



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف
Université Chadli Bendjedid – El Tarf

كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق
Département de Génie des procédés

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de **Master Professionnel**

Domaine : Sciences et technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Traitement et dessalement des eaux

Thème

**Elimination d'un colorant alimentaire "E132" des eaux par
couplage électrocoagulation-adsorption.**

Présenté par:

BOUCENNA Mohamed

Devant le Jury :

Dr. DJERIBI Rabiaa	MAA	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Présidente
Dr. AITBARA Adel	MCA	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Encadrant
Dr. HERBADJI Abdelmadjid	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Co-Encadrant
Dr. NECIB Anissa	MAA	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Examinatrice

Année Universitaire 2024-2025

Remerciements

J'aimerais avant tout exprimer ma profonde reconnaissance à mes encadreurs, Dr. AITBARA Adel et Dr. HERBADJI Abdelmadjid, pour avoir dirigé ce travail avec compétence, rigueur et bienveillance. Leur accompagnement constant, ainsi que leur soutien précieux, m'ont été d'une grande aide tout au long de la réalisation de ce projet.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements au Mme. DJERIBI Rabiaa pour accepter d'être la présidente de mon jury de soutenance.

Un grand merci également au Mme. NECIB Anissa pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Je tiens également à remercier M. KHRICI Sofiane et Mme BOUDINA Nadra pour leur bienveillance et leur précieuse aide, qui ont grandement contribué au bon déroulement de mon stage.

Je tiens également à remercier tous les membres de ma famille pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements tout au long de ce parcours.

C'est un grand plaisir que je tiens à exprimer mes sincères remerciement à tous les enseignants du département de génie des procédés, de la faculté des sciences et de la technologie ; Université Chadli Ben Djadid D'EL Tarf.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Je dédie ce modeste travail à tous les membres de ma famille, en témoignage de leur patience, de leur amour et de leur soutien indéfectible tout au long de mon parcours.

À mes encadreurs, Dr AITBARA Adel et Dr HERBADJI Abdelmadjid, pour leur patience, leurs encouragements et leurs précieuses orientations. Leurs regards critiques m'ont été d'une aide précieuse pour structurer ce travail et en améliorer la qualité.

À mes chers amis, pour leur soutien inoubliable et leurs encouragements constants.

À tous les enseignants du département de Génie des Procédés de l'université Chadli Bendjedid – El Tarf, pour la qualité de leur enseignement et le soutien bienveillant qu'ils m'ont apporté tout au long de mon parcours.

À toutes les personnes que j'aime, et surtout qui m'aiment.

Liste des symboles et abréviations

OMS : Organisation mondiale de la santé

CEE : Communauté Economique Européenne

PCB : Polychlorobiphényle

pH : Potentiel d'hydrogène

DBO : Demande Biochimique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

DTO : Demande totale en oxygène

COT : Carbone organique total

MES : Matières en suspension

CO₂ : Dioxyde du carbone

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

Fe²⁺ : Ion fer ferreux

Fe³⁺ : Ion fer ferrique

FeSO₄ : sulfate de fer

•OH : Radical hydroxyle

UV : Ultra-violet

POA : Procédés d'oxydation Avancée

O₃ : Ozonation

TiO₂ : dioxyde de titane

e⁻ : Electron

λ : Longueur d'onde en nm

T : Temps de traitement en min

Abs : Absorbance de la lumière (nm)

CAC : Charbon actif commercial

CAPPP : Charbon actif de puleures de petits pois

CAPF : Charbon actif de puleurs de fève

EC : électrocoagulation

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Pollution domestique.	03
Figure I.2	Pollution industrielle.	04
Figure I.3	Pollution agricole.	05
Figure I.4	L'eutrophisation des eaux.	10
Figure II.1	Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.	18
Figure III.1	Principe de l'électro-Sorption.	21
Figure III.2	Principe d'électrocoagulation.	22
Figure III.3	Principe d'Electro-Flottation.	22
Figure III.4	Principe de l'électrodialyse.	23
Figure III.5	Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique	30
Figure IV.1	Photo de petits pois (gauche) et composition moyenne pour 100g de petits pois (droite).	38
Figure IV.2	Photo de fèves (gauche) et composition moyenne pour 100g des fèves (droite).	38
Figure IV.3	Montage expérimental d'EC / Adsorption	41
Figure IV.4	Spectre du colorant étudié	42
Figure IV.5	Essais de stabilité ou de conservation des colorants dans le temps.	43
Figure IV.6	Courbe d'étalonnage du colorant étudié.	44
Figure IV.7	Évolution de l'absorbance du colorant étudié en fonction du temps avec différentes densités de courant (électrodes en alliages d'aluminium, Espace inter électrodes 1 cm, électrolyte support NaCl à 20 mg/l ; T = 24°C ± 1 ; Agitation = 200rpm, temps d'électrolyse = 30 min ; pH initial = 6.3).	45
Figure IV.8	Mesures de pH initial et final lors de traitement d'EC avec différentes densités de courant.	47
Figure IV.9	Spéciation des espèces d'Al en fonction du pH à T = 25 °C.	47

Figure IV.10	Évolution de l'absorbance du colorant étudié en fonction du temps avec différentes masses de l'adsorbant ($T \sim 24^{\circ}\text{C}$; Agitation = 200 rpm pendant 30 min ; concentration initiale de colorant = 50 mg/l ; Adsorbant (A : CAPPP ; B : CPF)).	49
Figure IV.11	Mesures de pH initiaux et finaux lors de traitement d'adsorption avec différentes masses d'adsorbant PF et PPP.	50
Figure IV.12	Évolution de l'absorbance du colorant étudié en fonction du temps à différentes densités de courant (Espace inter électrodes 1 cm, électrolyte support NaCl à 20 mg/l ; électrode Al/Al ; $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$; Agitation = 200 rpm pendant 30 min ; Quantité de l'adsorbant (25 mg PF), pH libre = 6.7).	52
Figure IV.13	Évolution de l'absorbance du colorant étudié en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant PF (Densité de courant : 6 mA/cm^2 ; Espace inter électrodes 1 cm, électrolyte support NaCl à 20 mg/l ; électrode Al/Al ; $T = 24^{\circ}\text{C} \pm 1$; Agitation = 200 rpm pendant 30 min ; pH libre = 6.7).	52
Figure IV.14	Comparaison des Taux d'abattement des traitements envisagés (Electrocoagulation ; Adsorption ; EC/Ads (CAPF) ; EC/Ads (CAPPP) ; EC/Ads (CAC). (EC : Densité de courant 6 mA/cm^2 ; Espace inter électrodes 1 cm, électrolyte support NaCl à 20 mg/l; électrode Al/Al ; $T = 24^{\circ}\text{C}$; Agitation = 200 rpm pendant 30 min ; Ads : Quantité de l'adsorbant 25 et 50 mg pour chaque adsorbant).	54

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leur origine.....	08
Tableau I.2	Indication sur l'effet des polluants (Environnement et sanitaire).....	09
TableauII.1	Principaux groupes Chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	13
Tableau II.2	Facteurs influencent la stabilité du colorant	16
TableauIV.1	Quelques données sur le colorant étudié (E132 ; indigotine).....	36
TableauIV.2	Quelques caractéristiques du colorant étudié.....	42

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction Générale	01
------------------------------------	-----------

Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux

I.1. Définition de la pollution des eaux.....	02
I.2. Origine de la pollution.....	03
I.2.1. Pollution domestique.....	03
I.2.2. Pollution industrielle.....	03
I.2.3. Pollution agricole.....	04
I.3. Les principaux polluants des eaux.....	05
I.3.1. Les matières en suspension (MES).....	05
I.3.2. Les matières colloïdales.....	05
I.3.3. Les matières organiques.....	05
I.3.4. Les matières inorganiques.....	06
I.3.5. Les sels minéraux.....	06
I.3.6. Les métaux lourds.....	06
I.3.7. Les hydrocarbures.....	07
I.3.8. Les pesticides.....	07
I.3.9. Organisme vivants.....	07
I.4. Les paramètres de caractérisation de la pollution.....	08
I.5. Impact de la pollution des eaux sur l'environnement.....	09
I.6. Effet du changement climatique sur la qualité de l'eau.....	10
I.7. Phénomène d'eutrophisation des eaux.....	10
I.8. Normes et réglementation.....	11

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1. Définitions.....	12
II.2. Utilisation des colorants.....	12
II.3. Classification des colorants textiles.....	13
II.3.1. Classification chimique.....	13
II.3.2. Classification tinctoriale.....	15

II.4. Les colorants alimentaires.....	15
II.4.1. Utilisation de colorant alimentaire.....	16
II.4.2. Stabilité des colorants alimentaires.....	16
II.4.3. Nature des colorants alimentaires.....	16
II.4.4. Classification de colorant alimentaire.....	17
II.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	17
II.6. Toxicité des colorants.....	17
II.7. Phénomène de Bioaccumulation.....	18
II.2.2. Pollution engendrée par les colorants textiles et leurs détections.....	19

Chapitre III : Procédés de traitement des eaux usées colorées

III.1. Traitement physicochimique.....	20
III.1.1. Adsorption.....	20
III.1.2. Electro-Sorption.....	21
III.1.3. Coagulation-floculation.....	21
III.1.4. Electrocoagulation.....	22
III.1.5. Electro-Flottation.....	22
III.1.6. Filtration membranaire.....	23
III.2. Traitement biologique.....	23
III.2.1. Traitement aérobie.....	24
III.2.2. Traitement anaérobie.....	24
III.3. Les procédés d'oxydation avancée.....	24
III.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène.....	25
III.3.1.1. Réaction de fenton (H_2O_2/Fe^{2+}).....	25
III.3.1.2. La Peroxonation H_2O_2/O_3	26
III.3.2. Procédés photocatalytiques en phase homogène.....	27
III.3.2.1. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2).....	27
III.3.2.2. Photolyse de L'ozone (UV/ O_3).....	28
III.3.2.3. Procédé (UV/ H_2O_2/O_3).....	29
III.3.2.4. Couplage réactif de Fenton/ultraviolet ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) (Photo-Fenton)....	29
III.3.3. Procédé photocatalytiques en phase hétérogène.....	30

III.3.3.1. Le photocatalyseur TiO ₂	31
III.3.3.2. Application au traitement d'effluents.....	32
III.3.4. Procédés d'oxydation sonochimique.....	32
III.3.5. Procédé d'oxydation électrochimique.....	33
III.3.5.1. Electrochimie directe: Oxydation anodique.....	33
III.3.5.2. Procédé électro-Fenton.....	33

Chapitre IV : Méthodologie, Résultats et Discussion

IV.1. Matériels et Méthodes.....	36
IV.1.1. Données sur le colorant utilisé (Indigotine, Carmin(e) d'indigo ; E132).....	36
IV.1.2. Préparation des solutions et analyses du colorant.....	37
IV.1.3. Nature des Adsorbants utilisés.....	38
IV.1.4. Préparation des charbons actifs.....	39
IV.1.4.1. Activation avec l'acide phosphorique.....	39
IV.1.4.2. Activation thermique (Calcination).....	39
IV.1.4.3. Broyage des charbons (CAPPP et CAPF).....	40
IV.1.5. Équipement et conditions opératoires du traitement par Electrocoagulation-Adsorption.....	40
IV.2. Résultats et discussion.....	41
IV.2.1. Données analytiques sur le colorant étudié (E132).....	41
IV.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage du colorant étudié.....	43
IV.2.3. Résultats de l'optimisation d'élimination du colorant dans les eaux par Electrocoagulation/Adsorption.....	44
IV.2.4. Résultats d'élimination du colorant par électrocoagulation – Effet de la densité de courant	44
IV.2.5. Résultats d'élimination du colorant par Adsorption.....	48
IV.2.6. Résultats d'élimination du colorant par couplage électrocoagulation/adsorption.....	51
IV.2.7. Comparaison des efficacités d'élimination du colorant par Electrocoagulation, Adsorption et Electrocoagulation /Adsorption.....	53

Conclusion Générale..... 55
Références bibliographiques..... 56

Introduction Générale

L'eau, source de vie, cette dernière ne se développe pas sans eau. L'eau représente dans notre planète la matière première essentielle.

Avec le développement rapide et la croissance de l'industrialisation, la contamination de l'eau par les déversements est devenue un grave problème environnemental. Par conséquent, cette pollution a des effets dévastateurs sur les écosystèmes. Ainsi, privé d'une eau de qualité, les êtres vivants se retrouvent non seulement face à une pénurie d'eau potable, mais aussi exposés à de nombreuses maladies véhiculées par les eaux souillées [1].

Cette pollution est due au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques.... etc. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être [2].

Le contrôle de la pollution de cette ressource est devenu très important ces dernières années. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées et développées au cours de ces dernières années afin de réduire ou éliminer la propagation de ces colorants tel que la dégradation biologique, la séparation membranaire, l'adsorption, les procédés d'oxydation avancées, la précipitation chimique et électrochimique.

Le présent travail vise à étudier l'élimination d'un colorant alimentaire (indigotine ; E132) dans les eaux par combinaison de deux procédés, adsorption et électrocoagulation en utilisant des électrodes en alliage d'aluminium, les expériences ont été effectuées sur des échantillons d'eaux synthétisés avec du colorant en poudre. Nous avons opté à étudier l'effet de plusieurs paramètres affectant l'efficacité de traitement par électrocoagulation-adsorption, tels que la densité de courant, le temps d'électrolyse, type et quantité d'adsorbant. L'essai de stabilité ou de conservation du colorant dans le temps a montré que l'échantillon garde son intensité de coloration (Abs= 608) durant les 21 jours sous les conditions de pression et de température. Le traitement envisagé d'électrocoagulation-adsorption en mode statique, a permis de déterminer l'efficacité du traitement (>99% de réduction de la coloration) avec les électrodes utilisés (alliage d'aluminium).

CHAPITRE I :
Généralités sur la pollution des
eaux

L'eau a toujours figuré au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'Homme. Cependant, la raréfaction de cette ressource, la dégradation sans cesse accrue des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes du XXI^{ème} siècle. Une dégradation fortement liée, non seulement aux pathogènes biologiques, mais également aux produits chimiques fabriqués par l'Homme. Leur présence dans l'environnement, et plus particulièrement dans l'eau, est un phénomène sans précédent dans l'histoire de l'humanité par leur quantité et leur diversité. Ils sont responsables de cas de pollution de plus en plus importants et récurrents rendant très difficile voire impossible la préservation de la qualité des écosystèmes. Cependant, une prise de conscience du risque lié à l'utilisation des substances chimiques s'est développée suite à de nombreuses études scientifiques portant sur leur identification, leur comportement, leur transfert et leur devenir dans l'environnement [1].

L'exploitation des eaux souterraines et superficielles destinées aux différents usages sont souvent vulnérables à la pollution : biologique, chimique ou physique. La prévention contre la pollution des ressources de l'eau constitue une étape importante notamment en étudiant la connaissance des sources de la pollution.

Dans ce contexte de gestion durable des ressources en eau, la prédiction du risque de pollution et la protection de ces ressources sont d'une importance capitale. Pour cela, la sauvegarde, à moyen et à long terme, de la qualité de ces ressources s'impose. Cette protection peut se faire, d'abord par la délimitation des zones susceptibles d'être atteintes par la pollution [2].

I.1. Définition de la pollution des eaux

La pollution de l'eau est due à sa contamination par des corps étrangers tels que des microorganismes, des produits chimiques, des déchets industriels ou autres. Ces substances et corps étrangers dégradent la qualité de l'eau et la rendent impropre aux usages souhaités. La pollution des eaux se traduit par des effets très spécifiques dus aux particularités écologiques propres aux milieux aquatiques. L'eau est capable de dissoudre peu ou prou, mais souvent avec facilité, la plupart des substances chimiques minérales ou organiques ; de plus, elle met en suspension les matières entraînées par le jeu du cycle hydrologique fort loin en aval de la source de contamination [3].

I.2. Origine de la pollution

L'origine des pollutions et les activités qui y sont liées sont également des critères de classification de la dégradation des milieux aquatiques. Les sources de pollution sont en effet multiples : on distingue généralement les rejets industriels, agricoles et les pollutions urbaines [4].

I.2.1. Pollution domestique

Provenant des habitations, elle est en général véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration (si elle existe). La pollution domestique se caractérise par des germes fécaux, de fortes teneurs en matières organiques, des sels minéraux (azote, phosphore) et des détergents. En sortie des stations d'épurations, nous retrouvons les mêmes éléments en quantités moindres (50 à 90% éléments) mais concentrés au point du rejet [5].

Les eaux domestiques sont riches en déchets organiques, en graisses (eau de cuisine), matières minérales (eau de salle de bain), azote, phosphore, et contiennent également des sels minéraux et des métaux. Les détergents contiennent des matières minérales tels les phosphates, qui entraînent la prolifération des algues dans le milieu naturel s'ils ne sont pas traités. Les eaux usées urbaines peuvent également contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle ou artisanale, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement leur donnant des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [1].



Figure I.1 : Pollution domestique

I.2.2. Pollution industrielle

Les résidences privées ne sont pas les seuls bâtiments qui ont besoin d'eau : entreprises et usines en ont besoin aussi pour leur activité. Provenant des usines, les rejets industriels sont

caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, nous allons donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).
 - Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).
 - Des métaux (traitement de surface, métallurgie).
 - Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
 - Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).
 - Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets médicaux radioactifs)
- [1].



