (97%).

Conclusion and application of results: The distillation must be followed by neutralization with lime due to the high acidity of the distillate. Research on optimization of the distillate and residue are in progress.

Keywords: olive oil mill wastewater, characterization, distillation, neutralization.

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 vu 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, 1993). Pour réduire leurs effets négatifs, plusieurs procédés d'épuration, notamment physico-chimiques, sont mis en œuvre.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Échantillonnage : Les prélèvements de margines ont été effectués au niveau de trois unités de trituration traditionnelles dans trois régions distinctes du Maroc: (Settat : S, Elkalaa Sraghna : K et Marrakech : M) durant la campagne oléicole 2009-2010. Les échantillons ont été prélevés à partir du bassin de stockage puis transportés dans des bidons de 20 litres. Les analyses ont été réalisées dès réception au laboratoire. La margine a été distillée par une distillation simple pendant une durée de 3 heures. Les distillats obtenus ont été stockés à 4 °C jusqu'à utilisation.

Partie expérimentale : Le pH a été mesuré au moyen d'un pH-mètre. La matière sèche totale a été déterminée après séchage à 105°C dans une étuve. La matière volatile a été déduite en faisant la différence entre la matière sèche obtenue, par évaporation à 105°C et les résidus de cendres issues de la calcination à 550°C pendant 2 heures. Elle est exprimée en g /l par rapport au poids sec. Les composés phénoliques ont été déterminés par la méthode colorimétrique en utilisant le réactif de

La technique de distillation des margines a été réalisée sur une installation pilote par l'office national d'assainissement de Sfax (Tunisie), après plusieurs essais au laboratoire. Le procédé adopté est celui de la distillation étagée avec une circulation naturelle pour les deux premiers étages et une circulation forcée pour le troisième. Le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) pour les trois étages était de 90%. Cependant, le distillat a une DCO de 10 g d'oxygène par litre et le condensât contient des concentrations appréciables en composés volatiles. Par conséquent, un traitement complémentaire du distillat, est à notre avis nécessaire avant son rejet ou sa réutilisation en irrigation. Les effluents d'huileries d'olive peuvent être concentrés à l'aide d'un distillateur. Ce processus permet de réduire le volume de ces effluents et le résidu peut être utilisé comme combustible pour chauffer le distillateur ou comme fertilisant en l'agriculture. L'eau condensée peut être réutilisée après une épuration adéquate (Ranalli, 1991a). L'objectif de ce travail est de réaliser une caractérisation de la margine brute et de son distillat et d'étudier la diminution de la charge organique et des composés phénoliques de ce distillat avant et après sa neutralisation par la chaux.

Folin-Ciocalteu. Les résultats sont exprimés en équivalent d'acide gallique (Macheix *et al* 1990). La conductivité électrique et la salinité ont été mesurées à l'aide d'un conductimètre (RODIER, 1984). La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée selon la méthode standard (APHA 1992) par une oxydation de la matière organique contenue dans l'échantillon à 150°C par un excès de bichromate de potassium en milieu acide et en présence de sulfate d'argent. L'excès de bichromate de potassium a été dosé par colorimétrie à 620 nm. La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée par méthode colorimétrique au dichromate à reflux fermé. Les matières en suspension (MES) sont déterminées par centrifugation d'un volume de 20 ml d'échantillon à 3000 g pendant 28 minutes. Le culot est mis dans une coupelle en porcelaine préalablement pesée puis séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. La différence entre le poids de l'échantillon séché et celui de la coupelle détermine le taux de MES. Il est exprimé en g/l (RODIER, 1984). Les chlorures ont été déterminés selon la norme (AFNOR

Ouabou et al. J. Appl. Biosci. 2014. Traitement de la margine brute d'huile d'olive par distillation suivi de neutralisation par chaux

T90-014), par la méthode de titrimétrie de Mohr. Pour la DBO (AFNOR T90-103), les échantillons dilués ont été incubés dans un DBO-mètre qui donne la quantité d'oxygène consommée par les bactéries durant 5 jours à 20°C et à l'obscurité. La matière minérale a été

déterminée après minéralisation à 550°C dans un four pendant 24 heures. Les sucres totaux ont été déterminés par la méthode colorimétrique au phénol sulfurique en présence d'une gamme étalon de glucose (DUBOIS et al 1956).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation des trois margines : La caractérisation physicochimique des trois margine S, K et M a donné les résultats suivants :

