



Optimisation des conditions de traitement des margines par un peroxydant $K_3Fe_xMn_yO_8$ [Optimization of treatment conditions of Olive Oil Mill Wastewater by superoxidant $K_3Fe_xMn_yO_8$]

Zahari A.¹, Tazi A.¹, *Azzi M.¹

¹ Electrochemistry and Chemistry of Environment team; Laboratory Interface, Materials and Environment; Faculty of sciences Ain Chock, BP 5388 Maârif, Casablanca, Morocco.

Received 10 Sept 2013, Revised 19 Nov 2013, Accepted 19 Nov 2013

* Correspondance : azzimed@yahoo.fr, Tel : 06 60 54 56 04

Abstract

The physicochemical characterization of Olive Oil Mill Wastewater (OOMW) from Meknes, Morocco, showed high organic matter, measured in terms of chemical oxygen demand to 320 g/L. It is also characterized by high rate of phenolic compounds with 8.75g/L. Treatment of OOMW by permanganoferrates of potassium, superoxidants of synthesis is a promising alternative. Optimization of treatment parameters has shown that for an attack time of 30 minutes, we were able to achieve nearly 100% reduction in COD, which showed the effectiveness of treatment and the oxidizing power of these compounds for different molar ratios especially of 3 and 4. That can be explained by the abundance of iron VI.

Keywords: permanganoferrates VI $K_3Fe_xMn_yO_8$, Olive Oil Mill Wastewater, polyphenols, Chemical Oxygen Demand

1. Introduction

Le Maroc occupe le 6ème rang mondial après l'Espagne, l'Italie, la Tunisie, La Turquie et la Grèce ; avec une production nationale de 75 000 tonnes d'huiles d'olive. La conséquence de cette importante production d'huile d'olive est le développement de l'industrie oléicole qui génère de grandes quantités de sous produits solides (grignons, feuilles et bois de taille) et liquides (margines) [1,2].

En effet, l'industrie d'extraction de l'huile d'olives pose de sérieux problèmes environnementaux en générant des quantités importantes de margine. Au Maroc, ces margines ne subissent aucun traitement et elles sont souvent déversées dans les égouts d'assainissement, stockées dans des bassins d'évaporation et/ ou épandus directement sur le sol sans contrôle [1]. Il en résulte un impact négatif sur l'environnement et la santé qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement d'odeurs nauséabondes. L'exemple de la situation d'Oued Sebou (Fès, Maroc) [1,3] est une illustration de ce fléau.

La toxicité des margines [4] est due essentiellement à la présence des acides gras libres à longue chaîne et de composés phénoliques à fortes concentrations (4 à 15g/L). La non biodégradabilité des margines est due aux effets phytotoxiques et antimicrobiens de ces produits, d'où l'intérêt d'un traitement réduisant leur pouvoir polluant.

Nous nous sommes intéressés alors au traitement physicochimique de ces effluents par les permanganoferrates de potassium synthétisés de formule chimique $K_3Fe_xMn_yO_8$ [5]. Nous avons d'abord effectué une étude de l'effet de ces peroxydants sur la margine à l'état brute, puis sur les polyphénols totaux extraits de cette dernière et enfin sur la margine précédemment étudiée sans polyphénols. En effet, le $K_3Fe_xMn_yO_8$ renferme de nombreuses propriétés [5-13]: coagulante-floculante, oxydante, désinfectante,... Il est doté d'un pouvoir oxydant exceptionnel comme le laisse supposer son important potentiel standard $E^\circ(FeO_4^{2-}/Fe^{3+}) = 2,2V$, ce qui lui confère un large domaine d'application [5-12].

2. Matériels et méthodes

2.1. Réactifs de traitement

Le traitement physicochimique effectué dans cette étude est basé sur l'utilisation des ferrates (VI), produits non disponibles dans le commerce et que nous avons synthétisé au sein de notre laboratoire.