Figure I.2 : Pollution industrielle

I.2.3. Pollution agricole

Les engrais apportent aux végétaux cultivés les éléments nécessaires à leur croissance notamment l'azote, le potassium, et le phosphore. Les dérivés azotés (spécialement les nitrates) et les phosphates provoquent des déséquilibres dans les milieux qui reçoivent les eaux de ruissellement et les eaux d'infiltration issues de l'agriculture en favorisant le développement des algues qui prennent place à toute autre forme de vie à cause de leur sur développement. Les pesticides sont des produits chimiques destinées à détruire les champignons (fongicides), les mauvaises herbes (herbicides), les vers de terre (hématicides) et les insectes (insecticides) qui parasitent les agricultures. Ces produits sont élaborés pour être rapidement neutralisés avec une durée de vie courte une fois dissous dans le sol, mais l'utilisation de mauvaise préparation peut avoir des effets d'intoxication significatifs. L'accumulation de ces produits dans les cours d'eau peut avoir un impact important sur le milieu marin, à l'endroit même où se déverse des fleuves,

ou bien par le retour des nappes souterraines qui forment des sources sous-marines ou proches du bord de la mer [2].



Figure I.3 : Pollution agricole

L'atmosphère terrestre s'il contient des polluants peut être une source non négligeable de pollution. En effet en cas d'orage les sols seront contaminés et le ruissellement et l'infiltration des polluants menacent à la fois les eaux superficielles et les eaux souterraines. Cette contamination qui risque d'être durable cause de grande difficulté de traitement.

I.3. Les principaux polluants des eaux

On peut classer les principaux polluants en deux catégories majeurs :

- Polluants chimiques/physiques et polluants biologiques

I.3.1. Les matières en suspension (MES)

Les matières en suspension sont de fines particules. Présentes naturellement dans l'eau des rivières pour certains (planctons, débris végétaux fins, minéraux), elles sont aussi des polluants d'origine humaine pour d'autres (matières organiques et minérales). Elles peuvent réduire la transparence de l'eau (turbidité), ce qui est néfaste pour la biologie des cours d'eau.

I.3.2. Les matières colloïdales

Elles sont constituées de particules d'un diamètre de 0.01 à 100 μm . A la limite entre les phases solide et soluble, ces éléments sont éliminés par dégradation biologique ou par décantation associée à un mécanisme de coagulation.

I.3.3. Les matières organiques

Certains rejets contiennent des matières organiques, Ces polluants sont biodégradables, ils peuvent être transformés en eau et en CO_2 par des microorganismes (bactéries, algues) mais cette

biodégradation consomme de l'oxygène, qui ne sera donc plus disponible pour la faune aquatique (poissons, crustacés...). C'est pourquoi l'on mesure souvent la pollution organique par " la demande biologique en oxygène" (DBO), autrement dit la quantité d'oxygène qui sera consommée par des micro-organismes pour sa biodégradation. On mesure également " la demande chimique en oxygène" (DCO), c'est à dire la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder tout ce qui peut l'être par voie chimique [2].

I.3.4. Les matières inorganiques

Sont des substances ne contenant pas de carbone. La fraction minérale des eaux résiduaires représente principalement les produits azotés et phosphorés. La présence d'azote et de phosphore en quantité excessive dans les cours d'eau entraîne la prolifération d'algues qui diminuent la luminosité et surtout consomment l'oxygène dissous dans l'eau (phénomène d'eutrophisation). Cette pollution est produite par les eaux usées urbaines, certains effluents industriels, et le ruissellement des eaux chargées d'engrais apportés en excès aux cultures.

I.3.5. Les sels minéraux.

Présents naturellement dans l'eau en faible quantité, les sels minéraux (chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium) peuvent voir leur concentration s'élever à la suite de rejets industriels. Cela peut nuire à la biologie aquatique.

I.3.6. Les métaux lourds

La contamination de l'eau par des ions de métaux lourds a augmenté au cours des dernières décennies en raison de procédés industriels tels que le processus de raffinage du pétrole et le développement de nouvelles technologies dans ce domaine, les installations de placage de métaux, l'exploitation minière, les tanneries, les centrales nucléaires, les engrais et la production des batteries. Les métaux lourds, tels que Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Zn^{2+} sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants lorsque leurs concentrations dépassent une certaine limite d'acceptation. Le problème majeur des métaux lourds, c'est qu'ils sont persistants et ne peuvent pas être dégradés ni détruits, mais peuvent être bio amplifiés par les organismes aquatiques. A cet effet, l'élimination des métaux lourds des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème [6, 7].

I.3.7. Les hydrocarbures

Les cours d'eau et les nappes phréatiques peuvent être contaminée par les hydrocarbures, qui viennent de l'industrie (raffineries) ou encore des vidanges automobiles. L'émission de ces derniers composés lourds se retrouvent en surface et ils sont susceptibles d'infecter le réseau d'assainissement et le réseau de distribution de l'eau potable. Les hydrocarbures occupent au sein des préoccupations environnementales, une place particulière. Cet intérêt est dû à leur rémanence dans l'environnement et à leur toxicité (mutagène et cancérigène) [8].

I.3.8. Les pesticides

Les pesticides utilisés en agriculture pour protéger les récoltes sont d'origines organiques synthétiques. Ils comprennent les insecticides (pour lutter contre les insectes), les herbicides (contre les herbes adventices) et les fongicides (contre les champignons). Ils sont à la fois bénéfiques et à la fois nocifs pour la vie de l'homme en effet leur pollution dépend de leur efficacité dans l'élimination des espèces indésirables et leur résistance à la dégradation. Ce sont des produits toxiques particulièrement nuisant pour la faune et peuvent atteindre l'homme par leur concentration dans l'alimentation. Ils ont la capacité de pénétrer les graisses des tissus des organismes. Du fait de leur utilisation massive le risque de pollution ne cesse d'augmenter. Répandus sur le sol, ils se diffusent dans l'atmosphère puis par évaporation des plantes ou du sol et par l'action des vents ils se retrouvent ensuite dans l'eau de drainage [8].

I.3.9. Organisme vivants

Le monde vivant est classé en trois catégories principales : les végétaux, les animaux et les protistes qui se distinguent des deux autres règnes par les structures relativement simples et la multiplication rapide de leurs individus [9]. Ces micro-organismes sont composés essentiellement des bactéries (êtres unicellulaires), des levures (champignons unicellulaires), des moisissures (champignons de très petite taille) et des protozoaires (prédateurs des bactéries). Certaines de ces populations microbiologiques ont la faculté de dégrader les substances polluantes présentes dans les eaux résiduaires pour les convertir en eau, en dioxyde de carbone et en matières minérales dont l'effet polluant est moins nuisible pour les milieux récepteurs. Ces micro-organismes sont à la base de l'épuration biologique qui est le procédé le plus utilisé pour restaurer la qualité de l'eau en la débarrassant de ses principales impuretés pourvu qu'elles soient plus au moins biodégradables et ne contiennent pas de toxiques qui font l'objet d'un traitement particulier (épuration physico-chimique) [10]. Ces micro-organismes croissent et se multiplient en général

par fission binaire. Ces cellules représentent la plus importante population de la communauté microbienne dans tous les procédés biologiques, avec souvent des concentrations qui dépassent 10⁶ bactéries/ml.

I.4. Les paramètres de caractérisation de la pollution

L'étude de la pollution d'une eau, nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres : qu'on appellera « paramètres de pollution », ils permettent d'évaluer le degré de pollution de l'eau étudiée. Des paramètres organoleptiques (odeur, saveur, couleur), physicochimiques (pH, DBO, MES, Température, Dureté etc...), toxiques (Métaux lourds), microbiologiques (bactéries, virus, parasites) peuvent être analysés pour l'évaluation d'une pollution d'un effluent donné [11].

- Les paramètres physico-chimiques tels que les gaz dissous (oxygène), température, pH et Conductivité.
- Les paramètres de la pollution particulaire tels que les matières grossières, matières en suspension, matières volatiles et turbidité
- Les paramètres de la pollution organique qui sont : DBO, DCO, DTO et COT.
- Les paramètres microbiologiques : Coliformes totaux et Coliformes fécaux

Tableau I.1 : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leur origine.

	Nature	Source
Pollution Physique		
Thermique	rejets d'eau chaude	centrales électrique
Radioactive	radio-isotopes	installation nucléaire
Pollution Chimique		
Organique fermentescible	glucide, protide, lipide	industrie agroalimentaire
Fertilisants	Nitrates, phosphates	agriculture, lessives
Métaux et métalloïde	Arsenic, mercure, chrome	
Pesticide	insecticides, fongicides	industrie, agriculture
Détergents	agent tensioactifs	effluents domestiques
Hydrocarbures	pétrole brut et dérivés	industrie pétrolières
Composés organochlorés	insecticide, solvants chlorés	industrie
Autres composés organiques	nombreuses molécules	industrie
pollution Microbiologique	bactéries, virus entériques	effluents urbains, élevage

I.5. Impact de la pollution des eaux sur l'environnement

La pollution des eaux a des impacts sur les milieux aquatiques, mais aussi sur la santé humaine. Les éléments nutritifs contenus dans les eaux usées provoquent un enrichissement des côtières. Ceci favorise le développement rapide d'algues qui peuvent asphyxier les herbiers et les récifs coralliens. La présence des polluants dans l'eau peut conduire à des effets néfastes sur la santé tels que l'hépatite, l'encéphalite, la gastro-entérite, la diarrhée, les vomissements, les maux d'estomac ; et également des problèmes de reproduction et des troubles neurologiques. Par ailleurs, il ne faut pas isoler la problématique des médicaments de celle des autres polluants et l'exposition combinée à plusieurs perturbateurs endocriniens (bisphénol A, phtalates, PCB, pesticides) agissant en synergie, pourrait avoir un effet significatif sur la santé humaine. Enfin, l'impact des antibiotiques sur la prolifération de bactéries résistantes est également suspecté [12].

Tableau I.2 : Indication sur l'effet des polluants (Environnement et sanitaire) [13].

Polluants	Effets environnementaux	Effets sanitaires
Les matières en suspension	Eaux plus troubles perturbe la photosynthèse la respiration de poissons colmate les milieux aquatiques	Transportent des polluants; ce qui augmente les risques d'absorption de substances toxiques par l'organisme
pollution organique	- Asphyxie du milieu par consommation de l'oxygène dissous, mort des poissons - Stimulation de la production végétal (eutrophisation) et accumulation de boues - Faiblement biodégradable.	- Favorise le développement d'organismes pathogène pour l'homme
Azote (nitrates, nitrites), phosphore	Eutrophisation des milieux aquatiques par excès de matières nutritives pour les végétaux (algues) et conduisent à l'asphyxie des milieux. Toxicité de l'ammoniaque et des nitrites pour la faune aquatique.	- Nitrates : empoisonnement du sang chez les nourrissons par blocage de l'hémoglobine interdisant le transport de l'oxygène (maladie bleue) -Nitrites : cancers à long terme chez les adultes (même à faible concentration) si associés à certains pesticides.
Métaux	Non biodégradables, bioaccumulables	-Troubles respiratoires, digestifs, nerveux ou cutanés - Arsenic, nickel et chrome sont également considérés comme cancérogènes
pesticides	- Substances très dangereuse pour les milieux aquatiques. - Polluants organiques persistants - S'adsorbent sur les MES et s'accumulent dans certains compartiments (sédiments, matières organiques, chaîne alimentaire)	- Les plus toxiques : les insecticides - Effets reprotoxiques (malformations, stérilité, troubles de la reproduction, mutagènes et cancérogène.

I.6. Effet du changement climatique sur la qualité de l'eau

Le changement climatique lui aussi, a des répercussions sur la qualité de l'eau, en particulier sur la pollution bactériologique ; les taux d'acidité des mers et océans ne cessent d'augmenter à cause des gaz à effets de serre, mais ce ne sont pas les seules manifestations.

Le changement climatique se manifeste par un réchauffement global, et donc une augmentation de la température des eaux de surface (cours d'eaux, lacs, mers). Or une augmentation de la température de l'eau modifie les conditions de vie des microorganismes qui y vivent. En particulier, une augmentation de quelques degrés peut favoriser la prolifération d'amibes, de bactéries (comme vibrio), d'algues et phytoplancton toxiques, et la libération de toxines. La qualité des eaux de baignades s'en voit altérée, de même que la salubrité des produits de la mer [13].

I.7. Phénomène d'eutrophisation des eaux

L'eutrophisation est une forme de pollution qui se produit lorsqu'un milieu aquatique reçoit trop de matières nutritives assimilables par les algues et que celles-ci prolifèrent, cette eutrophisation peut être naturelle. Elle peut alors s'étaler sur plusieurs siècles ou millénaire. Mais elle peut aussi être le résultat des activités humaines. On parle alors de dystrophisation ou d'eutrophisation anthropique. Dans ce dernier cas, le phénomène est accéléré par l'apport d'effluent domestiques, industriels ou agricoles et peut conduire à la mort de l'écosystème aquatique en quelques décennies voire même en quelques années.

Les principaux nutriments l'origine de ce phénomène sont le phosphore (contenu dans les phosphates) et l'azote (contenu dans l'ammonium, les nitrates, et les nitrites). L'eutrophisation s'observe surtout dans les écosystèmes dont les eaux se renouvellent lentement et en particulier dans les lacs profonds [14].



Figure I.4 : L'eutrophisation des eaux

I.8. Normes et réglementation

Devant la nécessité de protéger la santé de l'homme et son environnement et dans le but de faciliter la tâche des traitants d'eau, la qualité de l'eau a donc fait l'objet de définitions très précises sous forme de normes. La plupart des législations en matière d'eau viennent de subir des modifications radicales. Cette évolution est la conséquence d'un double phénomène : une meilleure connaissance des mécanismes de toxicité chronique et le gain de sensibilité et de reproductibilité des méthodes analytiques. Les normes de la Communauté Européenne (normes C.E.E.) relatives à la qualité des eaux, ainsi que les nouvelles normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) parus en 1984 découlent de cette évolution. En Algérie, il y a actuellement un regain d'attention et d'activité sur l'aspect réglementaire de la pollution de l'environnement et de l'eau en particulier. Il était temps car, pour les eaux résiduaires, un seul texte est sorti datant de 1993, réajusté en 2006. Cette réglementation montre 27 paramètres qui se rapprochent plus ou moins des normes O.M.S. et C.E.E. Cependant leur nombre est insuffisant surtout en raison de l'absence de paramètres microbiologiques [15].

En définitivement, la pollution de l'eau est devenue l'un des problèmes majeurs de l'environnement. Elle peut avoir de graves conséquences sur la santé des hommes et du globe terrestre, lors des marées noires, la pollution peut détruire l'ensemble de la faune (les poissons) et de la flore (la végétation aquatique) sur de grandes surfaces.

Pour y faire face, il faut :

- Des changements de comportement
- Des changements des conditions et de mauvaises habitudes de vie
- Autant, l'installation et l'amélioration des stations d'épuration ainsi que le reboisement sont aussi à encourager

CHAPITRE II :

Généralités sur les colorants

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers [16]. Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes :

- Colorant : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- Pigment : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements [16].

II.1. Définitions

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [17].

Les colorants sont des composés non dégradables par les micro-organismes, ces rejets toxiques et nocifs pour les eaux superficielles et de profondeur, présentent un danger certain pour l'homme et l'animal. Les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [16].

II.2. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques);
- Encre, papier (imprimerie);

- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire);
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques);
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique);
- Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...);

II.3. Classification des colorants textiles

Les colorants sont des molécules organiques insaturées qui possèdent une affinité pour les fibres sur lesquels sont appliquées. Ces interactions peuvent être de nature physique ou chimique.

Les matières colorantes peuvent être classées selon plusieurs voies, dont en application textiles deux sont utilisées : d'après leur structure chimique ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales) [18]. Chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau II.1. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [19].

Tableau II.1 : Principaux groupes Chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
sulfure (C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau II.1).

- **Les colorants anthraquinoniques** : c'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles. La structure de base est celle de l'antraquinone, ils sont caractérisés par le groupement chromophore hydroxyle [19]. Leur formule générale dérivée de l'antracène

montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

- **Les colorants azoïques** : sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo.
- **Les colorants indigoïdes** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.
- **Les colorants xanthènes** : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.
- **Les phthalocyanines** : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).
- **Les colorants nitrés et nitrosés** : forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).
- **La curcumine (E100)** : est un des constituants du curry et est extraite de curcuma longa, ou safran, cultivée en Extrême-Orient et à Madagascar. Le produit, de couleur jaune orangé brunâtre, est soluble dans éthanol et l'acide acétique glacial (couleur jaune clair), dans les bases (couleur rouge brun) [20].
- **La tartrazine (E102)** : est un colorant jaune à noyau pyrazole soluble dans l'eau. Elle est suspectée de présenter des risques d'allergie, tout particulièrement en association avec d'autres substances (dont l'aspirine et les substances à noyau pyrazole). Ceci ne l'empêche pas d'être un colorant synthétique parmi les plus utilisés, surtout à cause de son excellente stabilité [20].

II.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [21].

- **Les colorants acides ou anioniques** : Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.
- **Les colorants basiques ou cationiques** : Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.
- **Les colorants de cuve** : sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco dérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [21].

II.4. Les colorants alimentaires

Les Colorants alimentaires sont très utilisés dans les produits alimentaires surtout les colorants azoïques, ils sont présents dans de nombreux aliments, notamment, la margarine, les fromages, les confitures et les gelées, les desserts, les boissons, etc.. Vu leur effet toxique et les risques qu'ils peuvent entraîner chez les êtres humains, les pays développés se sont attachés à gérer leur utilisation et fait l'objet d'une évaluation scientifique rigoureuse. La classification la plus ancestrale de ces colorants est :

- **Les colorants naturels** : à l'instar du jus de betterave, ils sont présents dans la nature.
- **Les colorants de synthèse** : ils sont produits de façon industrielle, mais existent dans la nature. C'est par exemple le cas de l'extrait de paprika, qui est pourtant d'origine naturelle. À noter que la chlorophylle cuivrique est un colorant naturel modifié.
- **Les colorants artificiels** : ils n'existent pas du tout dans la nature [22].

