

Traitement des eaux usées par la technique de coprécipitation

Yahiaoui Nouara^{1*} et Moussaoui Ramdane¹

¹ Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique. Faculté des Sciences, département de chimie. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie.

* nouara.yahiaoui@gmail.com

Résumé— Cette présente étude a été entreprise en vue de réduire la charge polluante des eaux usées issues de l'industrie oléicole (marges d'olive) par un procédé simple, moins coûteux et facile à mettre en œuvre: c'est la coprécipitation de leurs matières organiques par les carbonates de calcium. Les résultats obtenus sont très intéressants. Le meilleur rendement d'élimination obtenu est de 78 % à pH= 12.

Mots clés— marges, coprécipitation, carbonates de calcium.

I. INTRODUCTION

L'Algérie est confronté à la problématique générée par le déversement des effluents liquides des huileries d'olive dans la nature. L'effet très nocif de ces rejets liquides dérive en grande partie de leur contenu en composés phénoliques très difficilement biodégradables. En effet, le déversement de ces derniers dans les égouts d'assainissement ou leur épandage direct sur le sol sans aucun traitement inhibe la croissance des microorganismes.

Face à cette problématique de pollution de l'environnement engendrée par le rejet de ces marges, de nombreuses études ont été menées avec le souci de trouver des solutions permettant le traitement des marges par des voies physiques, chimiques et biologiques [1].

De notre part, nous avons opté pour une étude qui consiste en la rétention de leurs composés phénoliques par un matériau disponible et peu coûteux, c'est le carbonate de calcium. Dans cette étude, nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de certains paramètres sur le phénomène de coprécipitation à savoir: le pH, la concentration initiale des marges en composés

phénoliques, la masse des carbonates utilisés et l'effet de l'ion commun Ca⁺².

II. MATERIEL ET METHODES

A. Provenance des marges et les carbonates étudiées

Les marges utilisées au cours de cette étude proviennent de la trituration des olives de variété Chemlal récoltées au cours de la saison oléicole 2010 / 2011. Ces eaux de végétation ont été obtenues auprès d'une huilerie d'olive traditionnelle située dans la région de Timizart (50 km environ à l'est de Tizi-Ouzou), selon un système discontinu d'extraction par presse.

Le carbonate de calcium (CaCO₃) étudié est une poudre blanche inodore, d'une masse moléculaire 100,09 g/mol et d'une pureté de 99,7%. Il est issu du commerce.

B. Préparation et caractérisation des marges

Les marges ayant fait l'objet de notre travail ont subi les opérations de prétraitements suivantes, afin d'éliminer les matières en suspensions et la matière grasse:

- Délipidation par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter.
- Centrifugation à 2500 tours/mn pendant 10 mn.
- Filtration sous vide à l'aide d'une pompe à vide.
- Filtration sous pression atmosphérique à l'aide du papier filtre.

Ces marges ont été caractérisées par la détermination de leurs pH, teneur en composés phénoliques et la demande chimique en oxygène (DCO).

C. Protocole expérimental de coprécipitation

Le volume des marges utilisé au cours de chaque expérience est constant et est de 50 ml. La température de travail est celle ambiante (20 ± 2 °C). L'étude de l'effet de chaque paramètre sur l'élimination des composés phénoliques et l'abattement de la demande chimique en

oxygène des margines par coprécipitation est réalisée dans des béciers de capacité 400 ml. Une masse donnée du substrat est ajoutée au 50 ml de margines diluées cinq fois, le tout est soumis à une agitation permanente. Au mélange obtenu, est ajoutée une solution d'acide sulfurique concentrée jusqu'à dissolution totale du carbonate de calcium. Une fois le substrat est complètement dissout, nous avons procédé à sa reformation par ajout d'une solution sodique concentrée. Le mélange obtenu est filtré à travers un filtre en papier à pression atmosphérique. La teneur résiduelle en composés phénoliques et la demande chimique en oxygène du filtrat sont respectivement déterminées par la méthode de Gutfinger [2] et la méthode de dichromates de potassium.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Caractéristiques des margines étudiées

Les margines ayant fait l'objet de notre étude ont une acidité élevée (pH = 4,6), celles-ci peuvent présenter des effets négatifs sur la flore. Cette acidité peut s'expliquer par la présence des acides organiques tels que : les acides phénoliques, les acides gras, ... Ajoutons à cela, le fait que l'acidité augmente avec la durée de stockage. Durant la période de stockage, des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques [3]. Ces réactions se manifestent par un changement de la coloration initiale des margines vers un noir très sombre [4].