Tableau 1 : caractéristiques des trois margines

	S	K	M
DCO (g/l)	340 ± 0,81	366 ± 3,74	374 ± 0,81
Composés phénoliques (g /l)	2,05 ± 0,01	2,06 ± 0,01	2,06 ± 0,03
Chlorures (g/l)	11,16 ± 0,5	24,27 ± 0,5	25,48 ± 0,06
Conductivité (ms/cm)	24 ± 1,2	28,4 ± 1,5	29,8 ± 1,3
pH	4,75 ± 0,5	4,9 ± 0,4	4,85 ± 0,5
Taux des sucres (g/l)	26,87 ± 1,6	18,54 ± 1,3	18,29 ± 1,5
DBO ₅ (mg/l)	1250 ± 3	3750 ± 5	6250 ± 3
Matières sèches (g/l)	240 ± 1,6	138,44 ± 1,19	147,48 ± 1,02
Matières minérales (g/l)	23 ± 1,1	24,35 ± 0,08	22,69 ± 0,65
Matières volatiles (g/l)	212 ± 1,63	114,09 ± 1,22	124,79 ± 1,18
Matières en suspension (g/l)	10 ± 1,5	5,3 ± 0,16	5,1 ± 1,13
Taux d'humidité (%)	86 ± 0,41	87,6 ± 0,28	87,3 ± 0,49
Masse volumique (g/cm ³)	1,05 ± 0,01	1,03 ± 0,01	1,03 ± 0,01

D'après les résultats obtenus, on remarque que les trois margines sont très riche en matière minérales et organiques. De grandes différences entre les trois margines ont été notées. Ces différences peuvent être expliquées par l'effet variétal, les engrais apportés,

l'irrigation, la date de récolte, la nature de sol. Quelle que soit l'origine de la margine, on note que le taux d'humidité est toujours supérieur à 86%. De ce fait la distillation peut être une technique pour éliminer une grande quantité d'eau de la margine.

Caractérisation du distillat des trois margines : La caractérisation des distillats issus des trois margines a donné les résultats suivants :

Tableau 2 : caractéristiques des trois distillats (DS, DK et DM)

	DS	DK	DM
DCO (g/l)	19,33 ± 0,03	30,67 ± 0,02	30,95 ± 0,02
Conductivité (µs/cm)	112,1 ± 0,65	102,1 ± 0,6	101,1 ± 0,54
Composés phénoliques (g /l)	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,01
pH	2,59 ± 0,02	2,7 ± 0,01	2,81 ± 0,01
Chlorures (g/l)	0,36 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,26 ± 0,01
DBO ₅ (mg/l)	150 ± 1,5	150 ± 1,6	250 ± 2,5

Les taux d'abattelements de ces paramètres sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 3: taux d'abattements

	DCO	Composés phénoliques	Conductivité	DBO	Chlorures
MS	94,43%	96,53%	99,5%	88%	96,77%
MK	91,62%	97,71%	99,6%	96%	98,8%
MM	91,72%	97,53%	99,6%	96%	98,97%

La faible quantité de matière organique dans le distillat explique l'abattement important de la DCO, DBO et Composés phénoliques. La concentration en NaCl dans le distillat est très faible ce qui explique l'abattement des chlorures et la conductivité. Les autres paramètres (matière minérale, matière en suspension, matière sèche, matière volatile et les sucres totaux) présentent des valeurs quasi nulles. De ce fait, la distillation de la

margine peut être une technique pour traiter cet effluent grâce à l'abattement très important obtenu pour tous les paramètres. Les spectres d'absorption UV-visible de la margine et son distillat entre 200 et 800 nm sont donnés sur la figure 1. On remarque que l'absorption du distillat est très faible par rapport à celle de la margine brute. Ceci est dû à la diminution de taux de la matière organique dans le distillat.

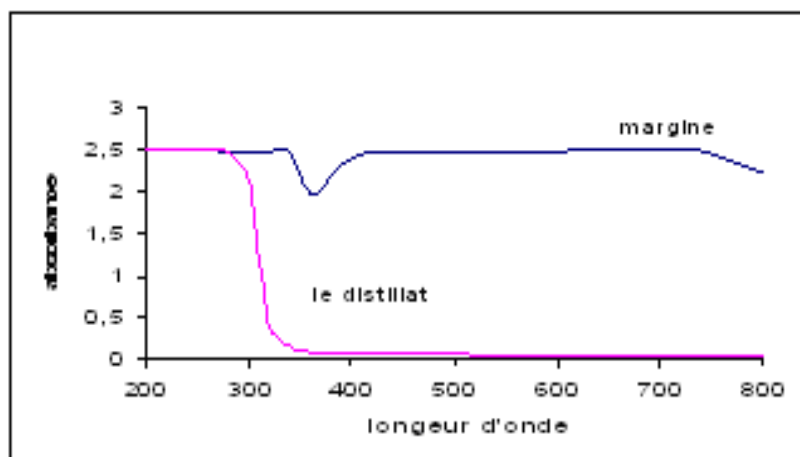


Fig. 1 : Spectre UV-visible de la margine et son distillat (DS)

