



## **TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE DES MARGINES ET IDENTIFICATION DES COMPOSES AVANT ET APRES TRAITEMENT PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE**

***SBAI G., LOUKLI M.***

Laboratoire des Procédés, Energies renouvelables et Environnement  
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah - Ecole Supérieure de Technologie  
Route d'Imouzzer B.P. 2427 Fès C.P. 30000 - Maroc

Ghita10\_20@hotmail.fr

### **RESUME**

Les margines sont identifiées comme un sous-produit de l'industrie de l'huile d'olive, dont le rejet sans aucun traitement préalable nuit à l'environnement et pose de sérieux problèmes. Ces margines sont riches en matières organiques, et en particulier en polyphénols qui rend ces effluents très toxiques.

Dans ce travail nous avons fait un traitement des margines par voie électrochimique. Le but de cette étude consiste à faire des analyses physicochimiques des échantillons bruts et traités et l'identification des composés présents dans les margines avant et après traitement par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse. Ces analyses ont montré que ces effluents étaient caractérisés par un pH très acide (5,02) et sont très chargés en matières organiques, en demande chimique en oxygène (DCO) (32,71 g d'O<sub>2</sub>/l), un oxygène dissout de l'ordre de 0,5 mg/l, et en polyphénols (1,22 g/l).

**Mots-clés :** Margines, traitement électrochimique, chromatographie en phase gazeuse, spectroscopie de masse.

## ABSTRACT

Olive waste waters is identified as a by-product of the industry of the olive oil. Its rejection without any preliminary treatment damages the environment and raises of severe problem. This olive waste waters is rich in organic matter, especially polyphenols which makes these effluents very toxic.

In this work we made a treatment of olive waste waters by electrochemical way. The purpose of this study consists in making physico-chemical analyses of raw and treated samples and the identification of compounds present in olive waste waters before and after treatment by gas-phase chromatography coupled with mass spectroscopy. These analyzes showed that these effluents were characterized by a highly acidic pH (5.02) and are loaded with organic materials, chemical oxygen demand (COD) (32.71 g O<sub>2</sub> / l), a dissolved oxygen commandment of 0.5 mg / l and polyphenols (1.22 g / l).

**Keywords:** Olive waste waters, electrochemical treatment, olive waste waters, gas-phase chromatography, spectroscopy of mass.

## INTRODUCTION

La production d'huile d'olive se concentre principalement dans les pays du pourtour méditerranéen : Espagne, Italie, Grèce, Turquie, Syrie, Tunisie et Maroc. La production de ces pays représente 94 % de la production mondiale. En 2001, la production mondiale atteignait les 2,5 millions de tonnes (COI, 2001).

Les effluents liquides des huileries d'olive ont une couleur brune à brun rougeâtre, d'aspect trouble (Mebirouk, 2002; Sansoucy, 1984). Ces effluents ont une forte charge saline et sont très acides, riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables (Ait Baddi et al., 2003; Samsunlu et al., 1998)

Ces eaux sont caractérisées par un pH de 4,5 à 5,5 et une conductivité de l'ordre de 10 mS/cm, dûs surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium. La demande chimique en oxygène (DCO) peut varier de 30 à 220 g/L. La composition chimique des margines est assez variable (83-88 % d'eau, 10,5-15 % de matière organique, 1,5-2% de matières minérales, 1,25-2,4% de matières azotées totales, 0,03-1% de matières grasses, 1,0-1,5% de polyphénols) (CSSBA, 2003). Elle dépend de nombreux facteurs, en particulier du mode d'extraction de l'huile, mais aussi de la période de production.

Le traitement des effluents liquides des huileries d'olive est l'un des plus importants problèmes environnementaux des pays méditerranéens. Pour réduire leurs effets négatifs, plusieurs procédés d'épuration sont mis en œuvre.

Parmi tous les procédés, testés pour la valorisation et le traitement des margines, très peu sont appliqués à l'échelle industrielle. Les traitements biologiques

classiques aérobie ou anaérobie s'avèrent très difficiles en raison des teneurs élevées des margines en matières en suspension et en substances organiques comme les polyphénols, les sucres, les acides organiques et les tannins. Concernant les traitements thermiques, seuls quelques procédés utilisant les grignons comme source d'énergie ont été appliqués à l'échelle industrielle. Par contre, plusieurs technologies physico-chimiques connues ont déjà fait leurs preuves dans le domaine du traitement de ces effluents. Parmi celles-ci, figure la technique d'électrolyse qui consiste à oxyder la matière organique.