Les ferrates (VI) stabilisés au manganèse $K_3Fe_xMn_yO_8$ ($1 \leq x/y \leq 4$) ont été préparés par voie sèche à température ambiante [13,14,15]. Nous avons adopté le même protocole de synthèse que celui de A. Tazi et al.[5,16] nécessitant d'abord l'élaboration d'un précurseur à base de Fer et de manganèse qui sera mélangé à de la potasse et ensuite oxydé par l'hypochlorite de calcium.

2.2. Extraction des polyphénols

On mélange volume à volume de la margine délipidée à de l'acétate d'éthyle. Les composés polyphénoliques ainsi que l'acétate d'éthyle sont récupérés après centrifugation de 10 minutes à une vitesse de 3200 tours/min; puis l'acétate d'éthyle est évaporé à 37°C. Les polyphénols sont alors récupérés dans le méthanol.

2.3. La spectroscopie UV-Visible

Elle est utilisée pour caractériser le ferrate formé et déterminer la concentration des polyphénols extraits en appliquant la loi de Beer-Lambert selon la relation :

$$A = \epsilon \ell C$$

Avec A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

ℓ : Largeur de la cuve $\ell=10\text{mm}=1\text{cm}$

C: concentration de la solution en polyphénols

Le spectrophotomètre utilisé est de type (Helios gamma et delta - UVG091610).

2.4. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène

Le DCO mètre utilisé est de type AL32 à lecteur photométrique type Bestell

2.5. Mesure de la conductivité

La conductivité a été mesurée par le conductimètre(K120- S/N 49469).

2.6. Mesure du pH

Le pHmètre Cyberscan Ion 510 (Euteuh instruments) nous a permis d'évaluer le pH des solutions étudiées.

3. Résultats et Discussions

3.1. Identification des permanganoferrates synthétisés

En solution aqueuse les composés $\text{K}_3\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_8$ donnent une coloration pourpre très intense caractéristique du Fer (VI) masquant celle du manganèse (VII).

La figure 1-c regroupe les spectres UV-visible enregistrés en milieu fortement basique (pH=14) pour les quatre rapports molaires $x/y=1, 2, 3$ et 4 à une concentration massique de 0.2g/L de produit brute.