II.4.1. Utilisation de colorant alimentaire

Leur utilisation touche les domaines tels que [22] :

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- Les liqueurs telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc...
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie.
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

II.4.2. Stabilité des colorants alimentaires

Les colorants alimentaires les plus sensibles sont les pigments naturels dont la stabilité sera conditionnée par la composition de l'aliment, le procédé de fabrication utilisé, l'emballage et la date limite de consommation [23]. Les facteurs qui influencent sur les colorants alimentaires sont présentés dans le tableau suivant (II.2).

Tableau II.2 : Facteurs influençant la stabilité des colorants alimentaires

Facteurs	Effets
Lumière	Décoloration
pH	Changements de couleur
Chaleur	Pas de changement de couleur
Oxydation	Dégradations, décolorations
Métaux	Dégradations, dépôts de calcium

II.4.3. Nature des colorants alimentaires

C'est un composé chimique coloré naturels qui se trouve dans la nature sous forme des plantes (ex : safran) ou synthétiques (liquide ou poudre...) en générale organiques. La

terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation [24].

II.4.4. Classification de colorant alimentaire

Il existe deux types de colorants Alimentaire :

- **Colorants naturels**

Il existe une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Jusqu'en 1850, les colorants alimentaires ont été d'origine naturelle. C'était des colorants pour la plupart organiques qui provenaient :

- ✓ de végétaux comestibles (carotte [orange], betterave [rouge], peau de raisin noir [noir], ...)
- ✓ d'extraits d'origine animale ou végétale non habituellement consommée (rouge cochenille provenant d'un insecte d'Amérique centrale [Coccus Cacti], stigmate de crocus [safran], ...)
- ✓ du résultat de la transformation de substances naturelles (caramel [marron], ...). Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques [24].

- **Colorants synthétiques**

Les colorants synthétiques sont des composés synthétisés à partir de première chaîne principale de base telle que le benzène,..... qui sont eux même issus synthétisée des huiles [24].

II.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [25].

II.6. Toxicité des colorants

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. Le sujet d'une étude toxicologique se fait sur une

substance ou sur les conditions externes et leurs effets délétères sur les organismes vivants, tissus, cellules ou organites. Selon la dose on distingue trois formes de toxicité [25] :

- La toxicité aiguë
- La toxicité subaiguë
- La toxicité à long terme

A l'exception des colorants alimentaires, les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières et les réceptacles de façon générale, peuvent nuire considérablement aux espèces animales et végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette nuisance pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissous dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes des différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, etc.) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes, ...etc) [26].

II.7. Phénomène de Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure II.1).

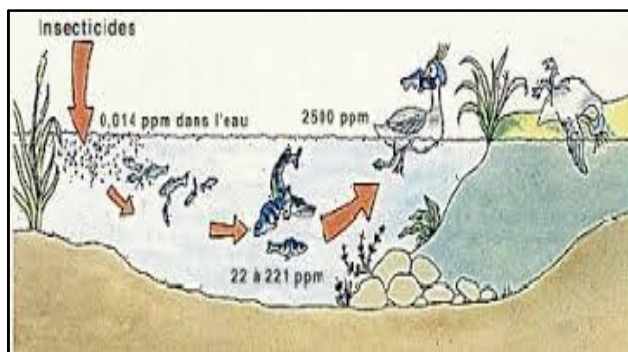


Figure II.1 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [23].

II.2.2. Pollution engendrée par les colorants textiles et leurs détections

L'industrie textile est parmi les industries anciennes et technologiquement complexes dans le monde, cette industrie utilise un grand volume en eau et en matières colorantes. Cependant, les effluents textiles sont classés parmi les effluents les plus pollués dans les différents secteurs. Ce sont des mélanges complexes contenant plusieurs substances polluantes : colorants, métaux lourds, et des additives chimiques utilisés au cours des opérations de teinture et d'impression. Ces composés sont caractérisés par une très bonne stabilité à la lumière, à la température, aux détergents et aux attaques chimiques et microbiologiques [18].

En définitivement, l'industrie textile génère beaucoup de rejets liquides chargés en divers polluants organiques et minéraux, ce qui pose un vrai problème à l'homme et à l'environnement. Face à ce problème, il convient de noter que les données publiées dans les normes algériennes sur les rejets de l'industrie textiles, ne précisent aucune teneur des colorants. Le chapitre suivant donne donc une revue bibliographique sur les méthodes de traitement des colorants textiles en vue d'une élimination maximale de ces polluants en minimisant la formation des sous-produits dangereux.

CHAPITRE III :
Procédés de traitement des usées
colorées.

L'objectif essentielle des procédés de traitement des eaux résiduaires est l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation et pouvant par suite être évacuée sans danger dans le milieu naturel ou bien être utilisée dans le cadre des mesures nécessaires à une bonne gestion de l'eau (recyclage), plus particulièrement en milieu industriel. Par exemple l'élimination des polluants organiques (colorants alimentaires) qui est l'objet de notre étude, est essentiellement le fait des procédés biologiques. D'une manière générale, le choix d'un traitement, doit prendre en compte nécessairement la charge organique et minérale de l'eau résiduaire à traiter. Selon cette composition, le traitement peut porter sur un ou plusieurs procédés associés que ce soit des procédés de traitement biologiques ou physico-chimiques. Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorants et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination avant de quitter l'usine [27]. Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont :

III.1. Traitement physicochimique

Il existe plusieurs techniques physico-chimiques pour le traitement des eaux usées colorées entre autres la filtration sur membrane, l'osmose inverse et l'adsorption. Cette dernière est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles vu sa mise en œuvre facile et peu coûteuse par rapport aux autres techniques [28].

III.1.1. Adsorption

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs). Dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps. L'utilisation des terres décolorantes comme les argiles activées, les argiles modifiées et les argiles de synthèse dans la décoloration des solutions colorantes a fait l'objet de plusieurs articles. Généralement les argiles décolorantes

Types montmorillonites sont utilisées dans l'élimination des colorants types cationiques (les colorants basiques), alors que les argiles de synthèse en particulier les doubles hydroxydes lamellaires (LDH) sont employés dans l'élimination des colorants anioniques (généralement les colorants acides) [28].

III.1.2. Electro-Sorption

En général, l'électro-sorption se définit comme un courant ou un potentiel de polarisation, Qui induit le phénomène d'absorption sur la surface chargée des électrodes. En effet, quand un champ électrostatique externe est appliqué entre deux électrodes et immergées dans un électrolyte aqueux, les ions sont attirés sur l'électrode de charge opposée, conduisant à un phénomène de séparation de charge à l'interface [29].

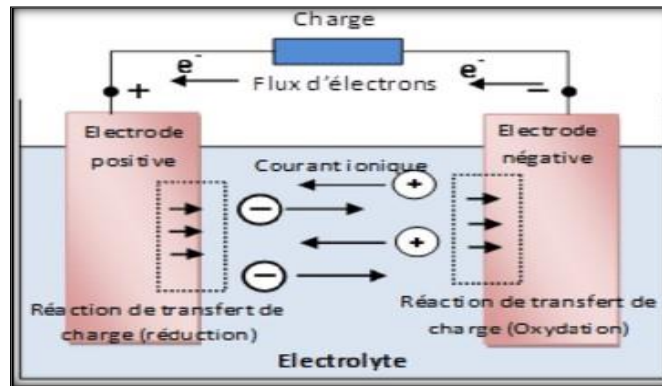


Figure III.1 : Principe de l'électro-Sorption

III.1.3. Coagulation-floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [29].

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de

traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

III.1.4. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une technologie innovante qui peut s'adresser à toutes les industries générant de la pollution d'origine minérale ou organique. Elle est basée sur le principe des anodes solubles. Il s'agit de générer des cations métalliques (Al^{3+} ou Fe^{3+}) dans l'eau usée en imposant un courant continu entre les électrodes (fer, aluminium ou alliage). Ces cations vont jouer le rôle de coagulant en formant des d'hydroxydes de fer ou d'aluminium [28].

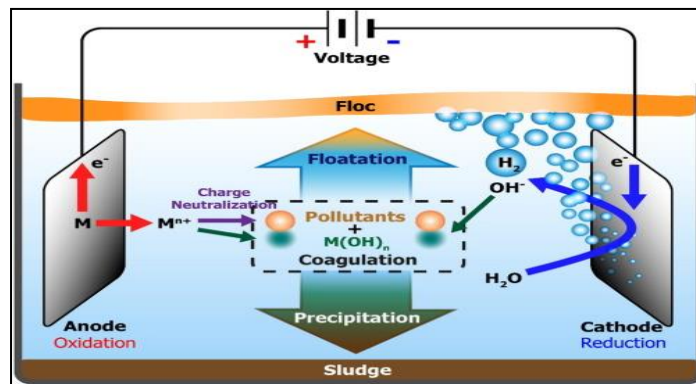


Figure III.2 : Principe d'électrocoagulation

III.1.5. Electro-Flottation

L'électro-flottation (EF) est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Elle est basée sur la génération d'hydrogène et d'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau par l'application du courant électrique à la solution traitée. Les bulles de gaz se forment à la surface des électrodes remontent à la surface du liquide, entrainement avec elles les particules en suspension [29].

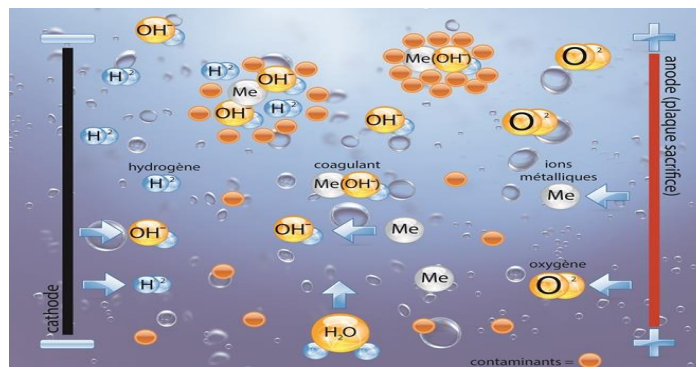


Figure III.3 : Principe d'électro-flottation

III.1.6. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [30], mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Une séparation par électrodialyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique continu. Des particules électriquement chargées à travers des membranes artificielles, imperméables à l'eau mais perméables aux anions (MA) ou aux cations (MC). Cette technique d'électrodialyse permet l'extraction et la reconcentration d'espèces ionisées, dans le but, soit de dépolluer ou dessaler un effluent, soit d'en récupérer des produits valorisables [30].

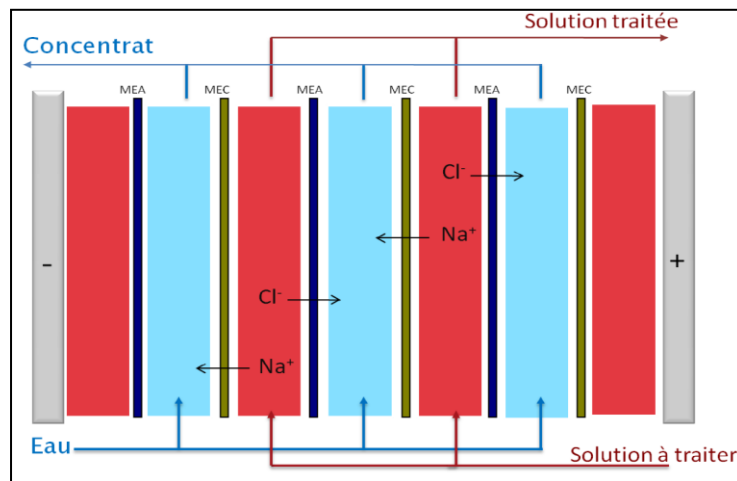


Figure III.4 : Principe de l'électrodialyse

III.2. Traitement biologique

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés, elle a été utilisée pendant plus de 150 années. Il y a deux types de traitement biologique, l'aérobie à besoin de l'air (l'oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur laboure activée, tandis que les bactéries anaérobiques fonctionnent en absence d'air [31].

III.2.1. Traitement aérobie

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et d'autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants réactifs y sont récalcitrants. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire ont des taux de décoloration importants [31].

III.2.2. Traitement anaérobie

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore. Mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines [31].

III.3. Les procédés d'oxydation avancée

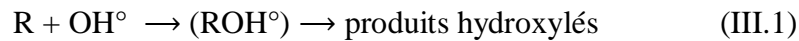
Appartenant à la dernière génération des techniques de traitement des eaux, les procédés d'oxydation avancée ont pour objectif la minéralisation complète des polluants en dioxyde de carbone, en eau et en composés inorganiques. Pour les charges polluantes trop élevées, les POA ont pour objet la dégradation des polluants et notamment les colorants en composés de toxicité et de concentration moindre que l'effluent de départ, ils présentent de nombreux avantages qui sont entre autres leur efficacité dans le traitement de dégradation de colorants d'effluents d'industries textiles ou agroalimentaires [32].

Les POA peuvent se regrouper en quatre grandes catégories qui sont :

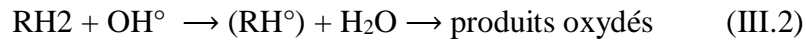
- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène [$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$] ;
- Les procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène [$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV] ;
- Les procédés d'oxydation sono-chimiques ;
- Les procédés d'oxydation électriques ou électrochimiques.

Ces technologies reposent sur la production d'entités radicalaires, comme les radicaux hydroxyles qui sont les substances oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels. Ce sont des espèces très actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Deux équations (III.1, III.2) ont été proposées pour décrire ces réactions :

1^{er} cas : addition du radical OH° sur le composé organique R



2^{ème} cas : élimination d'un atome d'hydrogène



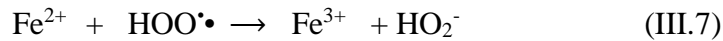
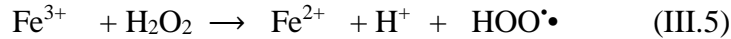
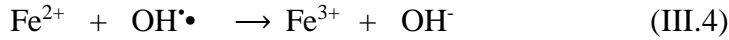
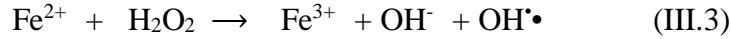
Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec une autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (HO_2° , O° , O_2^{2-}) participant également à l'oxydation des polluants.

III.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

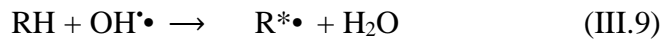
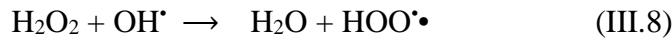
III.3.1.1. Réaction de fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

La réaction de Fenton consiste à mélanger dans une solution acide, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec un sel ferreux jouant le rôle de catalyseur (FeCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, etc.). En présence de Fe^{2+} , le peroxyde d'hydrogène se décompose en OH^* et OH^- (Eq:II.3). Fe^{2+} peuvent

aussi réagis avec les OH^* pour donner OH^- (Eq:II.4). Les ions ferriques Fe^{3+} générés peuvent être réduits par réaction avec le H_2O_2 en excès pour former des ions ferreux Fe^{2+} et les radicaux HOO^* (Eq:III.5). A leur tour, les radicaux HOO^* peuvent réagir avec Fe^{3+} pour former O_2 (Eq:III.6), et HO_2^- (Eq:II.7) [31].



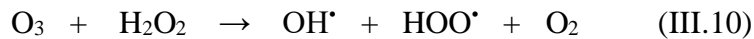
En absence de composés organiques, le radical OH^\bullet généré continue à réagir lentement avec le peroxyde d'hydrogène (Eq:III.8). En revanche, en présence de composés organiques (RH), le radical hydroxyl peut former, par abstraction d'hydrogène, un radical R (Eq:III.9).



L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont : le pH, la température, la concentration de catalyseur (Fe^{2+}), la concentration de H_2O_2 et la concentration initiale des polluants.

III.3.1.2. La Peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

La décomposition de O_3 en présence de H_2O_2 conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation (III.10). Pour cette raison, le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux.



Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, présence des réactions parasites consommant les HO^\bullet et le type de polluant. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des

rayonnements dans l'effluent et la réaction directe entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène est très lente pour des pH inférieurs à 5 [32].

III.3.2. Procédés photocatalytiques en phase homogène

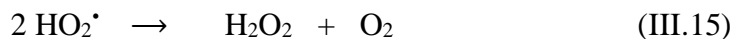
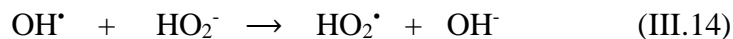
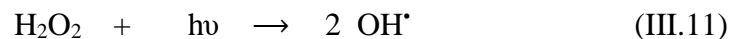
Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation [33].

Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes :

- 1) Photo-dégradation (photodissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et le dégrader ;
- 2) Oxydation par action directe des oxydants O_2 et H_2O_2 ;
- 3) Oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles.

III.3.2.1. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2)

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles. Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2 , ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $\cdot OH$ formés par photon absorbé [32], les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



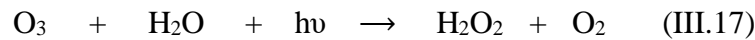
La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs, dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité) [32].

La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Pour être efficace, ce procédé nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. Ainsi, les eaux turbides contenant des composés organiques peuvent absorber les rayonnements UV, d'où la nécessité d'augmenter la dose d'UV, ce qui augmente le coût du processus.

Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, et du benzène, Ce procédé est utilisé aussi pour supprimer des esters phosphoriques de l'eau potable.

III.3.2.2. Photolyse de L'ozone (UV/O₃)

L'ozonation combinée au rayonnement UV (la peroxylation) est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a homolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm), Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de H₂O₂, soit par photolyse de H₂O₂ :



Le procédé UV/O₃ est plus efficace que UV/H₂O₂ pour la génération des radicaux hydroxyles pour des concentrations égales en oxydants et en utilisant des lampes UV à basse pression. Cette efficacité plus importante est due au coefficient d'extinction molaire à 254 nm de O₃ (3600 M⁻¹cm⁻¹) qui est largement supérieure à celui de H₂O₂ (18.6 M⁻¹cm⁻¹). Ainsi, une dose UV ou une concentration de H₂O₂ plus importante sont nécessaires pour générer le même nombre de radicaux hydroxyl par UV/H₂ que par UV/O₃.