La présente étude vise à évaluer l'efficacité et la réussite de cette technique pour le traitement des margines par comparaison des différents paramètres, tels que le pH, conductivité, turbidité, taux de polyphénols, DCO...etc. avant et après le traitement. Pour atteindre ces objectifs, une démarche expérimentale a été suivie, et achevée par une analyse et une discussion des résultats.

## **MATERIELS ET METHODES**

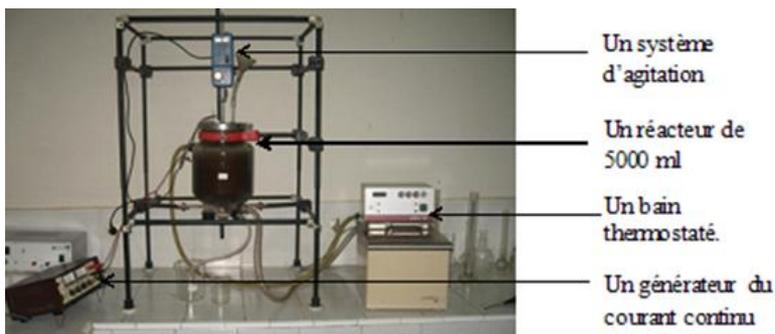
### **Rejet industriel étudié**

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.

### **Techniques expérimentales**

Le procédé électrochimique repose sur le phénomène d'électrolyse qui 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 et qui se dégrade 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 électrochimique de l'effluent

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

- d'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 plexiglas et le soutirage des produits se fait par le bas.
- d'électrodes dont La cathode est constituée de feutre en titane patinée et une grille de même matériaux constitue l'anode, ces dernières sont placés verticalement au centre du réacteur, et entre lesquelles circule l'effluent à traiter.
- d'un agitateur : Les solutions à traiter sont homogénéisées par un agitateur type (BIOBLOCK SCIENTIFIC) tournant à une vitesse de 300 tr.min<sup>-1</sup>. 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.
- d'un générateur électrique : c'est un générateur de courant continue de type (EA-7015-050). Il alimente la cellule électrochimique en donnant une intensité et une tension maximale de 5A et 15V respectivement.
- d'un 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.

Le coût électrique (c'est à dire, l'énergie électrique appliquée entre les deux électrodes et exprimée en kWh/l) est calculé en mesurant la différence de potentiel (d.d.p) entre l'anode et la cathode et en utilisant la relation suivante:

$$E \text{ ( KWh/h)} = I .U.t/ V \quad (1)$$

Où, U est la tension aux bornes des électrodes (V), I est l'intensité (A), t est le temps (h) et V est le volume (l).

## **Analyses physico-chimiques**

Sur l'ensemble des échantillons traités, douze paramètres ont été mesurés. Cinq 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 mètre Type HACH–Modèle Sension 7, l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre 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) à l'aide d'un spectrophotomètre U.V./Visible. La DCO est déterminée par l'oxydation en milieu acide par l'excès de dichromate de potassium à la température de 148°C des matières oxydables dans les conditions de l'essai en présence de sulfate d'argent comme catalyseur et de sulfate de mercure. La détermination de la concentration initiale des polyphénols totaux a été réalisée avec la procédure officielle par spectrophotométrie (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 grammes d'acide gallique par litre. Le suivi des polyphénols totaux, au cours du traitement, a été réalisé par la mesure de l'absorbance à 278 nm (Jaouania et al., 2003; 2005).

Le reste de ces paramètres ont été évalués avant et après traitement : la matière en suspension (sur une membrane de 0,45 µm) (Abouzaid, 1984), l'oxygène dissous par un Oxymètre Type HQ Modèle 40 d multi, l'alcalinité et les chlorures ont été déterminés selon les méthodes standards pour examen des eaux et eaux usées (APHA, 1992), le dosage des éléments-traces (Fe, Al,..) a été effectué à l'aide de la spectrométrie d'Emission couplée à un plasma induit (ICP-AES) au laboratoire de la Citée d'Innovation de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès.