Ces rejets sont aussi caractérisés par la prédominance des substances toxiques dont notamment les composés phénoliques (1.2 g.l⁻¹) qui leur confèrent un pouvoir antimicrobien [1], [5]. Ces antioxydants pourraient limiter toute biodégradation naturelle, et par conséquent pourraient entraîner une perturbation plus ou moins profonde de tout l'écosystème.

La teneur en matières organiques exprimée en DCO (demande chimique en oxygène) est de 13 g d'O₂.l⁻¹. Cette dernière est très élevée par rapport à celle enregistrée dans le cas d'autres types de rejets. En effet, la DCO ne dépasse pas 4,02 g d'O₂.l⁻¹ dans les effluents d'abattoir qui sont considérés comme les principaux rejets à caractère organique dominant [6].

B. Etude de l'effet du pH sur la coprécipitation

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption des composés phénoliques est effectuée en maintenant constants à chaque fois la masse du CaCO₃ et le volume des margines (50 ml). Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 1.

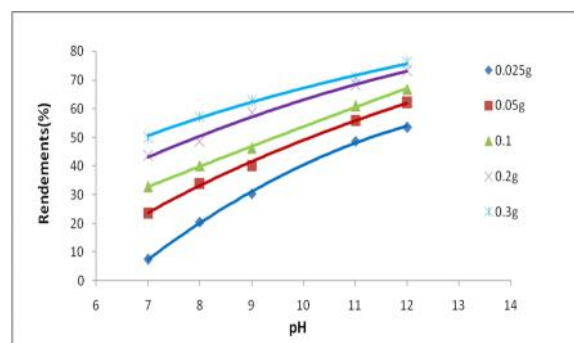


Figure 1. Influence du pH et la masse des carbonates sur la coprécipitation des composés phénoliques des margines d'olive étudiées.

Les résultats donnés dans la figure 1, montrent que selon cette méthode, le taux d'élimination des composés phénoliques augmente avec le pH et la masse du CaCO₃. A pH égal 12 et pour une masse du CaCO₃ égale à 0,3 g, nous obtenons un taux d'enlèvement maximal (78 %).

C. Effet de la concentration des margines en composés phénoliques

L'étude de l'effet de la concentration des margines sur l'adsorption a été réalisée en maintenant constant les paramètres suivants : masse de CaCO₃ = 1g et le volume des margines = 50 ml. Ce travail est réalisé pour deux valeurs de pH 8 et 9. Les concentrations (g/l) des margines en composés phénoliques sont: 0,12 ; 0,17 ; 0,24 ; 0,4 et 1,2. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 2.

D'après les résultats de la figure 2, nous remarquons que le rendement de l'adsorption augmente avec la concentration en composés phénoliques des margines. A pH= 8, le rendement augmente de 25.8 % pour une concentration initiale en composés phénoliques des margines 0.12 g/l jusqu'à 36.4 % pour une concentration de 0.24 g/l et atteint un rendement maximal de 60 % pour une concentration en composés phénoliques 1.20 g/l qui correspond à la concentration des margines non diluées.

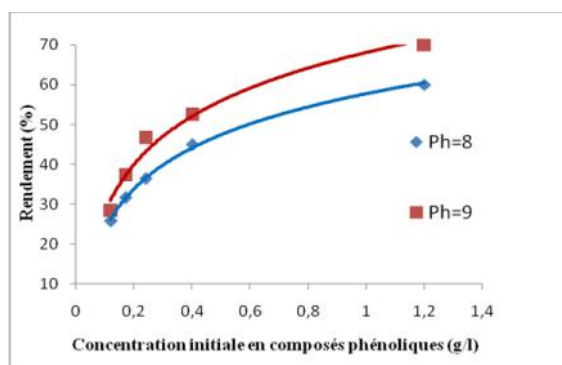


Figure 2. Influence de la concentration des margines en composés phénoliques sur la coprécipitation.