Ce couplage (UV/O₃) a été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides, les herbicides, les colorants, et des composés organochlorés volatils (COCV) [32].

III.3.2.3. Procédé (UV/H₂O₂/O₃)

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure efficacité de génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variable, colorées ou troubles. L'équation globale de ce procédé UV/H₂O₂/O₃ est alors obtenue (Eq. III.21).

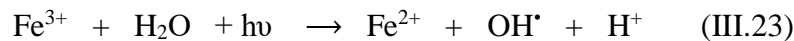


Plusieurs travaux ont montré que ce système de couplage très efficace par rapport aux autres, Trapido et al [32] ont montré que la combinaison de l'ozone avec le système UV/H₂O₂ est plus efficace pour la dégradation des nitrophénols que l'ozonation simple ou UV/H₂O₂. Concernant le traitement des colorants de textile, pas de référence trouvée avec ce système.

Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

III.3.2.4. Couplage réactif de Fenton/ultraviolet (Fe²⁺/H₂O₂/UV) (Photo-Fenton)

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton (Eq:III.22), utilise le fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles en présence du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton utilise en plus des rayonnements UV-Vis ($\lambda < 580$ nm) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ (Eq:III.23).



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe³⁺. Ainsi, l'irradiation permet la régénération des ions ferreux (Fe²⁺) par photoréduction des ions ferriques (Fe³⁺) sans consommer de peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyl [33].

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations [H₂O₂]/[Fe²⁺] présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier [31]. Le procédé photo-

Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes, comme par exemple les phénols [32, 33], les colorants [31] ainsi que les pesticides [32].

III.3.3. Procédé photocatalytiques en phase hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré sur la figure suivante :

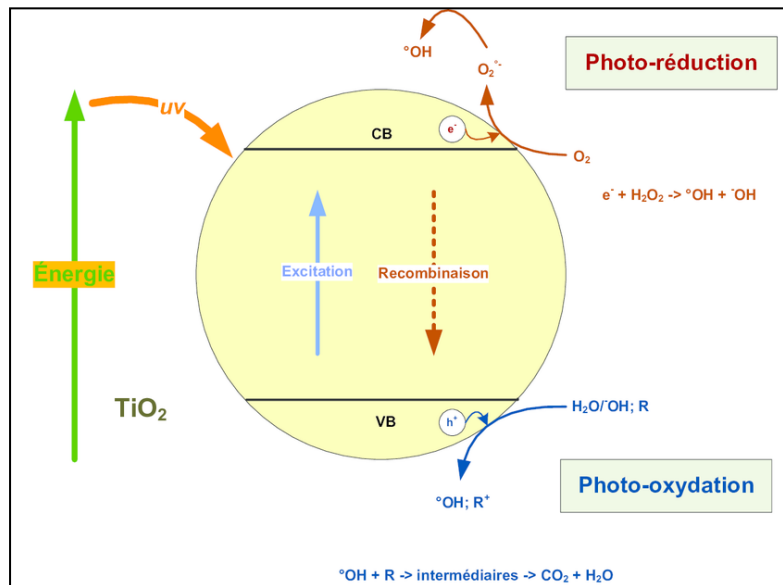


Figure III.5. Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique

Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques ; le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique [34].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

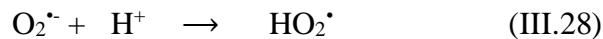
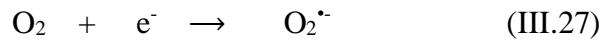
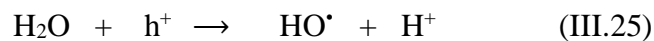
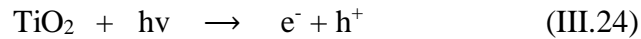
- 1- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur

- 2- Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3- Réactions en phase adsorbée
- 4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

III.3.3.1. Le photocatalyseur TiO₂

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO₂, ZnO, le TiO₂ présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants. L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation (ΔE) du semi-conducteur crée des trous déficitaires en électrons (h^+) dans les couches de valence et libère des électrons libres (e^-) dans la bande de conduction [35].

Les radicaux hydroxyles sont produits par oxydation de l'eau ou des ions hydroxyles (Eq. III.26-III.27) obtenus à partir de l'eau adsorbée sur la surface du semi-conducteur irradié, alors que les radicaux hydroperoxydes sont obtenus des radicaux anions super oxide $O_2^{\cdot-}$ formés à partir de O_2 .



La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène, qui empêche la recombinaison e^-/h^+ . Dans de telles situations, les transferts de masse entre solide-liquide et gaz-liquide limitent bien souvent le procédé. Cette méthode de dégradation comme la majorité des procédés d'oxydation avancée nécessite l'emploi d'agents externes dans la phase aqueuse mais son principal inconvénient est le manque de connaissance des produits de dégradation générés, les produits finaux pouvant être plus toxique que les colorants de départ [35].

III.3.3.2. Application au traitement d'effluents

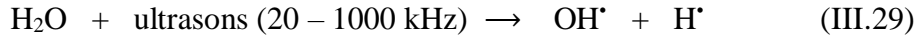
L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles. En outre, cette technique permet de transformer certains composés minéraux toxiques en composés moins toxiques. Il est en effet possible d'oxyder les anions, nitrite, sulfite, Cyanure et bromate en d'autres composés inoffensifs tels que NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2 et Br^- , respectivement. La photocatalyse permet également, par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, de détruire les polluants biologiques pathogènes tels que les virus, bactéries et moisissures. Dans le cas d'un effluent fortement chargé en matière organique, l'absorption trop importante de l'intensité de la radiation rend la technique inadaptée, sauf pour un traitement final [35].

III.3.4. Procédés d'oxydation sonochimique

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres (HO^\bullet ; $\text{H}_2\text{O}^\bullet$ et O^\bullet) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène. Aussi, à haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau. Ainsi, les ultrasons peuvent s'appliquer à l'éradication des pathogènes et à l'élimination des composés responsables des odeurs malodorantes présents dans les boues d'épuration [36].

L'action directe induite par les ultrasons est également intéressante pour le traitement d'effluents industriels. En effets, les ultrasons génèrent des bulles de cavitation, créant ainsi des micro-jets de liquide et de forces de cisaillement très puissants lors de leur implosion, lesquels sont favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel. Ainsi, les ultrasons peuvent avoir dans l'eau des effets biocides induits par ces phénomènes de cavitation qui brisent les cellules bactériennes. Lorsqu'une bulle de cavitation s'effondre (implosion), cela entraîne une élévation locale de température de plusieurs milliers de degrés (2000 à 5000 °C) et une pression de plusieurs centaines d'atmosphère (500 atm). Dans ces conditions extrêmes, des radicaux issus de la sonolyse de l'eau sont alors éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solutions. Les bulles de cavitation agissent alors comme des microréacteurs. En effet, lors du

phénomène de cavitation, la destruction/oxydation des polluants peut se faire de deux manières différentes, soit par attaque des radicaux libres, ou soit par pyrolyse.



Les mécanismes contrôlant la destruction dépendent de la nature du polluant, mais aussi de l'intensité de la cavitation, soumise elle-même aux conditions opératoires du réacteur sonochimique. Le processus de cavitation utilisé en traitement des eaux est réalisé en utilisant des ondes sonores de fréquences variant entre 16 KHz et 3 MHz.

III.3.5. Procédé d'oxydation électrochimique

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [37].

III.3.5.1. Electrochimie directe: Oxydation anodique

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH^\bullet) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau :

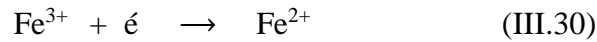
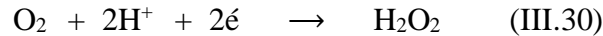


L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution par ce procédé.

III.3.5.2. Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène (Eq:III-31). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle

d'oxydoréduction (Eq:III.32) et il n'est pas observé de précipité ferrique, à cause de sa faible concentration et du pH du milieu.



La production continue de H_2O_2 en milieu aqueux est assurée par la réduction bi électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure, graphite modifié, feutre de carbone, ou cathode à diffusion d'oxygène. Il est couramment appliqué avec une anode de Pt mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO_2 , le diamant dopé au bore peuvent être utilisés. Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée pour l'anode. Les anodes devraient de préférence montrer des surtensions élevées pour le dégagement de l'oxygène. Quant à la cathode en feutre de carbone, elle a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande [37].

L'intérêt principal de ce procédé réside dans la capacité à minéraliser la matière organique présente dans la solution. La DCO (demande chimique en oxygène) permet de caractériser la pollution globale d'une eau par la matière organique. L'oxydation de la matière organique en composés minéraux au cours de l'électrolyse par des radicaux hydroxyles combinés avec le dioxygène permet de réduire la DCO de la solution. Dans une première étape, ces radicaux s'attaquent aux groupes chromophores des colorants dont la densité électronique est la plus forte, ce qui se traduit par une décoloration progressive de la solution [34].

Le procédé électro-Fenton dépend de deux facteurs majoritaires : la nature du catalyseur et l'intensité du courant, mais également par le pH du milieu. Le procédé électro-Fenton présente les avantages suivants:

- La production in situ et en continu du peroxyde d'hydrogène permettant un meilleur contrôle de la production des radicaux hydroxyles. Une concentration catalytique en Fe^{2+} est suffisante pour faire fonctionner le système Fenton grâce à l'électrogénération catalytique de celui-ci ; ce qui permet d'autre part, d'éliminer le dépôt de boues ferriques dans le milieu par comparaison au procédé Fenton ;
- L'opérationnalité optimale à température ambiante et pression atmosphérique ;

- Ce procédé peut être facilement combiné avec d'autres POA, notamment les UV, les ultrasons et le traitement biologique ;
- La quantité du catalyseur (cation métallique) introduite dans la solution est de l'ordre des concentrations présentes dans l'eau naturellement sous formes libres ou complexées par la matière organique naturelle. Cela présente un double avantage : non introduction du catalyseur dans le cas de traitement des eaux naturelles polluées et l'introduction directe des eaux usées traitées dans les milieux naturels sans traitement supplémentaire visant à éliminer le cation métallique (catalyseur) ajouté initialement.

Un des inconvénients du procédé électro-Fenton est que, comme le procédé Fenton, cette technique aussi est limitée par la nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution [34].

CHAPITRE IV :

Méthodologie, résultats et discussion.

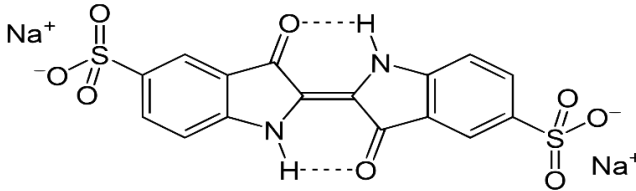
IV.1. Matériels et Méthodes

IV.1.1. Données sur le colorant utilisé (Indigotine, Carmin(e) d'indigo ; E132)

Ce colorant fait partie des colorants synthétiques ((plus précisément, des colorants azoïques ou proches, bien que l'indigotine ne contient pas de liaison azoïque $-N=N-$, il est souvent associé à cette catégorie pour ses propriétés similaires). C'est le selde sodium de l'acide 5,5'-indigodisulfonique, est un sel organique dérivé de l'indigo par sulfonation aromatique. Il est également un indicateur de pH. Sa formule chimique est : $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ et son poids moléculaire $PM = 466,35$ g/mol. Il se présente sous forme de poudre bleu à violet.

L'indigotine présente un pH proche de la neutralité. Elle est bien soluble dans l'éthanol et sa solubilité dans l'eau à 25 °C est de $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui en fait l'un des colorants alimentaires les moins solubles. Elle agit également comme indicateur redox, prenant une teinte jaune lorsqu'elle est réduite. Ce colorant possède une bonne résistance aux agents réducteurs, mais une stabilité relativement faible face à l'oxydation et à la chaleur. L'indigotine est encore largement utilisée pour colorer les sutures en nylon, les aliments et les médicaments. Elle sert aussi de colorant en biologie et de réactif pour la détection des nitrates et des chlorates.

Tableau IV.1 : Quelques données sur le colorant étudié (E132 ; indigotine).

indigotine	
Nom UICPA	5,5'-indigosulfonate de disodium
Apparence	Poudre bleu à violet de couleur
Formule brute	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Masse molaire	$466,353 \pm 0,026$ g/mol
T° fusion	$>300\text{ °C}$
T° ébullition	$>340\text{ °C}$
Solubilité	$10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau à 25 °C ; très soluble dans l'éthanol

Divers facteurs, tels que la température et le pH, influencent la dégradation du colorant E132 (indigotine ou carmin d'indigo). Ce colorant a la capacité d'absorber une partie du spectre lumineux visible grâce à sa structure chimique, qui comprend des groupements chromophores (notamment des noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) responsables de la couleur. Des groupements auxochromes, quant à eux, favorisent la solubilité dans l'eau ou permettent la formation de liaisons efficaces avec les groupements chimiques présents à la surface des matériaux à teindre.

Sous certaines conditions, l'indigotine peut se transformer en composés de plus faible poids moléculaire ou subir des modifications de couleur. La présence d'acides organiques ou d'ions inorganiques peut également intervenir dans ces processus de dégradation, ce qui pourrait avoir un impact sur la qualité des produits et potentiellement sur la sécurité alimentaire [38].

La plupart des colorants sont généralement peu ou non biodégradables, ce qui complique leur élimination dans l'environnement. Pour y remédier, diverses méthodes ont été développées, incluant des traitements physiques et chimiques tels que l'ozonation [39], [40], la coagulation-floculation [41], ou encore l'adsorption sur charbon actif [42]. Par ailleurs, plusieurs chercheurs [43-45] ont mis au point des techniques de photocatalyse, bien que ces méthodes soient souvent coûteuses en raison de l'utilisation de catalyseurs onéreux.

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi d'éliminer le colorant E132 (indigotine) en utilisant un système combiné d'électrocoagulation et d'adsorption (EC/adsorption), afin d'optimiser l'efficacité du traitement tout en limitant les coûts.

IV.1.2. Préparation des solutions et analyses du colorant

Un colorant alimentaire commercial, désigné par le code E132, a été utilisé dans cette étude. De couleur bleu à violet, il est couramment employé pour la coloration de divers produits alimentaires tels que les yaourts aromatisés, les fromages industriels, les crèmes glacées, les confiseries, les confitures, les assaisonnements et les soupes, entre autres.

Dans un objectif d'optimisation expérimentale, une solution du colorant a été préparée à une concentration initiale de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans de l'eau bi-distillée. Le spectre d'absorption dans le domaine du visible a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre Jenway 7315. Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre Hanna 211 Microprocessor, tandis que la conductivité électrique a été déterminée à l'aide d'un conductivimètre Hanna EC215.

Enfin, la turbidité de la solution colorée a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre Phywe System GMBH 2100N (Allemagne).

IV.1.3. Nature des Adsorbants utilisés.

Dans cette étude, trois types de charbons ont été utilisés comme matériaux adsorbants. Le premier est un charbon actif commercial (CAC) en poudre, fourni par la société Riedel-de-Haën. Le second est un charbon obtenu à partir de pelures de petits pois (CAPPP), issus de graines vertes immatures récoltées avant leur maturité dans les gousses (figure IV.1). Enfin, le troisième type est un charbon élaboré à partir de pelures de fèves (CAPF), provenant de *Vicia faba*, une plante annuelle de la famille des Fabaceae, communément cultivée pour ses graines (figure IV.2). Ces deux derniers charbons constituent des matériaux biosourcés, valorisant des déchets agroalimentaires dans une perspective de traitement durable.