## **Extraction liquide -liquide des polyphénols totaux**

La technique d'extraction des composés phénoliques de Macheix et al. (1990) a été utilisée, à 20 ml des margines préalablement acidifiés par l'acide métaphosphorique (20 %) pour empêcher l'oxydation des composés phénoliques, 20 ml de sulfate d'ammonium à 40 % ont été ajoutés pour augmenter la force ionique du milieu. L'échantillon subit ensuite une délipidation par trois fois 20 ml d'hexane. L'extraction des polyphénols est réalisée ensuite par trois fois 4,4 ml d'acétate d'éthyl.

Les fractions phénoliques des margines ont été identifiées par chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse CPG/ SM qui est effectuée au laboratoire de la Citée d'Innovation de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès.

## RESULTATS 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 pour les dosages physicochimiques et le traitement, puis ont été 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 valeur faible de pH est due à la richesse des margines en acides organiques (acides phénoliques, acide gras, etc...). Cette faible valeur 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 32,71g/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 brutes et filtrés

Paramètres	Margine brute	Margine filtrée
pH	5,02	4,20
Matière sèche (g/l)	26,67	-
Conductivité (ms/cm)	7,89	5,86
Teneur en eau %	15	17
O <sub>2</sub> dissout (mg/l)	0,50	0,89
Polyphénols (g/l)	1,22	0,89
Alcalinite (meq/l)	63	61
Turbidité (NTU)	436	332
DCO (g O <sub>2</sub> /l)	32,71	31,02
Ammonium (mg/l)	118	-
Chlorure (mg/l)	163	-
Fer (mg/l)	-	12,74
Zinc (mg/l)	-	4,68
Potassium (g/l)	-	2,15
Calcium (g/l)	-	0,72
Sodium (g/l)	-	0,42

La comparaison entre les caractéristiques des margines brutes et celles filtrées, montre que la concentration des matières sèches totales a diminué (Tableau 1). Ceci serait dû à l'adsorption des grosses molécules sur les particules. Les autres caractéristiques restent pratiquement similaires, avec un faible abattement dans le cas de la DCO.

### Évolution de pH et Conductivité en fonction de temps

La figure 2 montre qu'après 3 heures de traitement, le pH décroît d'un coup puis continue à diminuer progressivement au cours du traitement pour atteindre une valeur de l'ordre de 5 après 7 heures de traitement. D'autre part, il y a une diminution de conductivité après 4 heures de traitement pour se stabiliser aux alentours de 3 mS/cm.

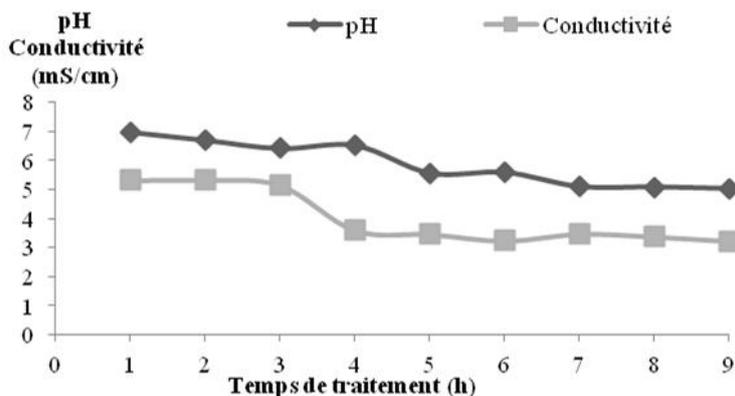
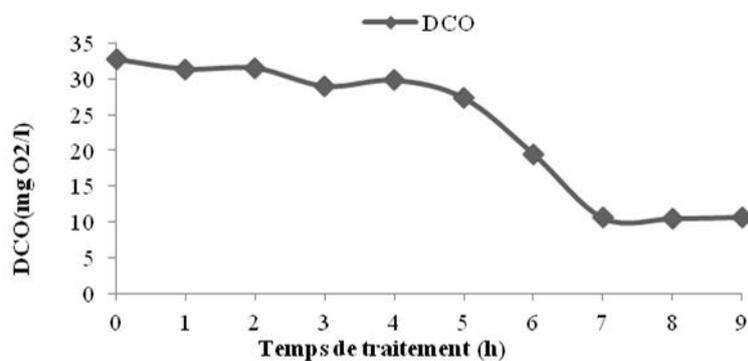