Les variations relatives du rendement de l'adsorption observées pour les concentrations en composés phénoliques des margines utilisées 0,12 g/l et 1,2 g/l pour les pH 7 et 8 sont respectivement 57,0 % et 59,5 %.

D. Effet de l'ion commun Ca^{+2}

Dans cette étude, la masse de $CaCO_3$ est fixée à 1 g, le volume des margines à 50 ml et l'ion commun utilisé est le Ca^{2+} . Pour étudier l'effet de cet ion commun sur l'adsorption, nous avons fait varier la masse du chlorure de calcium ($CaCl_2$) ajoutée au mélange réactionnel. L'étude est réalisée à deux pH : 7 et 8. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 3.

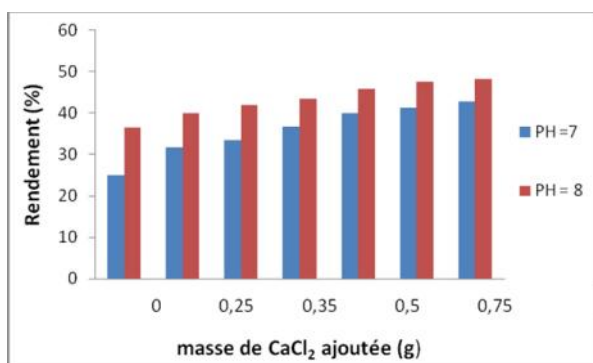


Figure 3. Influence de la masse de $CaCl_2$ ajoutée sur l'adsorption des composés phénoliques des margines.

D'après cette figure, nous remarquons que le rendement d'élimination des composés phénoliques augmente avec l'addition du chlorure de calcium jusqu'à l'obtention d'un palier, lequel est obtenu à partir de 0,75 g de $CaCl_2$. Aux valeurs du pH 7 et 8 et pour une masse de 1g de chlorure de calcium, les variations relatives du rendement de coprécipitation des composés phénoliques

par le carbonate de calcium remarquées sont respectivement 32% et 70 %. Ceci confirme les résultats obtenus auparavant, c'est-à-dire que la coprécipitation est favorisée à des pH basiques.

E. Effet de l'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) par coprécipitation

Pour confirmer l'élimination des composés phénoliques des margines par coprécipitation, nous avons déterminé la demande chimique en oxygène (DCO) des filtrats récupérés après réaction. Les résultats du taux de réduction de la DCO des margines en fonction du pH sont donnés dans la figure suivante :

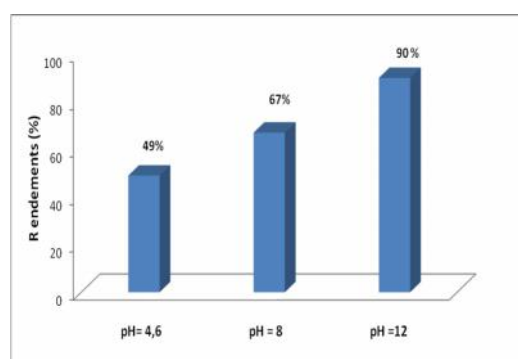


Figure 4. Rendement d'élimination de la DCO des margines par coprécipitation.

La figure 4 montre que le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène des margines d'olive augmente lorsque le pH croît. A pH = 12, l'abattement de la DCO est de 90 %, ceci pour une masse de 0,3g introduite dans un volume de margines de 50 ml. Une augmentation du taux d'abattement de la DCO de 41 % est observée lorsque le pH subit une variation de 7,4 (le pH évolue d'une valeur 4,6 à 12,0). Ces résultats sont en corrélation avec ceux obtenus précédemment dans le cas de l'élimination des composés phénoliques. Ceci montre l'efficacité des carbonates de calcium et du procédé utilisé dans la réduction de la DCO et la teneur en composés phénoliques des margines d'olive.