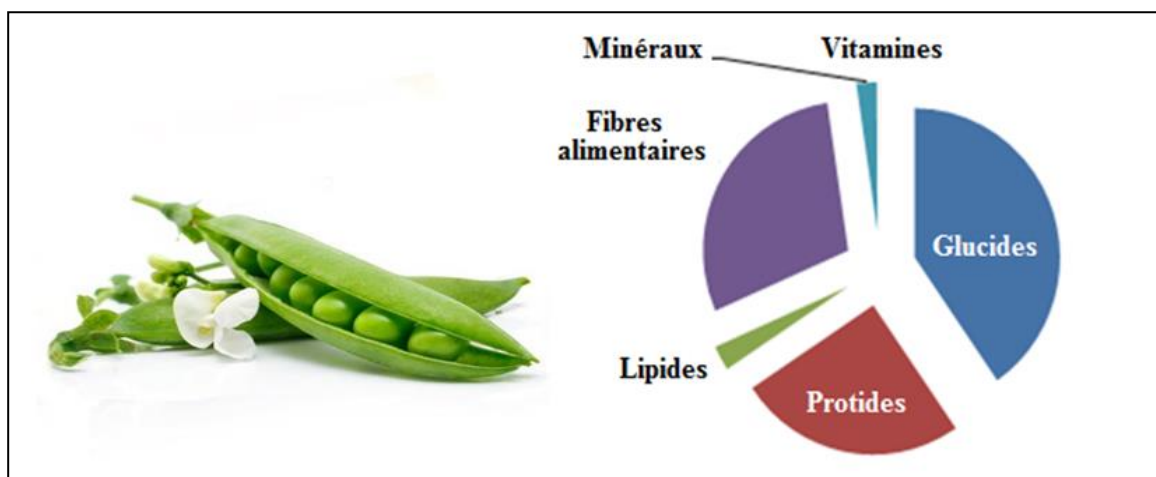


Figure IV.1:Photo de petits pois (gauche) et composition moyenne pour 100g de petits pois (droite)

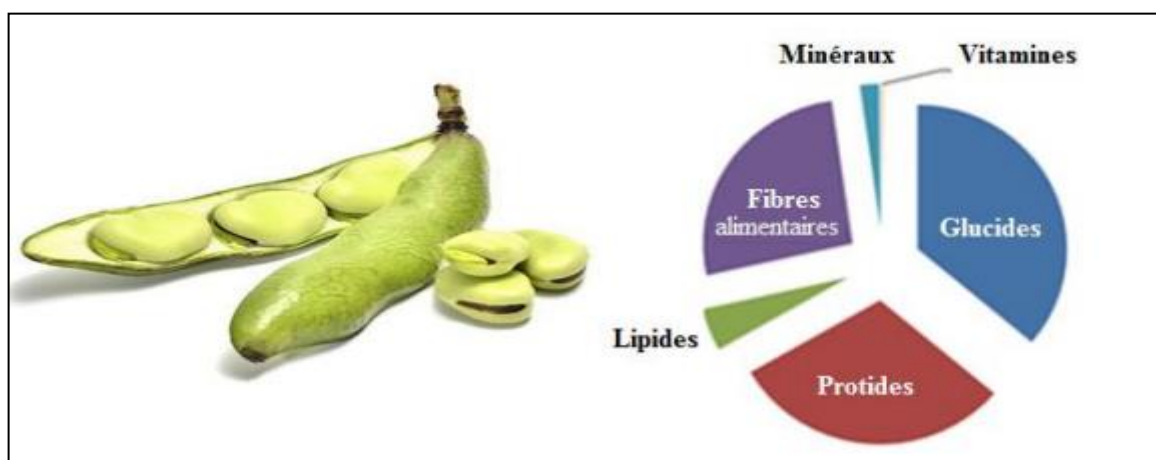


Figure IV.2 : Photo de fèves (gauche) et composition moyenne pour 100g des fèves (droite)

IV.1.4. Préparation des charbons actifs

Après séparation des graines de pois et de fèves de leurs pelures, ces dernières ont été soumises à un séchage initial à l'air libre, sous exposition directe au soleil pendant plusieurs jours, afin de réduire leur teneur en humidité. Les pelures de petits pois (PPP) et de fèves (PF) ont ensuite été broyées et tamisées afin d'obtenir une poudre homogène. Ce matériau a ensuite été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que le liquide de rinçage devienne clair, garantissant l'élimination des impuretés solubles. Après cette étape de purification, les échantillons ont été séchés dans une étuve à 60 °C pendant 48 heures, puis broyés une seconde fois pour affiner la granulométrie et obtenir une poudre homogène utilisable pour les expériences d'adsorption.

Dans la littérature, plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs sont rapportées, notamment les procédés physiques et chimiques. La synthèse de charbons actifs à partir de résidus agricoles par activation chimique a fait l'objet de nombreuses recherches. Les études menées par [46, 47] ont porté sur la préparation de charbons actifs à partir de pelures de petits pois (CAPPP) et de pelures de fèves (CAPF), dans le but de produire des matériaux adsorbants efficaces pour le traitement des eaux. Pour ce faire, l'acide phosphorique (H_3PO_4) a été utilisé comme agent d'activation chimique, en raison de son efficacité à développer la porosité du matériau et à améliorer ses propriétés adsorbantes.

IV.1.4.1. Activation avec l'acide phosphorique

Parmi les différents agents chimiques d'activation, l'acide phosphorique (H_3PO_4) est l'un des plus couramment utilisés pour la production de charbons actifs, en raison de son efficacité à développer une structure poreuse adaptée à l'adsorption [48, 49]. Dans cette étude, 10 g de chaque échantillon brut (pelures de petits pois, PPP, et pelures de fèves, PF) ont été imprégnés avec une solution d'acide phosphorique à une concentration de 1,5 M pour les PPP et de 3 M pour les PF. Les mélanges ont été soumis à une agitation constante à 250 rpm pendant 10 heures, puis transférés dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures afin de favoriser l'imprégnation chimique et la pré-activation des matériaux.

IV.1.4.2. Activation thermique (Calcination)

Les échantillons imprégnés ont été placés dans un four de calcination, avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min, puis maintenus à 450 °C pendant 1 heure. Les produits obtenus après calcination, à savoir les charbons actifs issus des pelures de petits pois (CAPPP) et des pelures de fèves (CAPF), ont été ensuite lavés avec une solution d'hydroxyde

de sodium (NaOH) à 1 M afin de neutraliser les résidus acides et éliminer les impuretés. Un rinçage répété à l'eau distillée a été effectué jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne environ 6,5. Enfin, les charbons activés ont été séchés dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures [50].

IV.1.4.3. Broyage des charbons (CAPPP et CAPF)

Le broyage des charbons en poudre constitue l'étape finale avant leur utilisation comme adsorbants pour l'élimination du colorant ciblé. Cette étape est cruciale dans la préparation des matériaux, car elle permet d'homogénéiser les échantillons, de réduire la taille des particules et d'augmenter la surface spécifique, améliorant ainsi les performances d'adsorption. À cet effet, une masse précise de chaque échantillon post-calcination a été placée dans une jarre contenant plusieurs billes, en respectant un ratio billes/poudre de 4:1. Le broyage a été réalisé à une vitesse de rotation de 350 tours par minute pendant une durée d'une heure.

IV.1.5. Équipement et conditions opératoires du traitement par Electrocoagulation-Adsorption.

Le montage expérimental du système combiné d'électrocoagulation-adsorption (EC/Adsorption), présenté en figure IV.3 et photo IV.1, comprend une cellule électrochimique en verre (bécher) dans laquelle sont immergées deux électrodes planes et parallèles, entre lesquelles circule la solution contenant le colorant à traiter (système statique). Ce réacteur se caractérise par une mise en œuvre simple et une utilisation aisée. Les électrodes, fabriquées en alliage d'aluminium, mesurent chacune environ 15 cm de longueur sur 5 cm de largeur, offrant une surface active d'environ 75 cm². La distance inter-électrode a été fixée à 1 cm, une valeur faible choisie afin de limiter la chute de tension ohmique et de réduire le risque de colmatage entre les électrodes.

Plusieurs paramètres ont été étudiés, notamment la densité de courant, la quantité et le type d'adsorbant, ainsi que la concentration initiale du colorant, à partir d'une solution synthétique de colorant en poudre à 50 mg·L⁻¹. La solution a été constamment agitée à l'aide d'un agitateur magnétique afin de réduire la surtension dans le réacteur d'électrocoagulation/adsorption. Des prélèvements ont été réalisés toutes les trois minutes pendant toute la durée de l'expérience. Chaque échantillon prélevé a été filtré à l'aide de filtres spécifiques permettant d'éliminer tous les floccs formés, garantissant ainsi des mesures d'absorbance précises. Par ailleurs, le pH de la solution a été contrôlé ponctuellement tout au

long du processus. Le taux de réduction de la coloration en fin d'expérience est calculé selon l'équation (IV.1) suivante :

$$TR(\%) = [(Abs_0 - Abs_{final})/Abs_0] * 100\% \text{ (IV.1)(Eq : IV.1)}$$

$Abs_0 - Abs_{final}$: Absorbance successivement avant et après EF/EC

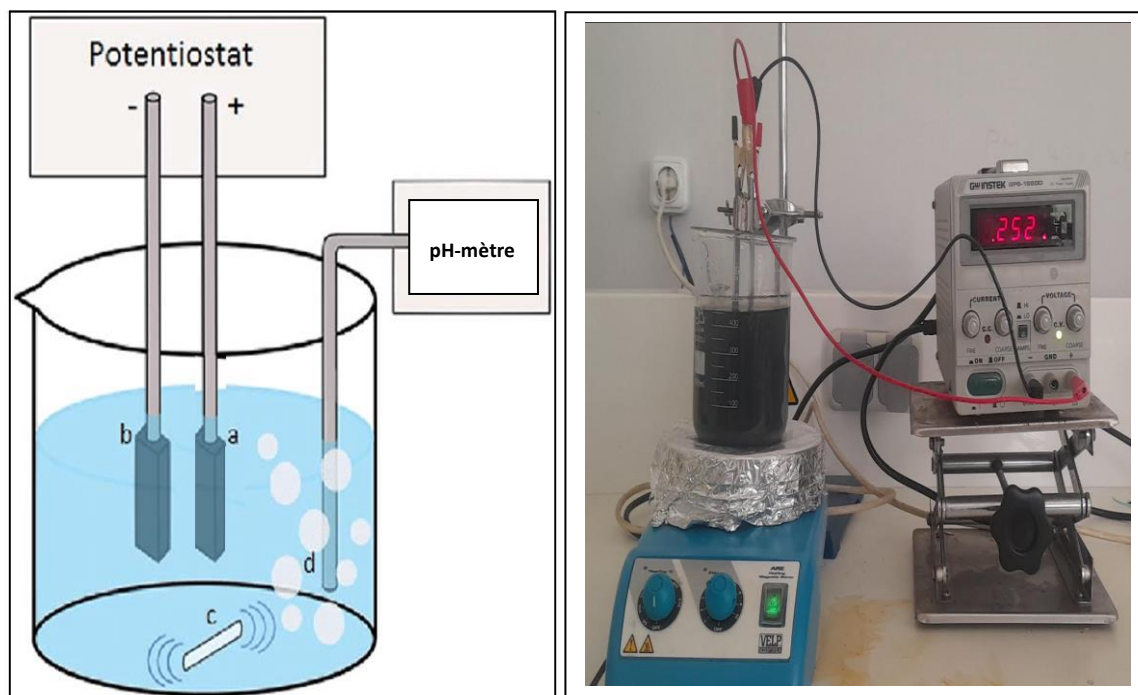


Figure IV.3 : Montage expérimental d'EC / Adsorption

Photo III.1 : Montage expérimental

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Données analytiques sur le colorant étudié (E132)

Comme mentionné précédemment, un colorant a été étudié. Le tableau IV.2 présente plusieurs caractéristiques physico-chimiques de ce colorant. On observe qu'à la concentration de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ utilisée, le colorant présente une absorption maximale identifiable par une valeur de λ_{max} (en nm). Le spectre d'absorption dans le domaine visible correspondant est illustré en figure IV.4. En l'absence d'une structure chimique de référence précise et compte tenu des valeurs mesurées de pH, il est compréhensible que les valeurs de turbidité observées soient faibles, comparables à celles relevées dans les eaux potables. De même, les conductivités des solutions aqueuses préparées ne s'éloignent pas significativement de celles des eaux potables.

Les tests de stabilité du colorant dans le temps ont été réalisés sur un échantillon à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, conservé dans un flacon ambré à l'obscurité, ouvert une fois tous les trois jours pour mesurer l'absorbance. Ces essais ont révélé une bonne stabilité du colorant, puisque aucune variation significative de l'absorbance initiale ni du pH (figure IV.5) n'a été observée pendant la période de conservation de 21 jours. En revanche, des variations légères, tant au niveau de l'absorbance que du pH, ont été notées lorsque l'échantillon était exposé à la lumière.

Tableau IV.2 : Quelques caractéristiques du colorant étudié.

Couleur	Orange
λ_{max} (nm)	608
pH ₀	6.58
Turbidité(NTU)	09
Absorbance	0.1822
Concentration (mg/L)	50
Conductivité initiale ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	330

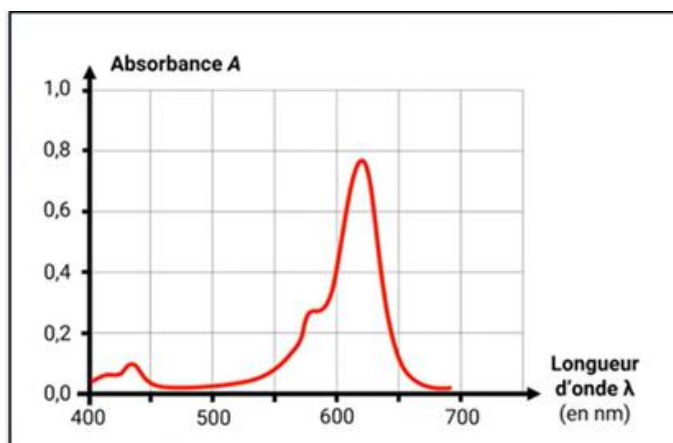


Figure IV.4 : Spectre du colorant étudié

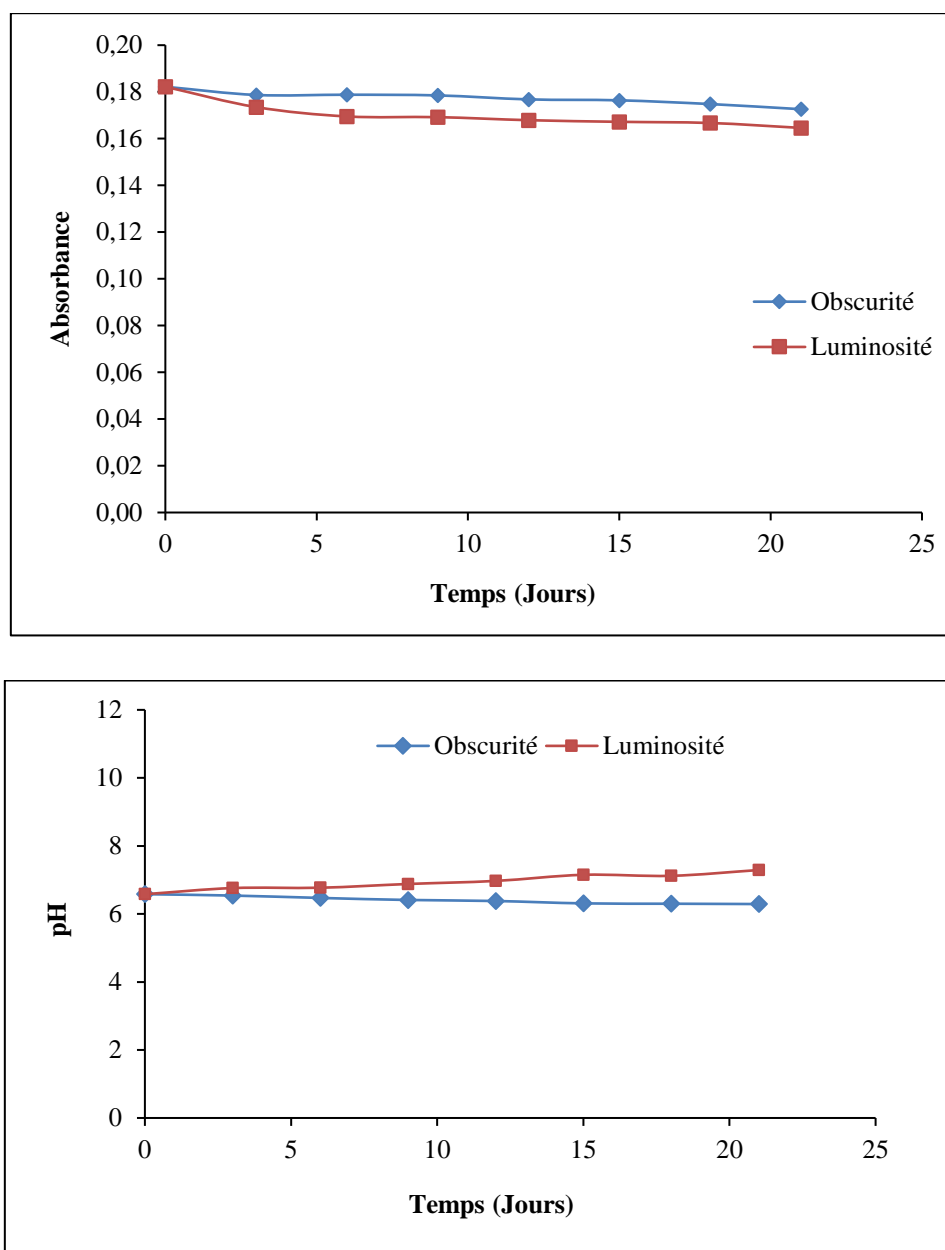


Figure IV.5 : Essais de stabilité ou de conservation des colorants dans le temps

IV.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage du colorant étudié

La courbe d'étalonnage du colorant étudié a été établie à partir d'une solution mère de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ diluée dans de l'eau bi-distillée pour obtenir des solutions filles aux concentrations de 5, 10, 20, 30, 40 et $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Toutes les solutions préparées ont été analysées par spectrométrie dans le visible, à la longueur d'onde maximale préalablement déterminée, soit $\lambda_{\text{max}} = 608 \text{ nm}$. Le tracé de la courbe d'étalonnage, représentant l'absorbance en fonction de la concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), est présenté en figure IV.6. Il montre un bon coefficient de corrélation sensiblement égal à l'unité.

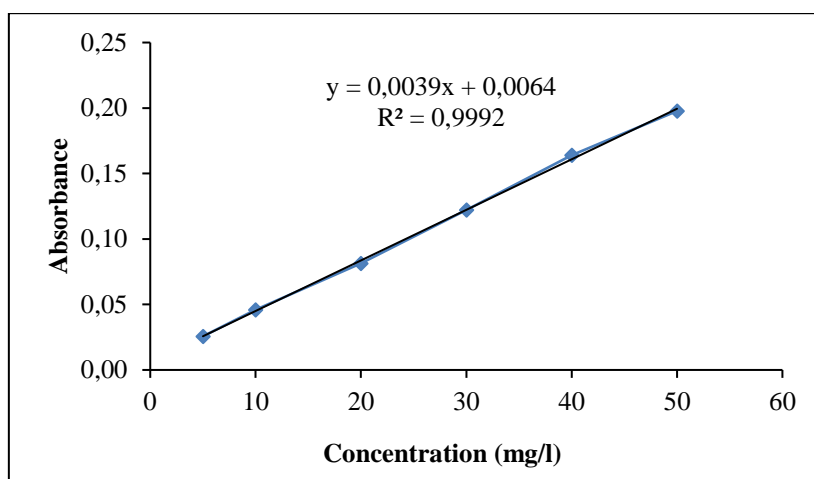


Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage du colorant étudié

IV.2.3. Résultats de l'optimisation d'élimination du colorant dans les eaux par Electrocoagulation/Adsorption

L'échantillon d'eau à traiter, a été réalisé en milieu synthétique (colorant plus eau bi-distillée). Le système combiné de traitement électrochimique adopté est l'électrocoagulation-Adsorption (EC/Ads) en mode statique (oxydation électrochimique-Adsorption). L'optimisation de système envisagé est nécessaire ; nécessite l'étude d'un certain nombre de paramètres influents sur l'efficacité du traitement par les deux procédés. Pour cela, et pour mieux optimiser ce système combiné d'EC/Ads, nous avons examinés les paramètres comme la densité de courant, le type et la quantité d'adsorbant, pH du milieu et la concentration initiale de colorant. Certains facteurs ont été suivis ponctuellement pour mieux comprendre les mécanismes et les phénomènes mis en jeu dans le réacteur, tels que le pH et l'absorbance de colorant. L'analyse de la DCO et la perte de masse à l'anode sacrificielle sont des paramètres à contrôler en fin de traitement, car ce sont des paramètres importants pouvant limiter l'emploi de cette combinaison de procédés.