Cependant, le problème majeur de distillat obtenu est son acidité élevée, c'est pour quoi on propose dans ce qui suit l'étude de sa neutralisation par la chaux. Neutralisation de distillat par la chaux : A un échantillon de margine brute,

on ajoute de la chaux. L'augmentation de la concentration de la chaux entraîne une augmentation continue du pH jusqu'à une dose de 10,5g/L de chaux où le pH se stabilise autour de 11 comme le montre la figure 2.

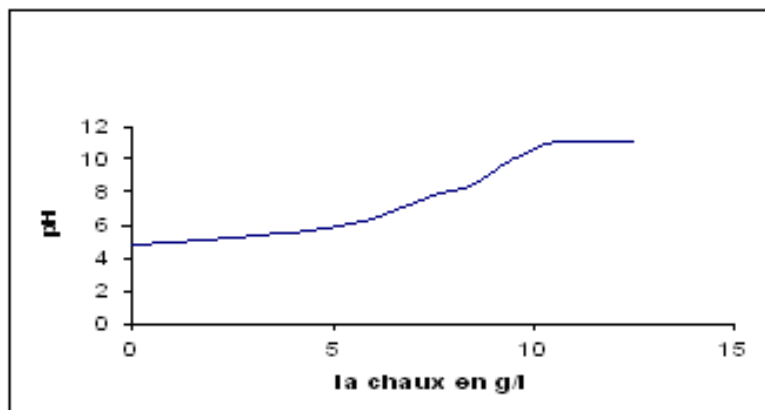


Fig. 2 : Évolution de pH la margine brute en fonction de la concentration de chaux ajoutée.

Par contre, l'addition de la chaux a un échantillon de distillat de margine provoque une augmentation rapide du pH. Ce pH se stabilise à 11 après addition de seulement 1,5g/l de chaux (figure 3). L'effet de pH sur la teneur en

composés phénoliques et la DCO du distillat ont été étudiés. Les résultats obtenus sont sur le tableau 4.

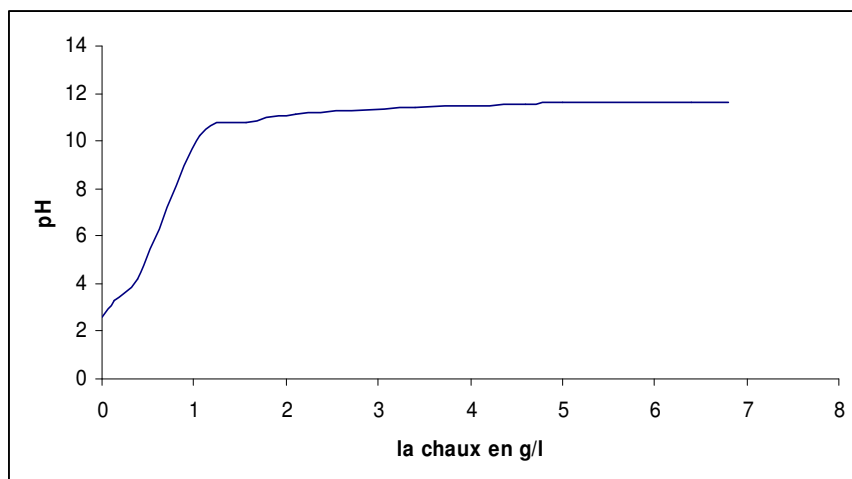


Fig. 3 : Évolution de pH de distillat de la margine (S) en fonction de la concentration de chaux ajoutée.