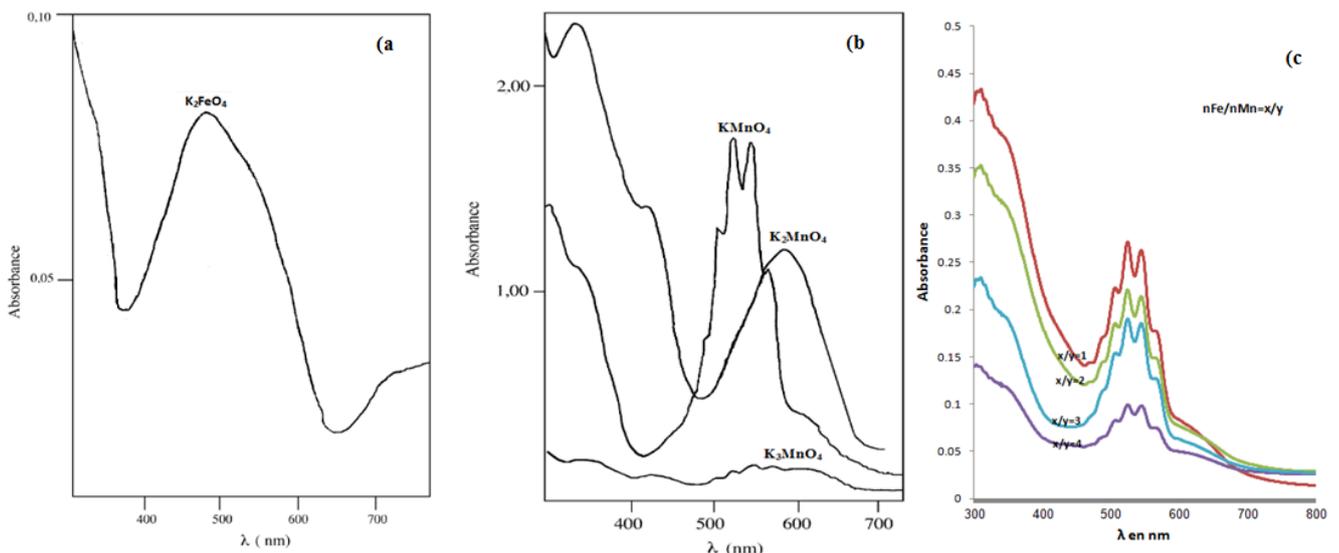


Figure 1: Comparaison des spectres UV-Visible de $\text{K}_3\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_8$ (c) ($1 \leq x/y \leq 4$) avec ceux de K_2FeO_4 , KMnO_4 , K_2MnO_4 et K_3MnO_4 (a,b).

On remarque que plus le taux de manganèse VII augmente dans la matrice, plus l'intensité du pic augmente. Les 4 échantillons absorbent à la même longueur d'onde $\lambda=537\text{nm}$; une valeur intermédiaire entre celle du Mn^{VII} ($\lambda=550\text{nm}$; figure 1-b) et celle du $\text{Fe}(\text{VI})$ ($\lambda=510\text{nm}$; figure 1-a) [17,18].

La spectroscopie UV-Visible nous a donc permis d'affirmer que le produit synthétisé contient du manganèse au degré d'oxydation (+VII) de configuration électronique ($3s^2 3p^6 3d^0$), permettant la stabilité électronique du $\text{Fe}(\text{VI}) 3d^2$ dont le degré d'oxydation a été confirmé par spectroscopie Mössbauer [5].

3.2 Caractérisation de La margine étudiée

Avant d'effectuer les tests de traitement, une caractérisation de cet effluent s'impose. La margine a été récupérée à partir d'une huilerie traditionnelle de la région de Meknès (Maroc) en octobre 2011. Les résultats obtenus à l'issue des analyses effectuées sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractérisation de la margine brute

Paramètres	Valeur
pH	4.95
Température (°C)	23
Conductivité (µs/cm)	53.2
DCO (g/L)	320
Phénols totaux (g/L)	8.75
Matière en suspension (g/L)	17.35
Matières sèches (g/L)	27.2
Matières volatiles (g/L)	421.4

Les margines sont connues par leur richesse en lipides, sucres, acides organiques et composés phénoliques^[19-21]. Le spectre UV-visible (figure2) de la margine à l'état brute; présente trois maximums d'absorption. Notre étude bibliographique [19-21], nous a permis d'identifier quelques composés phénoliques (tableau 2) absorbant dans les mêmes longueurs d'ondes que ceux observés dans la figure 2. Le pic d'absorption situé à 195 nm peut être attribué à un mélange de produits organiques autres que les polyphénols.

Tableau 2: Identification bibliographique des polyphénols présents dans la margine étudiée

Bandes d'absorption (nm)	Composés	Références
250-280	Flavones	[19]
245-270	Isoflavones	[19]
230-270	Anthocyanes	[19]
230-280	Hydroxytyrosol	[20]
232-285	Hydroxytyrosolacétate	[21]
270	Acide cinnanique	[21]
228	Isobutrine (chalcone)	[21]
230	Naringine (flavanone)	[21]

3.2. Effet du permanganoferrate $K_3Fe_xMn_yO_8$

3.2.1) Effet de $K_3Fe_xMn_yO_8$ sur la margine brute

Afin d'optimiser la quantité de ferrate nécessaire pour obtenir le maximum d'abattement de la DCO, nous avons procédé comme suit : le ferrate brute à différentes concentrations : 1, 1.5, 2, 2.5 et 3 g/L et pour différents rapports molaires $n(Fe) / n(Mn) = 1, 2, 3$ et 4 a été ajouté à de la margine brute diluée 10^4 fois (Figure 3). Le temps optimal d'attaque est estimé à 30 minutes. Les quantités optimales du ferrate pour le meilleur taux d'abattement de la DCO sont présentées dans le tableau 3.