IV.2.4. Résultats d'élimination du colorant par électrocoagulation – Effet de la densité de courant :

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la densité de courant sur l'efficacité d'élimination de la coloration par une technique électrochimique d'électrocoagulation. Ce processus fonctionne de manière optimale en produisant la quantité requise en coagulant (Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Al^{3+}) dans la solution via l'oxydation anodique, des pH qui favorisent la formation de complexes amorphes insolubles, et d'autres phénomènes d'oxydo-réduction mis en solution. [51-53]. Pour le procédé d'électrocoagulation envisagé, plusieurs paramètres

peuvent influencer l'efficacité d'élimination du colorant, notamment la densité de courant. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'examiner son influence sur l'efficacité de réduction de la couleur.

Afin d'évaluer l'efficacité du traitement par électrocoagulation, nous avons opté de tester la densité de courant en fixant les autres paramètres optimaux obtenus dans nos études antérieures, tels que l'espace inter électrode (1cm), type et concentration de l'électrolyte support, nature des électrodes (Al/Al)...etc.

Les expériences ont été réalisées avec l'ajout d'un électrolyte support de chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de 20 mg/l. Ce choix est justifié par l'existence déjà au sein du laboratoire. Dans la série d'expériences, six valeurs de densités de courant dans la plage de 3 à 16 mA.cm⁻² ont été appliquées pour les électrodes d'alliage d'aluminium à une solution de pH libre égale 6.3, une distance inter-électrodes établie à 1 cm, une concentration initiale en colorant de 50 mg/l, un temps d'électrolyse de 30 min. Les résultats sont illustrés dans la figure IV.7.

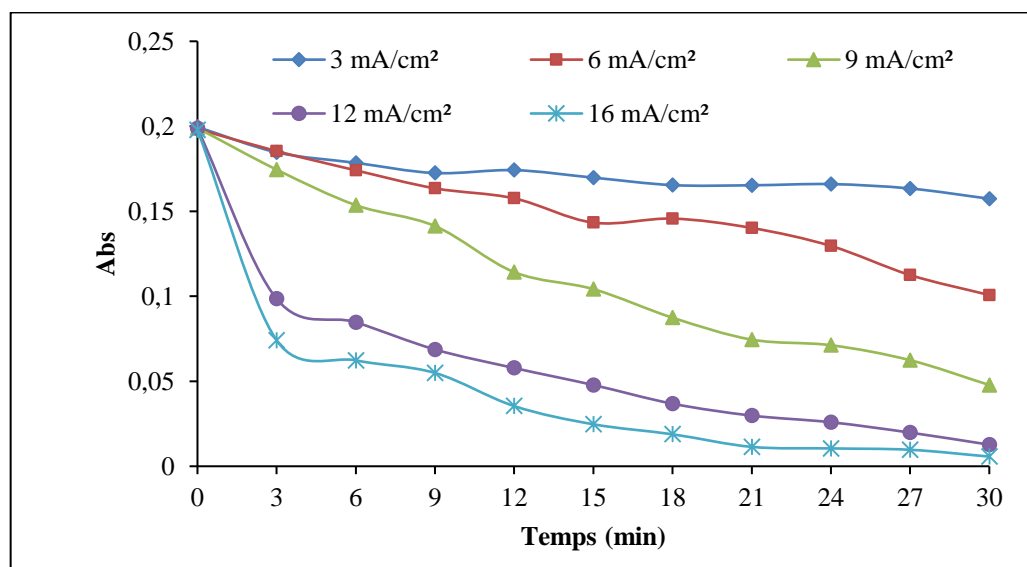


Figure IV.7 : Évolution de l'absorbance du colorant étudié en fonction du temps avec différentes densités de courant (électrodes en alliages d'aluminium, Espace inter électrodes 1 cm, électrolyte support NaCl à 20 mg/l ; T = 24°C ± 1 ; Agitation = 200rpm, temps d'électrolyse = 30 min ; pH initial = 6.3)

La performance d'élimination de la coloration par le processus d'EC a été contrôlée à différentes densités de courant pendant 30 min d'expérience, on peut constater que l'absorbance décroît avec le temps pour les cinq densités de courant. Toutes les densités de courant appliquées conduisaient à une diminution de l'intensité de la coloration, le taux de

réduction le plus important est d'environ 96 % avec la cinétique la plus rapide, ce taux est observée avec une densité de courant 16 mA/cm² après 30 min d'électrolyse, des taux d'abattelements de 23, 50, 75 et 92% ont été observés respectivement avec 3, 6, 9 et 12 mA/cm² après un temps de 30 min d'expérience.

Il est à noter que le processus d'EC montre des efficacités limitées pour réduire l'intensité du colorant étudié avec des faibles densités de courant (3, 6 et 9 mA/cm²). Ainsi, il est également à noter que les cinétiques d'élimination sont lentes, car qu'après neuf minutes d'électrolyse, les taux d'abattement enregistrés ne dépassent pas 15, 20 et 25% pour ces trois densités. Ceci est expliqué par l'insuffisance de la quantité produite en coagulant (Al³⁺), et l'inefficacité des réactions d'oxydo-réduction et d'autres mécanismes liés à l'hydrodynamique dans la cellule d'EC.

Il faut noter que la densité de courant est associée directement à l'intensité du courant et au potentiel mis en œuvre. L'application d'une tension en tant que densité de courant est essentiellement à l'origine de l'oxydation électrolytique de l'électrode et favorise par la suite la production de Al³⁺ en solution, ce qui entraîne la déstabilisation des polluants. Finalement, divers processus peuvent avoir lieu, comme la formation et la précipitation de floccs, ainsi que des réactions chimiques d'oxydoréduction [54, 55].

Pendant le processus d'EC, le pH du milieu change ; les écarts observés entre les pH initiaux et finaux sont remarquables surtout pour les essais de dépollution à pH initial inférieur à 7. Pour la densité de 16 mA/cm, la valeur de pH enregistré en fin de l'expérience est de 8.79 (figure IV.8), Cette valeur pourrait être justifiée par la production importante de OH⁻ en solution grâce aux réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes, en particulier à la cathode. La production d'ions OH⁻ provoque une augmentation de la basicité du milieu, ce qui entraîne par la suite à une augmentation du pH. Ces ions hydroxydes réagissent avec les cations métalliques Al³⁺ pour former des complexes amorphes insolubles tels que Al(OH)₃, les hydroxydes métalliques participent ensuite pour formés la boue flottante. L'observation de l'évolution des pH finaux, suggère que l'EC, présente une certaine capacité tampon liée à l'équilibre entre la production et la consommation d'OH⁻. Ceci empêche le changement brusque de pH particulièrement en milieu alcalin [56, 57].

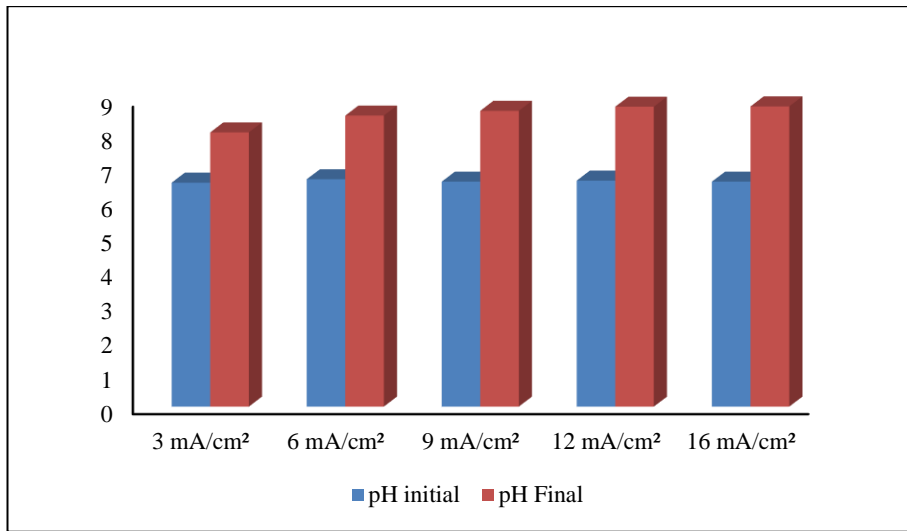


Figure IV.8 : Mesures de pH initial et final lors de traitement d'EC avec différentes densités de courant.

La figure IV.9 illustre les courbes de spéciation de l'aluminium en fonction de pH à 25 °C. En effet, à des pH très acides (<3) les cations dominantes sont (Al³⁺). Alors que, à des pH légèrement acides (4,5 et 6), ils se forment généralement dans la solution des espèces comme AlOH²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)_{3(s)} (Eq IV.2, IV.3 et IV.4), les pH entre 6 et 8 où la solubilité de Al(OH)₃ est très faible, il y a peu d'espèces solubles à ces pH. Les pH basiques (>8) favorisent la formation de d'autres espèces solubles mais sous forme d'anions hydroxylés (Eq : IV.5)

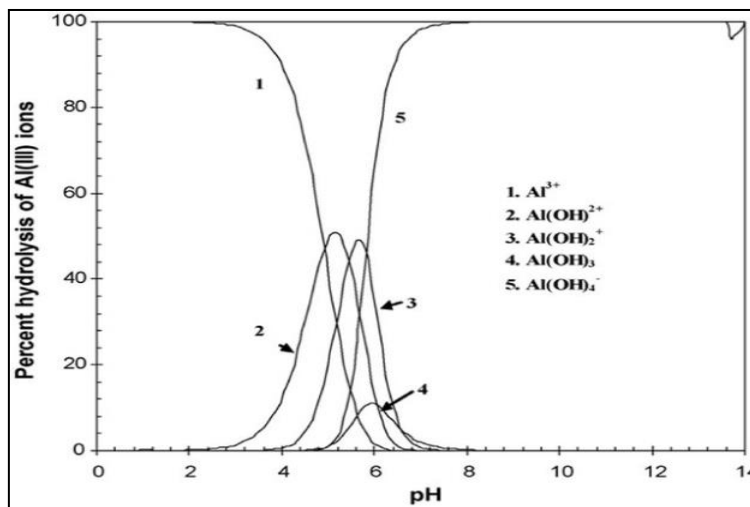
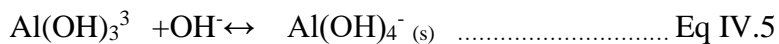
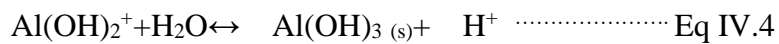
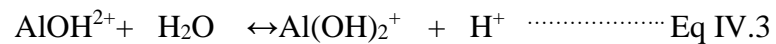


Figure IV.9 : Spéciation des espèces d'Al en fonction du pH à T = 25 °C.

Ainsi, la combinaison de deux techniques telles que l'électrocoagulation et l'adsorption augmente considérablement l'efficacité de la coloration de la coloration des eaux. Car tout au long de la plage de pH (3 à 8), plusieurs mécanismes sont à l'œuvre, soit par les processus d'oxydation et de réduction ; soit par déposition des molécules de colorant sur les surfaces des adsorbants et leur agglomération [58].

Néanmoins, en traitement des eaux usées par n'importe quel procédé (physico-chimique ou biologique), le contrôle d'un paramètre indicateur de la pollution tel que la DCO est important pour mieux évaluer l'efficacité de traitement appliqué, dans cette partie d'étude, l'analyse de la DCO est intéressante pour confirmer l'élimination des molécules organiques du colorant étudié après traitement électrochimique adopté, mais pour des raisons de la non disponibilité de cette analyse au laboratoire, nous avons pas pu mesurer ce paramètre. Les résultats sont dans l'histogramme ci-dessous.

IV.2.5. Résultats d'élimination du colorant par Adsorption

Dans la littérature, l'élimination des colorants des eaux par la technique d'adsorption est largement étudiée [59, 60]. Cette technique offre plusieurs avantages tels que, ses efficacités importantes, sa simplicité de mise en œuvre et de son faible coût. Elle est fondée sur le déplacement des molécules de colorant de la phase aqueuse vers la surface d'un matériau adsorbant, comme le charbon actif, les argiles traitées ou d'autres matières biosourcées, ce qui permet une purification efficace de l'eau. L'efficacité de ce procédé d'adsorption dépend de plusieurs facteurs comme la surface spécifique du matériau adsorbant, la nature chimique des substances impliquées et la température. De plus, la quantité de l'adsorbant peut avoir un impact sur l'efficacité de l'adsorption, car elle détermine le degré de l'adsorption, ce dernier est intimement lié au rendement d'élimination, et plus précisément à la quantité de polluant retenue par unité de masse d'adsorbant.

L'étude de l'influence de la masse de l'adsorbant sur la réduction de la coloration est nécessaire puisque la surface de contact justifie la faisabilité du procédé en termes de quantité et de temps d'agitation pour d'homogénéisation (adsorbant et adsorbant) donc de consommation énergétique et le coût du procédé [61]. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'étudier ce paramètre de quantité d'adsorbant avec les valeurs suivantes : 25, 50, 75, et 150 mg sur l'efficacité d'élimination du colorant (E132) dans les eaux (eaux de robinet) par adsorption avec les matériaux préparés (PF et PPP). Cela nous donne la possibilité de comparer les taux de réduction avec d'autres systèmes envisagés comme l'EC, l'EC/adsorption (CAC), l'EC/Adsorption (CAPPP) et l'EC/Adsorption (PF). Les expériences ont été réalisées à pH libre

~ 6.7, temps de contact de 30 min et une concentration initiale de colorant de 50 mg/l. Après avoir été filtrée, la solution a été analysée pour mesurer l'absorbance (puis sa concentration), ce qui nous permet de déterminer le taux d'élimination du colorant. Les résultats de cette influence sont illustrés dans la figure ci-dessous (**figure IV.10**).

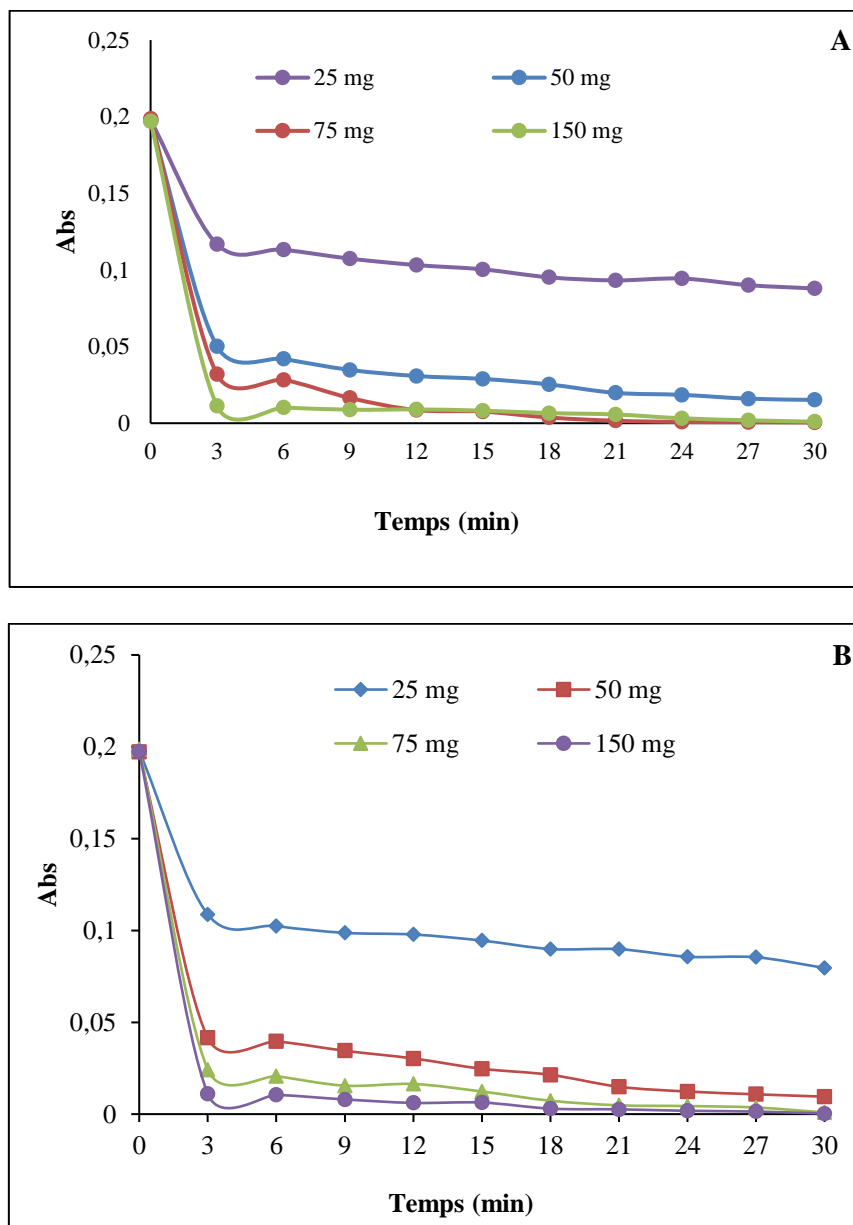


Figure IV.10 : Évolution de l'absorbance du colorant étudié en fonction du temps avec différentes masses de l'adsorbant ($T \sim 24^{\circ}\text{C}$; Agitation = 200 rpm pendant 30 min ; concentration initiale de colorant = 50 mg/l ; Adsorbant (**A** : CAPP ; **B** : CPF)).