Figure 2 : Evolution de pH et Conductivité en fonction du temps

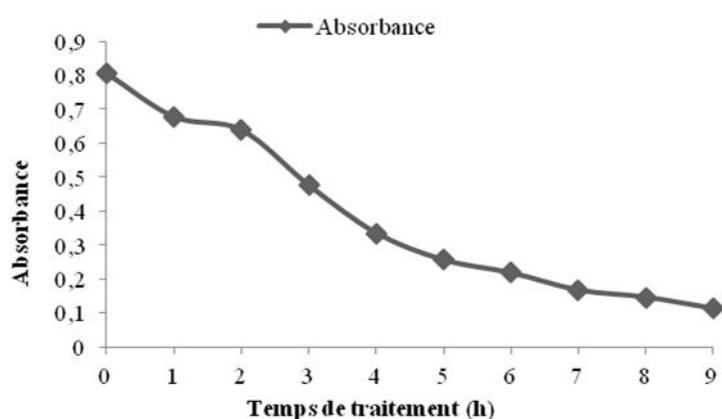
### Effet du traitement sur la réduction de la coloration et de DCO

L'évolution de la concentration résiduelle de DCO en fonction du temps est utile à la justification de l'efficacité du traitement électrochimique, ainsi que pour l'évaluation de la consommation énergétique nécessaire pour le traitement (Figure 3). Pour faire cette cinétique, nous avons traité un volume de margines de 5 litres dilué 25 fois avec de l'eau distillée. La densité de courant appliquée est de 4,5 A correspondant à un potentiel de 15 V. L'évolution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) résiduelle en fonction du temps montre un abattement de plus de 68 % de la DCO après seulement 7 heures de traitement suivies d'une concentration quasi stable de 11 gO<sub>2</sub>/l de DCO obtenue après 9 heures de traitement. Le temps optimum de traitement est 7 heures.

L'absorbance permet d'estimer la coloration des effluents de façon indirecte. Nous avons procédé au balayage des échantillons bruts afin de trouver la longueur d'onde la plus représentative de l'absorbance de l'effluent, Cette longueur d'onde correspondant à un maximum assez plat de l'absorbance est de 395 nm. La Figure 4 montre l'évolution de l'absorbance de l'effluent au cours du traitement; nous constatons une diminution de l'absorbance au cours du traitement pour atteindre une valeur de 0,1 après 9 heures de traitement.



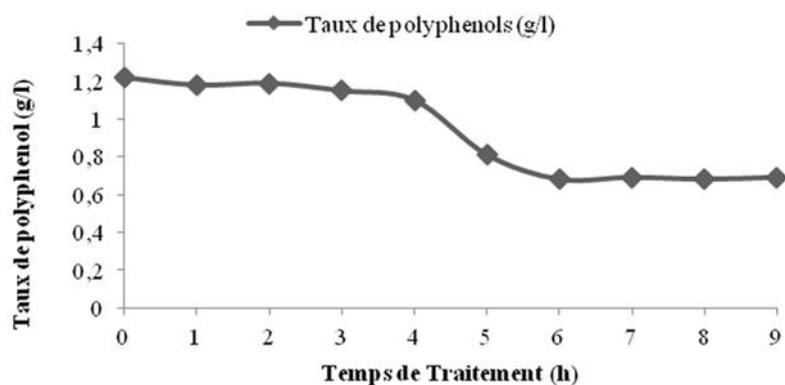
**Figure 3 :** Variation de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours du traitement



**Figure 4 :** Évolution de l'absorbance U.V. maximale de la coloration à 395 nm en fonction du temps de traitement

#### **Abattement de taux des polyphénols au cours de traitement et détection des composés phénoliques par CPG/SM**

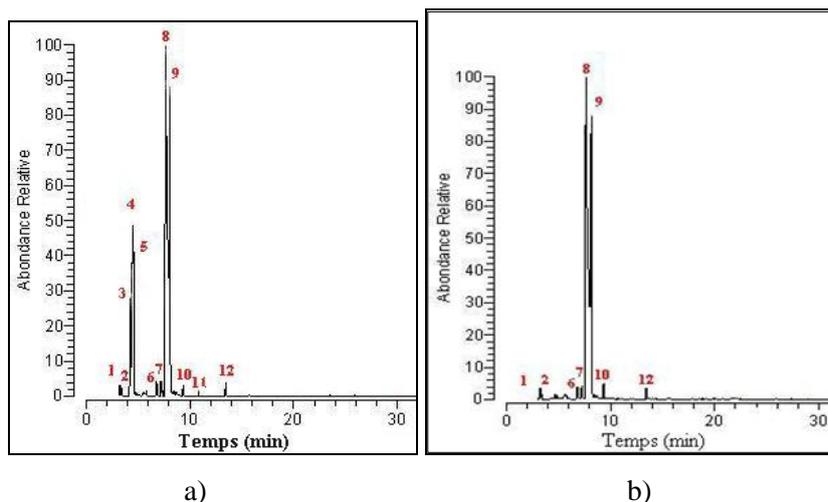
L'analyse du taux des polyphénols dans les margines au cours du traitement (Figure 5) montre un abattement significatif après 6 heures pour atteindre une valeur de 0,64 g/l.