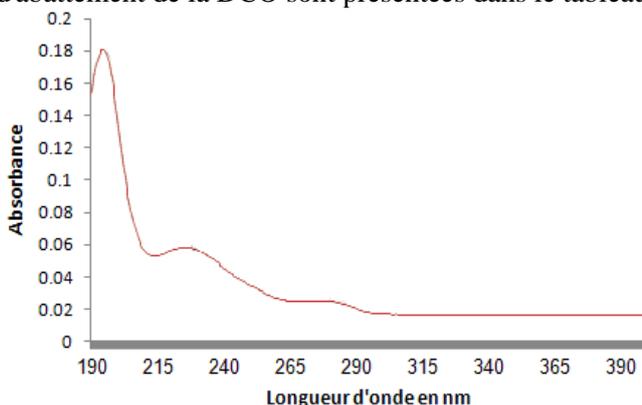


Figure 2: Spectre UV-Visible de la margine brute diluée 10^5 fois

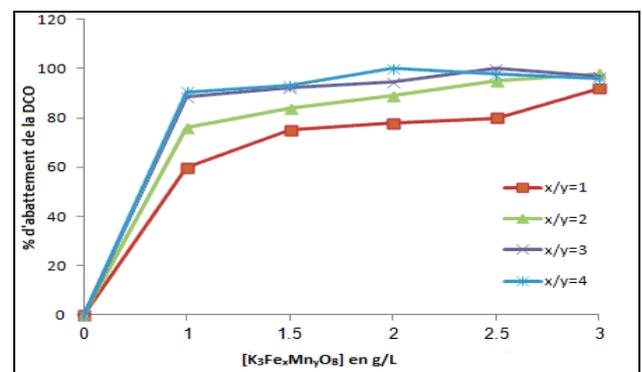


Figure 3: Evolution de l'abattement de la DCO de la margine brute en fonction de la concentration de $K_3Fe_xMn_yO_8$ pour $1 \leq x/y \leq 4$

Tableau 3 : La concentration optimale de $K_3Fe_xMn_yO_8$

Permanganoferrate VI	x/y=1	x/y =2	x/y =3	x/y =4
$[K_3Fe_xMn_yO_8]_{\text{optimale}}$ (g/L)	3	3	2,5	2
% d'abattement optimal	92%	98%	99.7%	99.9%

D'après les résultats obtenus, on constate que les deux rapports molaires 3 et 4 ont révélé l'efficacité de $K_3Fe_xMn_yO_8$ pour le traitement de margine brute; avec environ 100% d'abattement de la DCO pour des concentrations massiques respectives de 2,5 g/L et de 2 g/L. On remarque alors que plus le taux en Fe(VI) dans la matrice augmente plus l'abattement de la DCO est efficace. A titre de comparaison, le traitement biologique de la margine permet un abattement de la DCO de 58.77% [22], et le traitement par électrocoagulation n'excède pas 86% d'abattement [23]. Alors qu'un traitement combiné Fenton-Electrochimique a permis une minéralisation complète mais cette technique a été abandonnée à cause des composés réfractaires générés [24].

Après l'analyse de ces résultats, on peut conclure que le traitement physicochimique par les permanganoferrates de potassium $K_3Fe_xMn_yO_8$ révèle un pouvoir oxydant très puissant de ces composés qui pour une courte durée de traitement réalise une excellente réduction du pouvoir polluant des margine.

3.2.2) Effet de $K_3Fe_xMn_yO_8$ sur les polyphénols extraits des margines

La phytotoxicité des margines étudiées réside dans le taux élevé des polyphénols totaux [4,25]. Leur concentration déterminée à $\lambda=725\text{nm}$ est de 8.75g/L[18-20]. Ces polyphénols possèdent un pH de 5.03 et présentent une demande chimique en oxygène de 9.01 g/L.

Le suivi de l'abattement de la DCO des polyphénols extraits de la margine objet du présent travail nous a permis de quantifier la quantité optimale de $K_3Fe_xMn_yO_8$ pour différents rapports molaires (1, 2, 3, et 4), permettant le meilleur taux d'abattement de la DCO (tableau 4).