Les résultats de cette influence montrent (**figure IV.10**) une bonne élimination de la couleur avec les quantités de 150 mg après trois minutes de contact pour les deux matériaux (PF et PPP), le taux d'élimination atteint son maximum (>99%) pour des masses de 75 et 150

mg mais avec un temps de contact de 30 minutes. Alors que les taux d'élimination sont entre 90 et 94 % avec 50 mg d'adsorbant et un temps de contact de 30 minutes pour les deux adsorbants (PF et PPP). Ainsi, pour la masse de 25 mg, le taux d'abattement ne dépasse pas 60 % avec les deux adsorbants pendant 30 minutes. Cela s'explique par le fait qu'une plus grande quantité d'adsorbant présente davantage de sites actifs pour l'adsorption, ce qui augmente la probabilité de piéger les molécules de colorants dès le début du processus et accélère la cinétique d'élimination. Des résultats similaires ont été observés pratiquement par plusieurs auteurs, ils ont observés souvent une diminution de la vitesse d'abattement et, parfois, une augmentation du temps nécessaire pour atteindre un seuil de décontamination donné lorsque la masse de l'adsorbant diminue. Toutefois, dans certaines situations spécifiques, une réduction de la quantité d'adsorbant semble réduire temporairement le temps requis pour parvenir à l'équilibre, surtout si les sites d'adsorption sont facilement accessibles ou si l'adsorbant possède une surface spécifique importante [62].

La figure IV.11 présente les pH initiaux et finaux des essais d'adsorption d'un colorant E132 par des adsorbants (PF et PPP), il est à noter que les pH finaux sont proches de la neutralité ce qui est requis par les normes environnementales pour les rejets d'eaux traitées. En plus, aucune neutralisation supplémentaire n'est nécessaire, ce qui permet une réduction de coût, une simplicité de la chaîne de traitement.

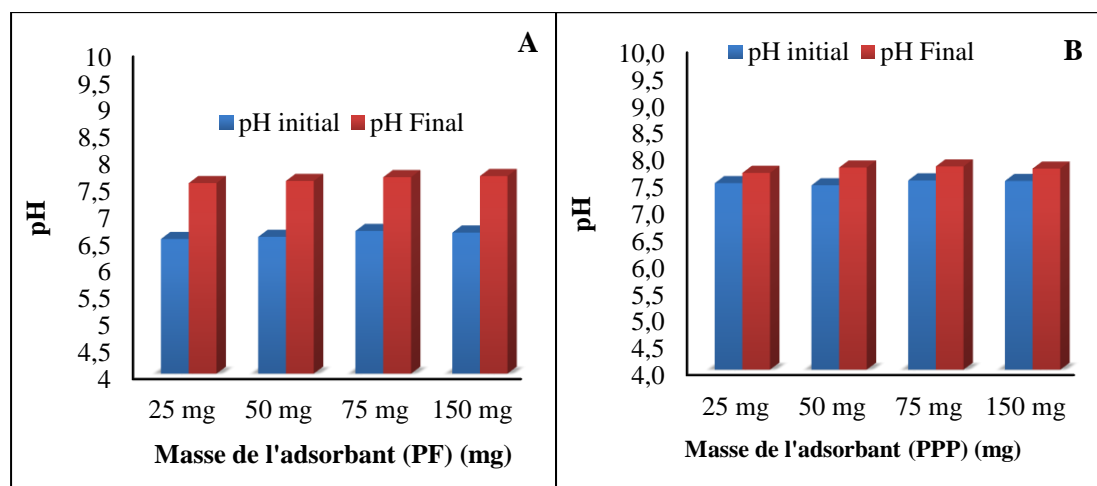


Figure IV.11 : Mesures de pH initiaux et finaux lors de traitement d'adsorption avec différentes masses d'adsorbant PF et PPP.

IV.2.6. Résultats d'élimination du colorant par couplage électrocoagulation/adsorption

L'échantillon d'eau à traiter, a été réalisé en milieu synthétique (colorant plus eau de robinet). Le traitement physico-chimique employé est l'EC/Adsorption en mode statique. L'optimisation de traitement adopté est importante ; nécessite l'étude de l'influence de certains paramètres sur l'efficacité du traitement adopté. Dans l'objectif de mieux optimiser cette association de procédés, et voir l'effet de l'ensemble de phénomènes et réactions mises dans la solution, nous avons travaillé essentiellement sur les paramètres clés influençant les deux techniques qui sont, la densité de courant pour l'EC et la masse de l'adsorbant.

L'effet de premier paramètre sur l'efficacité de traitement par EC/Adsorption a été examiné par cinq valeurs pour la densité de courant (3, 6, 9, 12, et 16 mA/cm²) avec une masse d'adsorbant de 20 mg de PF, La deuxième série est consacré à l'examen de cinq masses d'adsorbant CPF (20, 50, 75 et 150). Ainsi, et afin de définir l'efficacité de système de traitement employé (EC/Adsorption), il est encore tenté à tester deux masses (25 et 50 mg) pour le CAPPP et CAC avec une densité de courant de 6mA/cm². Cela nous donnera par la suite la possibilité de comparer l'efficacité des traitements envisagés tels que : l'électrocoagulation, l'adsorption, l'EC/Adsorption (CPF), l'EC/Adsorption (CAPPP) l'EC/Adsorption (CAC). Toutes les expériences ont été réalisées sous mêmes autres conditions tel que : l'espace inter électrodes 1 cm, électrolyte support NaCl à 20 mg/l ; électrode Al/Al ; T ~ 24°C ; Agitation = 200 rpm pendant 30 min. Les résultats sont illustrés dans les figures **IV.12** et **IV.13**.

On voit clairement qu'y a une dégradation de la coloration quel que soit la valeur de la densité de courant appliquée ou masse d'adsorbant utilisée. La figure **IV.12** indique qu'avec une masse d'adsorbant (25 mg ; PF) pour le système de traitement (EC/Adsorption), le taux d'abattement augmente d'une densité à l'autre. De ce fait, pour la masse de 25 mg en adsorption seulement, le taux d'abattement obtenu est de l'ordre de 60 %, alors qu'avec la combinaison des deux procédés (6 mg d'adsorbant et une densité de 3 mA/cm²), le taux d'abattement enregistré est environ 83 %, soit une augmentation de 23 % d'abattement, tandis que pour la densité de 6 mA/cm², le taux d'abattement est d'environ 86 %, soit une amélioration de 26%.

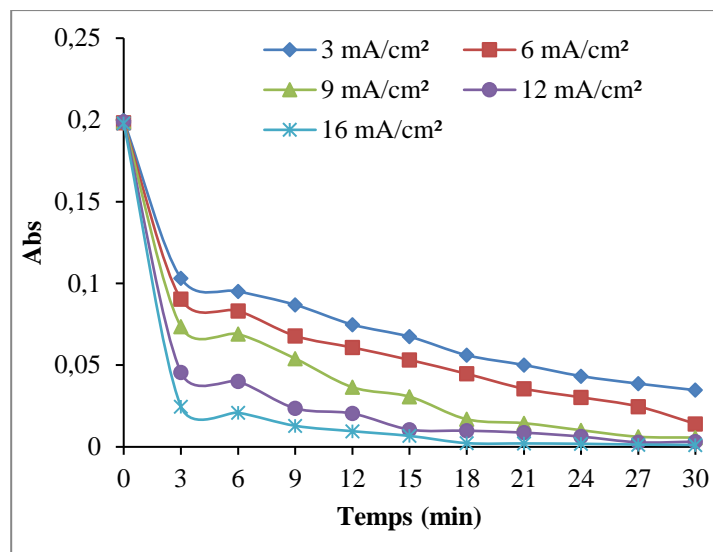


Figure IV.12 : Évolution de l'absorbance du colorant étudié en fonction du temps à différentes densités de courant (Espace inter électrodes 1 cm, électrolyte support NaCl à 20 mg/l ; électrode Al/Al ; T = 24°C ± 1 ; Agitation = 200 rpm pendant 30 min ; Quantité de l'adsorbant (25 mg PF), pH libre = 6.7).

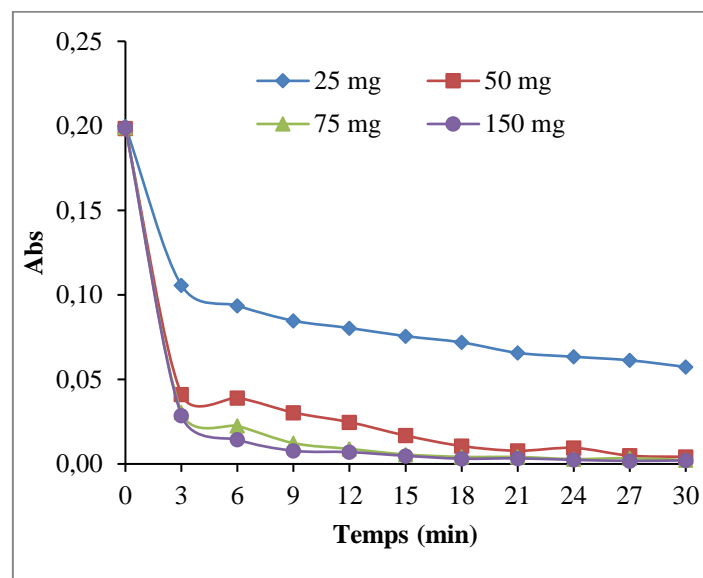


Figure IV.13 : Évolution de l'absorbance du colorant étudié en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant PF (Densité de courant : 6 mA/cm² ; Espace inter électrodes 1 cm, électrolyte support NaCl à 20 mg/l ; électrode Al/Al ; T = 24°C ± 1 ; Agitation = 200 rpm pendant 30 min ; pH libre = 6.7).

Les résultats de la courbe **IV.13** indiquent ainsi l'augmentation des taux d'abattement d'une masse à l'autre par un traitement de combinaison des deux procédés en comparant avec les mêmes quantités d'adsorbant en adsorption seulement. Les courbes confirment la particularité de l'adsorption qui est un effet très dominant par rapport à l'électrocoagulation, cette particularité réside dans la sélectivité et la capacité de fixer les molécules sur la surface des matériaux [63, 64].

Les résultats des deux figures montrent clairement l'action de l'électrocoagulation sur le système de traitement combiné employé (EC/Adsorption), ou il a amélioré l'efficacité d'élimination en comparant avec l'adsorption. Cette amélioration est due principalement à l'action de déstabilisation des colloïdes, et précipitation des matières en suspension, ce qui libère ensuite les sites d'adsorption pour les autres composés plus fins ou dissous. Ainsi, l'avantage de cette combinaison est la modification de pH du milieu qui peut influencer la spéciation chimique des contaminants et la surface des matériaux adsorbants. Ce changement de pH peut améliorer l'affinité électrostatique entre les matériaux adsorbants et les polluants [65, 66].

IV.2.7. Comparaison des efficacités d'élimination du colorant par Electrocoagulation, Adsorption et Electrocoagulation / Adsorption.

Cette partie d'étude permette de faire des comparaisons d'efficacité des traitements envisagés, adsorption, électrocoagulation, électrocoagulation / adsorption avec CAC, électrocoagulation / adsorption avec CAPPP et électrocoagulation / adsorption avec CAPF. C'est pour ces raisons que nous avons valorisés des déchets agricoles avec des coûts très réduits pour les utiliser comme adsorbants après leur activation chimiques et thermiques. Les résultats de la courbe **IV.14**, ont été choisis aux conditions optimales de densités de courant, espace inter-électrodes, conductivité électrique et quantité d'adsorbant pour l'électrocoagulation et l'électrocoagulation / adsorption, ainsi la quantité d'adsorbant et le temps de contact pour l'adsorption.

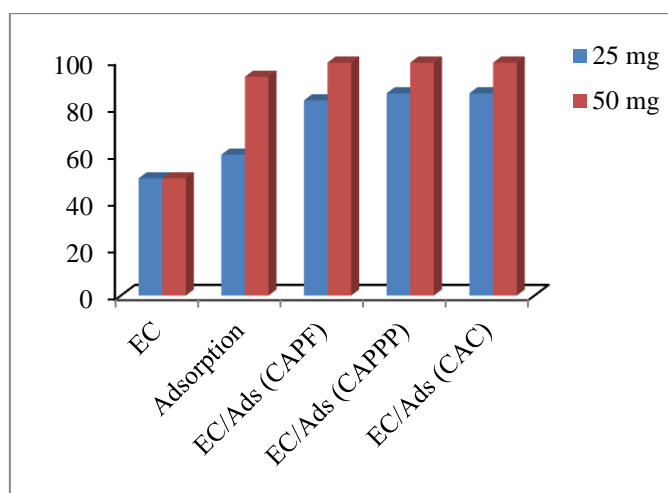


Figure IV.14 : Comparaison des Taux d'abattement des traitements envisagés (Electrocoagulation ; Adsorption ; EC/Ads (CAPF) ; EC/Ads (CAPPP) ; EC/Ads (CAC). (EC : Densité de courant 6 mA/cm² ; Espace inter électrodes 1 cm, électrolyte support NaCl à 20 mg/l; électrode Al/Al ; T = 24°C ; Agitation = 200 rpm pendant 30 min ; Ads : Quantité de l'adsorbant 25 et 50 mg pour chaque adsorbant).

Les résultats de l'histogramme (figure **IV.14**). confirment l'effet de la densité de courant et la nature de l'adsorbant sur l'efficacité d'élimination du colorant par le système combiné d'EC/adsorption, ainsi, on constate que l'EC/adsorption avec CAPPP présente des taux d'élimination supérieur par rapport aux autres modèles tels que EC/adsorption avec CAPF et CAC. Par conséquent, et à travers les résultats obtenus, on constate que les taux d'abattement par EC / adsorption (CAPPP) sont pratiquement égaux avec celle observés par EC / adsorption (CAC).

Généralement un effluent prétraité par la procédé électrochimie d'électrocoagulation est plus propre, ce qui accélère les interactions entre les polluants et adsorbant et améliorer la cinétique de réduction des polluants, plusieurs hauteurs ont estimé que l'électrocoagulation agit comme un traitement secondaire ou complémentaire qui optimise les conditions du procédé d'adsorption, de telle façon, en préparant le milieu, en enlevant les interférences et en introduisant des précipités d'hydroxydes de fer ou aluminium qui réagissent comme adsorbants supplémentaires [67, 68]. L'association de l'adsorption et l'électrocoagulation peut mener à une élimination synergique bien plus efficace qu'un traitement seul [69-70].

Conclusion Générale

Ce travail avait pour objectif d'étudier et de démontrer l'intérêt de la combinaison de deux procédés (électrocoagulation - Adsorption) pour le traitement et l'élimination d'un colorant alimentaire E132 présent dans les eaux.

Une association de procédés, telle que l'électrocoagulation couplée à l'adsorption, a été étudiée comme alternative aux traitements électrochimiques et physicochimiques conventionnels des eaux usées. Ce système de traitement, fiable et performant, permet de réduire efficacement la concentration des matières organiques solubles, et plus particulièrement d'éliminer les colorants présents dans les effluents. Cette étude met en évidence les mécanismes physicochimiques impliqués dans l'élimination de polluants potentiellement toxiques pour les écosystèmes aquatiques récepteurs.

L'élimination des molécules de colorant repose essentiellement sur des phénomènes d'interaction de surface et des réactions d'oxydo-réduction qui se produisent dans le milieu à traiter. Ces mécanismes permettent d'éliminer une large proportion de polluants organiques persistants, grâce à la grande surface spécifique des matériaux adsorbants utilisés, ainsi qu'à la forte capacité oxydante et réductrice des réactions mises en jeu lors du processus d'électrocoagulation.

L'utilisation de ce système de traitement a permis de réduire la coloration des eaux étudiées mais a des efficacités différentes, ce qui conduit à l'optimisation de cette combinaison. Une étude d'optimisation de traitement est basée sur l'étude de l'influence de paramètres réactionnels tels que la densité de courant, la quantité d'adsorbant et le pH de la solution, qui sont considérées comme des paramètres clés dans le mécanisme de décoloration.

Les mesures d'absorbance du colorant avant et après traitement indiquent que l'application du système combiné électrocoagulation-adsorption (EC-Adsorption) permet d'atteindre des rendements d'élimination très élevés (>99 %), sous des conditions optimales : densité de courant de 6 mA/cm², pH initial de 6,8, masse d'adsorbant de 150 mg, et durée d'électrolyse d'environ 30 minutes. Ce couplage améliore significativement l'efficacité du traitement par rapport à l'application individuelle de l'électrocoagulation ou de l'adsorption.