**Figure 5 :** Abattement du taux des polyphénols en fonction du temps de traitement

La comparaison des chromatogrammes des extraits phénoliques des margines brutes et traitées (Figure 6) montre :

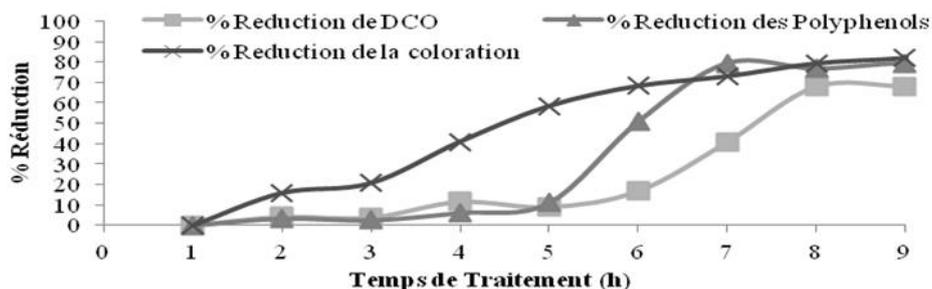
- La disparition de 4 composés
  - 1,1-diméthoxylpropan-2-one au Tr = 4,21 min
  - triéthoxyméthane au Tr = 4,57 min
  - 1-Hydroxypropan-2-one au Tr = 4,82 min
  - 1-éthoxybutane au Tr = 10,79 min
- Une stabilité face à l'oxydation avec une légère diminution en intensité des pics.
  - pentaoxacyclohexadécane au Tr=7,6min et l'acide 3-(4-(2-methoxy) phenyl) acrylique au Tr=8,05 min.



**Figure 6 :** Les chromatogrammes des extraits phénoliques purifiés des margines brutes (a) et des margines traitées (b) par voie électrochimique

### Réduction des polyphénols, de la DCO et de la coloration

La Figure 7 représente les pourcentages d'élimination de la DCO, de la diminution de la coloration et de l'absorbance. Cette dernière montre que le pourcentage de décoloration atteint presque 70% après juste 6 heures de traitement, et se stabilise après 8 heures de traitement alors que celui de la réduction des polyphénols dépasse les 80%, après la dite durée de traitement et qui devient presque stable. La valeur maximale de ce pourcentage est enregistrée pour un temps d'électrolyse de 7 heures. En ce qui concerne le pourcentage d'élimination de la DCO, il se stabilise après 7 heures de traitement électrochimique, et atteint 68% ; cela représente une bonne élimination de la DCO, d'où la fiabilité du procédé de traitement pour l'élimination des molécules non biodégradables ainsi que la décoloration totale.



**Figure 7 :** Réduction des polyphénols, de la DCO et de la coloration en fonction du temps de traitement

**Tableau 2:** Caractéristiques des effluents utilisés avant et après traitement

Paramètres	Margine brute	Margine traite
Matière sèche (g/l)	26,67	0
Teneur en eau %	15	77
O <sub>2</sub> dissout (mg/l)	0,50	5,66
Polyphenols (g/l)	1,22	0,64
Alcalinite (meq/l)	63	35
Turbidité (NTU)	436	89
DCO (g O <sub>2</sub> /l)	32,71	11
Ammonium (mg/l)	118	31
Chlorure (mg/l)	163	28
Fer (mg/l)	12,74	3,36
Zinc (mg/l)	4,68	1,27

**L'énergie consommée (kWh/l)**

Nous avons réalisé une étude de l'estimation de la quantité d'énergie consommée pour traiter un effluent des margines de volume de 5 l.