Comme dans le cas de la margine brute, l'abattement de la DCO des polyphénols extraits augmente avec le taux de fer VI. On observe alors un abattement de 89% pour le rapport molaire Fe/Mn=1 et il atteint son maximum de 98.5% pour le rapport molaire 4 avec des concentrations massiques respectives de 3g/L et 1.5g/L.

Il est à noter que la durée d'attaque des solutions polyphénoliques par les ferrates est de seulement 30 minutes. Ce temps est justifié par l'étude de la cinétique de dégradation des polyphénols extraits après attaque par les quantités optimisées des permanganoferrates comme le montre la Figure 4.

Tableau 4 : Taux d'abattement de la DCO en fonction des concentrations optimales de $K_3Fe_xMn_yO_8$

Rapport molaire	x/y = 1	x/y = 2	x/y = 3	x/y = 4
$[K_3Fe_xMn_yO_8]_{\text{optimale}}$ (g/L)	3	2,5	1,5	1,5
Taux d'abattement de la DCO (%)	89	91	93,5	98,5

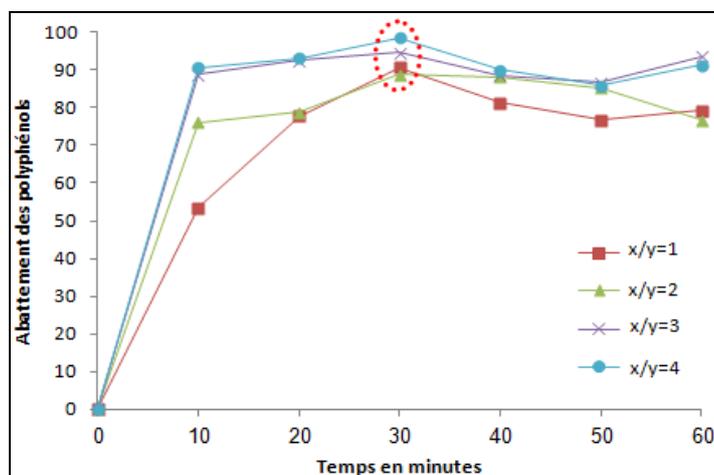


Figure 4 : Evolution en fonction du temps de la dégradation des polyphénols extraits de la margine par $K_3Fe_xMn_yO_8$

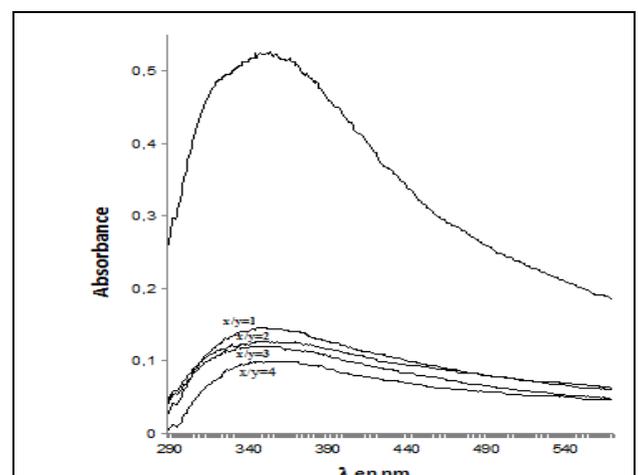


Figure 5 : Spectres UV-visible des polyphénols dilués 100 fois avant et après attaque par le $K_3Fe_xMn_yO_8$

Les résultats que nous avons obtenus de 93,5 et 98,5) en taux d'abattement sont bien meilleurs que ceux cités dans la littérature. En effet, l'abattement de la DCO atteint 71,7% [26] pour un traitement biologique. Alors que le

traitement par électrocoagulation n'excède pas les 80% d'abattement [2]. Tandis que le traitement par UV/TiO₂ a permis d'obtenir 94% d'abattement pour une durée d'attaque de 24 heures [2].

Les spectres présentent une bande d'absorption de longueur d'ondes 300nm ≤ λ ≤ 440 nm. En effet, après attaque, il persiste des traces de composés organiques. D'après la littérature [26,27] ces composés peuvent être attribués à des chalcones, flavonols ou flavonols substitués en C3. Nous reportons dans le tableau 5 le domaine d'absorbance de ces produits ainsi que leur formule développée.