Tableau 4 : DCO et composés phénoliques en fonction du pH du distillat de la margine(S)

pH	DCO (g/l)	Les composés phénoliques (g/l)
2,59	19,33± 0,03	0,071± 0,001
3,25	17,13± 0,02	0,062± 0,001
5,13	15,01± 0,03	0,054± 0,002
6,37	14,32± 0,03	0,041± 0,002
7,47	10,02± 0,03	0,021± 0,001
8,32	11,07± 0,02	0,035± 0,001
10,15	13,81± 0,03	0,037± 0,001

L'analyse globale des résultats obtenus montre que les meilleurs abattements de DCO et des composés phénoliques (48%, 70% respectivement) sont obtenus à pH 7,47. Cette élimination se fait par une précipitation en présence du Ca (OH)₂ qui emprisonne et adsorbe la matière dissoute sur les floccs. L'étude réalisée par AKTAS (2001) a montré que l'application de la chaux à 20 g/L permet d'éliminer 28 % des phénols volatiles responsables de la toxicité des margines et de la forte concentration de la DCO. Les phénols qui ont deux

fonctions OH en position ortho (catéchine) sont éliminés totalement, les phénols qui ont une fonction OH et une fonction carboxylique (acide vanilique, acide syringique) sont éliminés partiellement. Par contre, les phénols qui ont soit une fonction OH soit une fonction carboxylique (tyrosol, acide veratrique) ne sont pas affectés par la chaux. Ces résultats sont comparable à celle trouvé par Mounia A *et al* 2008, une élimination de la DCO et les polyphénols qui optimale, elle est de l'ordre de 43 % et 75 % respectivement.

CONCLUSION

À l'issue de ce travail relatif à la caractérisation et au traitement de margines des huileries de trois régions (Settat, Marrakech et Elkalaa Sraghna) nous pouvons retenir qu'il s'agit d'effluents à pH acide (4,8),

représentant une teneur élevée en matière organique (340 g d'O₂/L), en matière en suspension et en polyphénols. Ces teneurs dépassent largement les teneurs en éléments chimiques des rejets des eaux usées

domestiques ou urbaines de la région de la Chaouia – Ouardigha (Maroc) Boutayeb M et al 2012. L'analyse de la fraction minérale des margines a montré une dominance des chlorures de sodium, et cela, à cause de l'utilisation excessive du sel commercial. Les résultats obtenus, montrent que la distillation peut être une technique efficace de traitement des eaux résiduaires des huileries. Le meilleur abattement de la matière organique, exprimée en DCO et en particulier les composés

phénoliques ($92 \pm 3\%$, $95 \pm 3\%$ respectivement), montre l'intérêt de la distillation en tant que technique de traitement de la margine. Le taux d'humidité élevé de la margine ($87 \pm 1\%$), rend la distillation encore plus efficace. Le problème de l'acidité élevée du distillat peut être résolu par sa neutralisation par la chaux. Le distillat après sa neutralisation par la chaux peut être réutilisé dans le domaine d'irrigation.

RÉFÉRENCES

- Mounia A, Naaila O, Abdelghani Y et Laila M « Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. » Journal of Water Science, vol. 21, n° 1, 2008, p. 53-67.
- Afnor (1983). Recueil de normes françaises : eau, méthodes d'essai, 2e Édition, Paris, France, 621 p.
- Rodier J. (1984) l'analyse de l'eau eaux naturelles, eaux de mer, 7ème édition DUNOD, RORDAS Paris, France 1365 p.
- Aissam H. 'Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase 36p.
- Aktas E.S., Imer S., Ersoy L. (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. Wat. Res., 35, 2336-2340.
- Afnor, 1996.
- Conseil Oléicole International (2001). Le marché international de l'huile d'olive. Olivae 85, 22-25.
- Macheix J.J., Fleuret A., Billo J.A. - *Fruit phenolics*. Boca Raton Florida: CRC Press Inc., 1990, 378 p.
- APHA (1992). American Public Health Association 1992. Methods for analysis of waste and wastewater. 18e édition, APHA, Washington, DC, USA.
- Afnor T90-103; Essais des eaux Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO)
- Afnor T90-014 Essais des eaux – Dosage des ions chlorures par la méthode de Mohr (1952) – 2 pages
- ONAS Office National d'assainissement, Gestion des eaux usées industrielles en Tunisie. Cadastre des rejets hydriques industrielles, ONAS, Tunis, novembre 1997
- Ranalli A. (1991a). 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.
- Vitolo S., Petarca L., Bresc B. I (1999). Treatment of olive oil industry wastes, Bioresour. Technol., 67, 129-137.
- Hamdi M. (1993a) Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment: A Review. Bioprocess Engineering, 8, 209-214.
- Ranalli A. (1991a) the effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. Olivae, 37, 30-39.
- Dubois M., Gilles K., Hamilton J., Rebers P., Smith F. (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal. Chem., 28, 350-356.
- Boutayeb M Bouzidi A & Fekhaoui M 2012 Etude de la qualité physico-chimique des eaux usées brutes de cinq villes de la région de la Chaouia – Ouardigha (Maroc) Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la Vie, 2012, n° 34 (2), p. 145-150