F. Analyse du carbonate de calcium par microscopie électronique à balayage

L'image du carbonate de calcium pur (a) et celle du précipité récupéré après coprécipitation à pH 12 (b) sont représentées dans la figure 5.

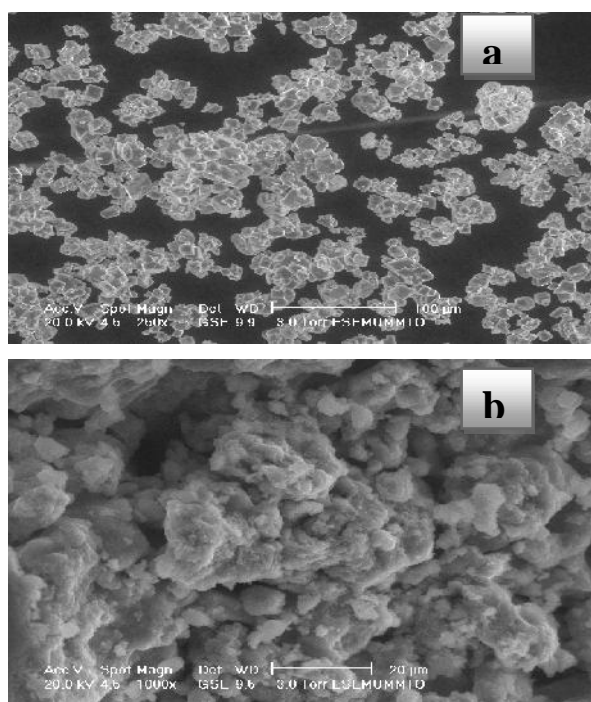


Figure 5. Images du CaCO_3 pur (a) et celle du précipité récupéré après coprécipitation à $\text{pH} = 12$ (b)

L'image (b) du carbonate de calcium récupérée après coprécipitation des composés phénoliques à $\text{pH} 12$ montre une nette différence de l'état de surface par rapport à l'image du CaCO_3 pur (a). La surface du carbonate récupéré après coprécipitation est très compacte, c'est-à-dire qu'elle ne présente pas de vides visibles. En effet, la différence entre ces images est due à la rétention des matières organiques des margines d'olives notamment les composés phénoliques par ce support.

IV. CONCLUSION

Avant de procéder à l'adsorption des composés phénoliques, les margines d'olive ayant fait l'objet de notre travail ont d'abord subi une filtration, suivie d'une délipidation et ensuite d'une dilution (cinq fois). Ces effluents acides ($\text{pH} = 4,6$) renferment des quantités substantielles de composés phénoliques (1,2 g/l).

Le traitement de ces margines par le procédé de coprécipitation par le matériau utilisé (CaCO_3) a montré des résultats très intéressants (le taux d'élimination de la matière organique exprimé en DCO est de 90 %). Le faible cout et la facilité de mettre en œuvre ce procédé peuvent permettre à ce dernier de présenter une alternative significative aux autres procédés de traitement.

REFERENCES

- [1] **Ranalli A. (1991b).** The effluent from olive mills: Proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation. *Olivae*, 38, 19-34.
- [2] **Gutfinger F. (1981).** Polyphenols in Olive Oils. *JAOCS*, 58:966 – 968.
- [3] **Hamdi M. (1991a).** Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. Thèse de doctorat de l'université de Provence. Marseille, France.
- [4] **Assas N, Ayed L, Marouani L et Hamdi M. (2002).** Decolorization of fresh and stored and stored-black olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *Pro. Biochem.* (sous press).
- [5] **Capasso R. (1997).** The chemistry, biotechnology and ecotoxicology of the polyphénols naturally occurring in vegetable wastes. *Curr. Top. Phytochem., Res. Trends*, 1, 145-156.
- [6] **Aissam H, Sendide K, Benlemlih M. (2001).** Etude et traitement biologique préliminaire de la pollution azotée et phosphorée contenue dans les effluents d'industries agro-alimentaires. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 26, 391-396.