3.3 Effet de K₃Fe_xMn_yO₈ sur la marge sans polyphénols

Les margines étudiées débarrassés des polyphénols présentent les caractéristiques physicochimiques reportées dans le tableau 6.

La figure 6 illustre le taux d'abattement de la DCO des marges sans polyphénols en fonction de la quantité de K₃Fe_xMn_yO₈. Il atteint un maximum de 93 % pour les deux rapports molaires 1 et 2 avec des concentrations respectives de 2.5 g/L et 3 g/L en K₃Fe_xMn_yO₈; alors que pour les rapports molaires 3 et 4 l'abattement est pratiquement de 100% avec des concentrations respectives de 1 et 1.5 g/L en permanganoferrate de potassium.

Tableau 5 : Quelques dérivés phénoliques absorbant à 300nm ≤ λ ≤ 440 nm [26,27]

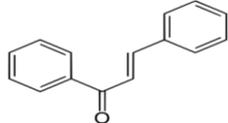
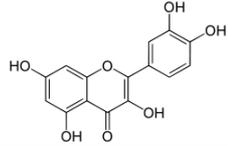
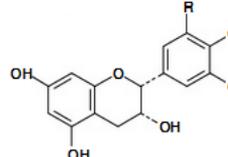
Bandes d'absorption en nm	Dérivés phénoliques	Structure chimique
340-390	Chalcones	
350-385	Flavonols	
330-360	Flavonols substitués en C3	

Tableau 6 : Les caractéristiques de la marge sans polyphénols

Paramètres	Valeur
pH	5.98
DCO g/L	71.7
MES g/L	2,932

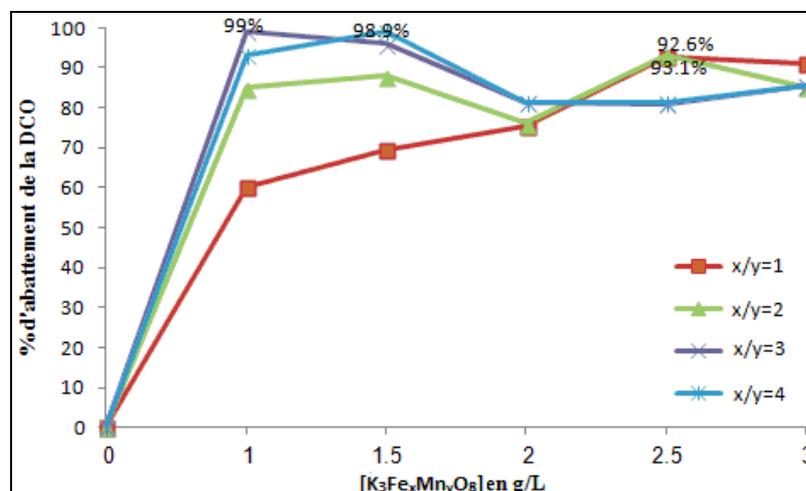


Figure 6 : Taux d'abattement de la DCO de la marge sans polyphénols en fonction de la concentration de K₃Fe_xMn_yO₈ pour x/y = 1, 2, 3 et 4

Le tableau 7 récapitule les concentrations optimales de $K_3Fe_xMn_yO_8$ pour les meilleurs taux d'abattement de la DCO de la margine exempte de polyphénols.

Tableau 7 : Taux d'abattement maximal de la DCO en fonction de $[K_3Fe_xMn_yO_8]_{\text{optimale}}$

Rapport molaire	x/y = 1	x/y = 2	x/y = 3	x/y = 4
$[K_3Fe_xMn_yO_8]_{\text{optimale}}$ (g/L)	2.5	3	1	1.5
Taux d'abattement optimal (%)	92.6	93.1	98.9	99

Conclusion

Pour éliminer ou réduire la pollution causée par les margines, plusieurs techniques physique, physico-chimique, oxydation avancée, biologique,...ont été abordées. Certaines de ces techniques ne permettent pas d'éliminer la totalité de la pollution, d'autres sont souvent coûteuses ou génèrent une pollution secondaire nécessitant un traitement postérieur.