Le tableau 3 donne les conditions expérimentales de l'expérience réalisée lors de notre étude. La charge théorique à circuler est obtenue à l'aide de la Loi de Faraday, on constate d'après les résultats obtenus que la quantité d'électricité (KWh/l) est de l'ordre de 2,36 kWh/l pour obtenir une DCO final de 11 mg O<sub>2</sub>/l, sachant que nos margines présentaient une DCO de l'ordre de 32,71 mg O<sub>2</sub>/l, c'est-à-dire un taux d'abattement de DCO de l'ordre de 68 %.

**Tableau 3 :** Les conditions opératoires de traitement

Conditions expérimentales	Valeurs	Energie consommée (KWh/l)
Dilution	25 fois	2,3625
Volume des margine (l)	0,2	
Intensité (A)	4,5	
Tension (V)	15	
Température(C)	30	
Vitesse d'agitation (tr/min)	300	

## **CONCLUSION**

À l'issue de ce travail relatif à la caractérisation et au traitement des margines d'huileries de la ville de Fès, nous pouvons retenir qu'il s'agit d'effluents à pH acide (5,2), représentant une teneur élevée en matière organique (32 g d'O<sub>2</sub>/l), en matière en suspension et en polyphénols. Ces teneurs dépassent largement les teneurs des éléments chimiques de rejet 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'électrolyse des margines à l'aide d'un réacteur électrochimique est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de la couleur (70 %), de la demande chimique en oxygène (68%), des polyphénols (70 %), de chlorure (82 %), de l'ammonium (74 %), du zinc (72 %), du fer (73%) et 79% de turbidité (Tableau 2), pour des margines diluées 25 fois et un temps d'électrolyse de 7 heures. Ce procédé a une bonne efficacité (diminution de la DCO), avec un coût électrique modéré seulement 2,36 KWh/l. Les effluents ainsi obtenus après traitement peuvent être directement déversés dans les cours d'eaux ou mélangés aux eaux urbaines pour être traités par les stations d'épuration sans risquer de perturber le fonctionnement de ces dernières.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- ABOUZAID N., DUCHESNE M. (1984). Direction contrôle qualité des eaux, ONEP.
- AIT BADDI G., HAFIDI M., GILARD V., REVEL J.C. (2003). Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes, elemental and spectroscopic analyses (FTIR and 13C NMR), *Agronomy*, 23, 1-6.
- APHA (1992). American public health association standard methods for analysis of water and wastewater, APHAPub., Washington, DC.
- 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, 2<sup>ème</sup> conférence internationale, Switzerland Environmental Solutions For Emerging Countries (SESEC).
- DI GIOVACCHINO L., A. MASCOLO, L. SEGUETTI (1988). Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive. *Riv. Ital., Sostanze Grasse*, 71-587.
- JAOUANI A., GUILLÉN F., PENNINCKX M.J., MARTÍNEZ A.T., MARTÍNEZ M.J. (2005). Role of *Pycnoporus coccineus* laccase in the

- degradation of aromatic compounds in olive oil mill wastewater, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol.36, Issue 4, 478-486
- JAOUANI A., SAYADI S., VANTHOURNHOUT M., PENNINCKX M. (2003). Potent fungi for decolourization of olive oil mill wastewater, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol.33, Issue 6, 802-809.
- KHOUFI S., ALOUI F., SAYADI S. (2000). Anaerobic digestion of olive mill waste water after Ca(OH)<sub>2</sub>pretreatment and reuseadapted, *Proc. Internat. Conf. on waste water treatment and reuse adapted to Mediterraneanarea (WATRAMA)*, 85-89.
- MACHEIX J.J., FLEURIET A., BILLO J.A. (1990). *Fruit phenolics*. Boca Raton Florida, CRC Press Inc., 378 p
- MEBIROUK M. (2002). Rejets des huileries, développement d'un procédé intégré pour la biodégradation des polyphénols dans la margine, *CMPP News*, 11.
- SAMSUNLU A., TÜNAY O., ALP K. (1998). Characteristic and treatment of olive oil waste water, *Proceedings of the Sixth Control of Industrial Pollution Symposium*, 3-5 June, Istanbul, ITU, 93-99.
- SANSOUCY R. (1984). *Utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin méditerranéen*, FAO, Rome.
- SAYADI S., ELLOUZ R. (1995). Roles of lignin peroxidase and manganese peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of olive mill wastewaters, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol.61, Issue 3, 1098-1103.
- SLINKARD K., SINGLETON V.L. (1977). Total phenol analyses: automation and comparison with manual methods, *Am. J. Enol. Vitic.*, Vol.28, Issue 1, 49-55.