Au regard des résultats expérimentaux que nous avons présenté dans ce travail, nous pouvons dire que le traitement physico-chimique par $K_3Fe_xMn_yO_8$ est très efficace pour une durée de traitement de seulement de 30 minutes.

En effet, l'abattement de la DCO des margines avec ou sans polyphénols atteint presque les 100% pour les rapports molaires x/y= 3 et 4 de $K_3Fe_xMn_yO_8$. Cette performance peut être expliquée par le taux élevé du Fer VI dont le pouvoir oxydant est accentué par la présence du Mn(VII) pris comme ion stabilisant du Fer(VI), d'où le nom de peroxydant des permanganoferrates $K_3Fe_xMn_yO_8$

Les produits générés après dégradation des polyphénols extraits sont des dérivés phénoliques connus par leurs caractères antioxydants, des antimicrobiens ne présentant aucun effet néfaste pour l'environnement.

Références

- Lakhtar H., *Thèse de l'Université Paul Cézanne. Aix Marseille III, France.* (2009)
- Elhajjouji H., *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France.* (2007)
- Foutlane A. et al., *East Mediterranean Health Journal*, n°8, pp: 129-140. (2002)
- Blika P.S., Stamatelatos K., Kornaros M., Lyberatos G., *Glob. NEST J.* 11.3 (2009) 364-372
- Tazi A., *Thèse de doctorat d'état, Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc* (2004)
- Ostrosi E., *Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, France* (2007)
- Sharma V-K., Kazama F., Jiang H-Y., Ray A-K, *J. Water Health*, 03.1 (2005) 45-58
- Stanford C., Jiang J.Q., Alsheyab M., *Water Air Soil Pollut.* 209(2009) 483-488
- Sharma V K., Luther III G. W., Millero F. J., *Chemosphere* 82(2011) 1083-1089
- Yang B., Ying G.G., Zhao J.L., Liu S., Zhou L.J., Chen F., *Water Research* 46(7) (2012) 2194-2204.
- Jiang J.Q., Zhou Z., Patibandla S., Shu X., *Microchem. J.*110 (2013) 239-245.
- Jiang J.Q., *Procedia Environmental Sciences* 18 (2013) 418 - 426.
- Schmitt N. épouse Neveux, *Thèse de l'université Henri Poincaré Nancy I, France* (1995)
- Evrard O., Gerardin R., Schmitt N., Evrard J. L., *Brevet International n° PCT.FR. 900075* (1990)
- Shmitt N., Evrard O., Brice J.F., Gerardin R., *Brevet Européen n° 89402241-7* (1989)
- Tazi A. et al., *Phys. Chem. News* 26 (2005) 104-108.
- Schreyer J. M., Thomson G., Ockerman L.T., *Anal. Chem.*, 22(11) (1950) 1426.
- Schreyer J. M., Ockerman L. T., *Anal. Chem.* 23 (9)(1951) 1312
- Zeghad N., *Thèse de l'Université Mentouri Constantine.* (2009)
- Amcha A., *Mémoire de magister, Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen. Algérie.* (2012)
- Tazi A. et al. *Phys. Chem. News* 60 (2011) 113-121.
- Hafidi F., Ait Baddi G., Chetoui A., El Hadrami I., *Agron.* 48 (1-2) (2004) 1-12
- Tezcan Üna Ü., Uğur S., Koparal A.S., Öğütveren Bakir Ü., *Sep. Purif. Technol.* 52(2006) 136-141.
- Cañizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M.A., Sáez C., *Chemosphere* 67 (2007) 832-838.
- Yahiaoui N., *Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.* (2012)
- Aissam H., *Thèse de l'Université sidi mohamed ben abdellah, Fès, Maroc.* (2003)
- Muanda F-N., *Thèse de l'Université Paul Verlaine-Metz, France.* (2010)

(2014); <http://www.jmaterenvirosci.com>