Cette étude met en évidence l'intérêt de coupler l'électrocoagulation à l'utilisation de matériaux adsorbants issus de déchets agricoles, en vue d'un traitement efficace et économique des eaux colorées. Elle ouvre la voie à des recherches futures portant sur l'application de cette approche à des effluents réels ainsi que sur l'optimisation des méthodes de régénération des adsorbants naturels.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] R. W. Yakaitis, J. D. Thomas, et J. E. Mahaffey, « Influence of pH and hypoxia on the success of defibrillation », *Crit. Care Med.*, vol. 3, n° 4, p. 139142, 1975, doi: 10.1097/00003246-197507000-00003.
- [2] G. R. Philipps, « Purification and characterization of phosphodiesterase from *Crotalus* venom », *Hoppe. Seylers Z. Physiol. Chem.*, vol. 356, n° 7, p. 10851096, juill. 1975, doi: 10.1515/bchm2.1975.356.2.1085.
- [3] D. R. Campion, J. C. Olson, D. G. Topel, L. L. Christian, et D. L. Kuhlers, « Mitochondrial traits of muscle from stress-susceptible pigs », *J. Anim. Sci.*, vol. 41, n° 5, p. 13141317, nov. 1975, doi: 10.2527/jas1975.4151314x.
- [4] G. E. Duke, O. A. Evanson, et A. Jegers, « Meal to pellet intervals in 14 species of captive raptors », *Comp. Biochem. Physiol. A*, vol. 53, n° 1, p. 16, janv. 1976, doi: 10.1016/s0300-9629(76)80001-1.
- [5] A. W. Pöge, « [A modern quick method for the acidity determination of the gastric juice (pentagastrin test)] », *Z. Med. Labortechn.*, vol. 16, n° 5, p. 241249, 1975.
- [6] M. Nozaki, « [Combined use of bucolome and pyrazolone derivatives (1). Pharmacological activities and blood concentration] », *Nihon Yakurigaku Zasshi Folia Pharmacol. Jpn.*, vol. 71, n° 6, p. 609629, sept. 1975.
- [7] J. R. Tobin, R. Nemickas, P. J. Scanlon, J. F. Moran, S. Johnson, et R. M. Gunnar, « EKG of the month », *IMJ Ill. Med. J.*, vol. 148, n° 5, p. 525, 533, nov. 1975.
- [8] E. Meighen et R. Yue, « Hybrids of chemical derivatives of *Escherichia coli* alkaline phosphatase », *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 412, n° 2, p. 262272, déc. 1975, doi: 10.1016/0005-2795(75)90040-9.
- [9] « Wastewater Reuse in France: Water Quality Standards and Wastewater Treatment Technologies », *Water Sci. Technol.*, vol. 40, n° 45, 1999, doi: 10.1016/S0273-1223(99)00483-7.
- [10] D. P. Van Kammen et D. L. Murphy, « Attenuation of the euphoriant and activating effects of d- and l-amphetamine by lithium carbonate treatment », *Psychopharmacologia*, vol. 44, n° 3, p. 215224, nov. 1975, doi: 10.1007/BF00428897.
- [11] T. J. Crow, J. F. Deakin, et A. Longden, « Proceedings: Do anti-psychotic drugs act by dopamine receptor blockade in the nucleus accumbens », *Br. J. Pharmacol.*, vol. 55, n° 2, p. 295P-296P, oct. 1975.
- [12] J. Haveman et J. Lavorel, « Identification of the 120 ms phase in the decay of delayed fluorescence in spinach chloroplasts and subchloroplast particles as the intrinsic back reaction. The dependence of the level of this phase on the thylakoids internal pH », *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 408, n° 3, p. 269238, déc. 1975, doi: 10.1016/0005-2728(75)90129-2.
- [13] S. V. Krupa, « Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review », *Environ. Pollut.*, vol. 120, no 3, p. 565594, déc. 2002, doi: 10.1016/S0269-7491(02)00165-3

- [14] M. D. Dihang, « Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2007.
- [15] K. S. Bose et R. H. Sarma, « Delineation of the intimate details of the backbone conformation of pyridine nucleotide coenzymes in aqueous solution », *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, vol. 66, n° 4, p. 1173-1179, oct. 1975, doi: 10.1016/0006-291x(75)90482-9.
- [16] J.-C. Boeglin, « Traitements de séparation et concentration par membranes, Traitements physico-chimiques de la pollution soluble », in *Techniques de l'ingénieur*, Paris, France, 2006.
- [17] R.-M. Nicoud et D. Schweich, « Modélisation d'un échangeur d'ions : possibilités et limites des modèles disponibles — Proposition d'un modèle prenant en compte les limitations diffusionnelles et la dispersion hydrodynamique », *J. Chim. Phys.*, vol. 85, p. 239-246, 1988, doi: 10.1051/jcp/1988850239.
- [18] L.-M. Sun et F. Meunier, « Adsorption - Aspects théoriques », *Opérations Unit. Génie Réaction Chim.*, mars 2003, doi: 10.51257/a-v1-j2730.
- [19] « Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters », *Water Sci. Technol.*, vol. 36, no 2-3, 1997, doi: 10.1016/S0273-1223(97)00364-8.
- [20] A. K. Hassan, « Chemical Sensor for Determination of Mercury in Contaminated Water », *Mod. Chem. Appl.*, vol. 01, n° 04, 2013, doi: 10.4172/2329-6798.1000111.
- [21] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Rev. Sci. Eau*, vol. 22, n° 4, p. 535-564, oct. 2009, doi: 10.7202/038330ar.
- [22] H. Messrouk, M. H. Mahammed, Y. Touil, et A. Amrane, « Physico-chemical Characterization of Industrial Effluents from the Town of Ouargla (South East Algeria) », *Energy Procedia*, vol. 50, p. 255-262, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.06.031.
- [23] R. J. Smith et R. G. Bryant, « Metal substitutions in carbonic anhydrase: A halide ion probe study », *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, vol. 66, n° 4, p. 1281-1286, oct. 1975, doi: 10.1016/0006-291X(75)90498-2.
- [24] S. Lindskog et B. G. Malmström, « Metal Binding and Catalytic Activity in Bovine Carbonic Anhydrase », *J. Biol. Chem.*, vol. 237, no 4, p. 1129-1137, avr. 1962, doi: 10.1016/S0021-9258(18)60295-9.
- [25] R. Gupta et J. Pesando, « Magnetic resonance study of exchangeable protons in human carbonic anhydrases. », *J. Biol. Chem.*, vol. 250, no 7, p. 2630-2634, avr. 1975, doi: 10.1016/S0021-9258(19)41648-7.
- [26] R. A. Fluck et M. J. Jaffe, « Cholinesterases from plant tissues. VI. Preliminary characterization of enzymes from *Solanum melongena* L. and *Zea mays* L », *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 410, n° 1, p. 130-134, nov. 1975, doi: 10.1016/0005-2744(75)90213-2.
- [27] S. Lindskog, « Effects of pH and Inhibitors on Some Properties Related to Metal Binding in Bovine Carbonic Anhydrase », *J. Biol. Chem.*, vol. 238, no 3, p. 945-951, mars 1963, doi: 10.1016/S0021-9258(18)81242-X.

- [28] P. H. Haffner et J. E. Coleman, « Structure of the active site of carbonic anhydrase as determined by electron spin resonance. », *J. Biol. Chem.*, vol. 250, no 3, p. 9961005, févr. 1975, doi: 10.1016/S0021-9258(19)41883-8.
- [29] M. A. Kendouci, B. Kharroubi, A. Maazouzi, et A. Bendida, « Study of Physic-Chemical Quality of Wastewater Discharged into the Natural Environment the Case of Bechar River Algeria », *Energy Procedia*, vol. 36, p. 287292, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.033.
- [30] P. A. Smith, J. T. Fitzsimons, J. E. Loker, et R. J. Walker, « 5-hydroxytryptamine as a possible inhibitory neurotransmitter in the central nervous system of the leech, *Haemopsis sanguisuga* », *Comp. Biochem. Physiol. C*, vol. 52, n° 1, p. 6573, oct. 1975, doi: 10.1016/0306-4492(75)90015-5.
- [31] M. E. El Halawani et P. E. Waibel, « The relative importance of monoamine oxidase and catechol-O-methyl transferase on the physiologic response to administered norepinephrine in the turkey », *Comp. Biochem. Physiol. C*, vol. 52, n° 1, p. 3539, oct. 1975, doi: 10.1016/0306-4492(75)90009-x.
- [32] H. J. Van Gorkom, M. P. Pulles, et J. S. Wessels, « Light-induced changes of absorbance and electron spin resonance in small photosystem II particles », *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 408, n° 3, p. 331-339, déc. 1975, doi: 10.1016/0005-2728(75)90134-6.
- [33] C. W. Garner et F. J. Behal, « Effect of pH on substrate and inhibitor kinetic constants of human liver alanine aminopeptidase. Evidence for two ionizable active center groups », *Biochemistry*, vol. 14, n° 23, p. 5084-5088, nov. 1975, doi: 10.1021/bi00694a009.
- [34] S. Bouslah, S. Tachi, et A. Soufi, « Impact of the Urbain and Industrial Rejection on the Environment Annaba, North - Est Algeria », *Energy Procedia*, vol. 18, p. 581586, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.05.070.
- [35] A. E. Halaris, K. T. Belendiuk, et D. X. Freedman, « Antidepressant drugs affect dopamine uptake », *Biochem. Pharmacol.*, vol. 24, n° 20, p. 1896-1897, oct. 1975, doi: 10.1016/0006-2952(75)90412-8.
- [36] W. Chaoui, B. Attoui, M. Benhamza, T. Bouchami, et L. Alimi, « Water Quality of the Plain of El-Hadjar Wilaya of Annaba (Northeast Algeria) », *Energy Procedia*, vol. 74, p. 11741181, août 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.760.
- [37] H. K. Kimelberg, « Alterations in phospholipid-dependent (Na⁺ +K⁺)-ATPase activity due to lipid fluidity. Effects of cholesterol and Mg²⁺ », *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 413, n° 1, p. 143-156, nov. 1975, doi: 10.1016/0005-2736(75)90065-6.
- [38] S. Gudić *et al.*, « Efficient Removal of Tartrazine Yellow Azo Dye by Electrocoagulation Using Aluminium Electrodes: An Optimization Study by Response Surface Methodology », *Appl. Sci.*, vol. 15, n° 10, p. 5563, mai 2025, doi: 10.3390/app15105563.
- [39] M. De Keijzer, M. R. Van Bommel, R. H. Keijzer, R. Knaller, et E. Oberhumer, « Indigo carmine: Understanding a problematic blue dye », *Stud. Conserv.*, vol. 57, n° sup1, p. S87-S95, août 2012, doi: 10.1179/2047058412Y.0000000058.

- [40] H. Selcuk, « Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes », *Dyes Pigments*, vol. 64, n° 3, p. 217-222, mars 2005, doi: 10.1016/j.dyepig.2004.03.020.
- [41] E. Oguz, B. Keskinler, et Z. Celik, « Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor », *Dyes Pigments*, vol. 64, n° 2, p. 101-108, févr. 2005, doi: 10.1016/j.dyepig.2004.04.009.
- [42] K. Santhy et P. Selvapathy, « Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon », *Bioresour. Technol.*, vol. 97, n° 11, p. 1329-1336, juill. 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.05.016.
- [43] A. H. Gemeay, I. A. Mansour, R. G. El-Sharkawy, et A. B. Zaki, « Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 193, n° 1-2, p. 109-120, févr. 2003, doi: 10.1016/S1381-1169(02)00477-6.
- [44] C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A. V. Vargas-Zavala, et R. Abdelhedi, « Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, n° 1-2, p. 93-104, sept. 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.04.020.
- [45] C. Sriwong, S. Wongnawa, et O. Patarapaiboolchai, « Rubber sheet strewn with TiO₂ particles: Photocatalytic activity and recyclability », *J. Environ. Sci.*, vol. 24, n° 3, p. 464-472, mars 2012, doi: 10.1016/S1001-0742(11)60794-8.
- [46] M. J. Ahmed et S. K. Dhedan, « Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 317, p. 9-14, mars 2012, doi: 10.1016/j.fluid.2011.12.026.
- [47] N. El Hannafi, M. A. Boumakhla, T. Berrama, et Z. Bendjama, « Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimisation », *Desalination*, vol. 223, n° 1-3, p. 264-268, mars 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.01.229.
- [48] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, et P. Blánquez, « Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product », *Chem. Eng. J.*, vol. 211-212, p. 310-317, nov. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.09.099.
- [49] T.-H. Liou, « Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation », *Chem. Eng. J.*, vol. 158, n° 2, p. 129-142, avr. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.12.016.
- [50] A. Ouchene, H. Khelili, M. Guellal, N. Zouaoui, et A. Amrane, « Preparation and characterization of new adsorbents of pea and bean agricultural peels for water purification loaded with organic tryptophan compound », *Desalination Water Treat.*, vol. 234, p. 206-221, sept. 2021, doi: 10.5004/dwt.2021.27656.
- [51] W. Reátegui-Romero *et al.*, « Effect of current density on COD removal efficiency for wastewater using the electrocoagulation process », *Desalination Water Treat.*, vol. 184, p. 15-29, avr. 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.25341.

- [51] N. Hassan, J. Lezy, D. Parmentier, et S. W. H. Van Hulle, « Electrocoagulation flotation as a municipal wastewater (pre-)treatment technology: Effect of weather conditions and current density », *J. Environ. Manage.*, vol. 345, p. 118906, nov. 2023, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.118906.
- [52] N. Galvão, J. B. De Souza, et C. M. D. S. Vidal, « Landfill leachate treatment by electrocoagulation: Effects of current density and electrolysis time », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 5, p. 104368, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104368.
- [53] W. Reátegui-Romero *et al.*, « Effect of current density on COD removal efficiency for wastewater using the electrocoagulation process », *Desalination Water Treat.*, vol. 184, p. 15-29, avr. 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.25341.
- [54] S. Man *et al.*, « Degradation of microplastics by electrocoagulation technology: Combination oxidation and flocculation effects », *J. Hazard. Mater.*, vol. 493, p. 138379, août 2025, doi: 10.1016/j.jhazmat.2025.138379.
- [55] N. Drouiche, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri, A. Maallemi, et H. Mahmoudi, « Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride — sludge characteristics — operating cost », *Desalination*, vol. 223, n° 1-3, p. 134-142, mars 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.01.191.
- [56] Y. Bae, N. M. Crompton, N. Sharma, Y. Yuan, J. G. Catalano, et D. E. Giammar, « Impact of dissolved oxygen and pH on the removal of selenium from water by iron electrocoagulation », *Water Res.*, vol. 213, p. 118159, avr. 2022, doi: 10.1016/j.watres.2022.118159.
- [57] Y. Luoyang, H. Wang, J. Li, B. Chen, X. Li, et Z. Guotao, « Microstructural tuning and high-efficiency adsorption performance of carbonaceous porous adsorbents from coal gasification fine slag for methylene blue removal », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 357, p. 130135, mai 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2024.130135.
- [58] A. S. Abdulhameed, R. H. Al Omari, M. K. Younes, et S. Algburi, « Carboxylated chitosan-phthalate/ZrO₂ nanocomposite for removal of methylene blue dye: Characterization and adsorption modeling via response surface methodology », *J. Mol. Struct.*, vol. 1339, p. 142386, sept. 2025, doi: 10.1016/j.molstruc.2025.142386.
- [59] H. B. Garud, P. H. Patil, S. A. Jadhav, P. S. Patil, V. A. Kalantre, et S. H. Burungale, « Effective removal of dyes from their mixture in solution by waste-derived microadsorbents: Physicochemical characterization and adsorption removal studies », *Res.*, vol. 2, n° 2, p. 100235, juin 2025, doi: 10.1016/j.nexres.2025.100235.
- [60] K. Kalaitzidou, A. Zouboulis, et M. Mitrakas, « Cost evaluation for Se(IV) removal, by applying common drinking water treatment processes: Coagulation/precipitation or adsorption », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 5, p. 104209, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104209.
- [61] S. Mamman *et al.*, « Influence of adsorption parameters on phenolic compounds removal from aqueous solutions: A mini review », *Desalination Water Treat.*, vol. 320, p. 100631, oct. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100631.

- [62] F. E. Titchou, H. Zazou, H. Afanga, J. El Gaayda, R. A. Akbour, et M. Hamdani, « Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process », *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 13, p. 100575, mai 2021, doi: 10.1016/j.gsd.2021.100575.
- [63] E. GilPavas, I. Dobrosz-Gómez, et M.-Á. Gómez-García, « Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H₂O₂/Fe²⁺/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment », *Sci. Total Environ.*, vol. 651, p. 551-560, févr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.125.
- [64] S. Yousefinia, M. R. Sohrabi, F. Motiee, et M. Davallo, « Enhanced simultaneous removal of direct red 81 and bisphenol A from aqueous media by coupling nano zero-valent iron (nZVI) particles with graphene oxide and copper: Isotherm and kinetic adsorption studies », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 296, p. 127206, févr. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.127206.
- [65] R. Cheraghi, M. Abrishamkar, H. J. Jahromi, et F. Hoseini, « Synthesized polyetheretherketone/polyvinylalcohol nanocomposite modified with zinc oxide nanoparticles: As an effective adsorbent for removal of arsenic (III) ion from wastewater », *Desalination Water Treat.*, vol. 317, p. 100008, janv. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100008.
- [66] M. Khalifa, M. Ba, et S. Ammar, « Hybrid process combining adsorption and electrocoagulation for the removal of the contaminants from the margin industrial by-product », *J. Water Process Eng.*, vol. 69, p. 106688, janv. 2025, doi: 10.1016/j.jwpe.2024.106688.
- [67] Z. Al-Qodah, M. Al-Shannag, B. Hudaib, W. Bani-Salameh, A. T. Shawaqfeh, et E. Assirey, « Synergy and enhanced performance of combined continuous treatment processes of pre-chemical coagulation (CC), solar-powered electrocoagulation (SAEC), and post-adsorption for Dairy wastewater », *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 11, p. 101183, juin 2025, doi: 10.1016/j.cscee.2025.101183.
- [68] A. Strugała-Wilczek, Ł. Jałowicki, M. Szul, J. Borgulat, G. Płaza, et K. Stańczyk, « A hybrid system based on the combination of adsorption, electrocoagulation, and wetland treatment for the effective remediation of industrial wastewater from underground coal gasification (UCG) », *J. Environ. Manage.*, vol. 371, p. 123180, déc. 2024, doi: 10.1016/j.jenvman.2024.123180.
- [69] Q. Feng *et al.*, « Natural pyrite-zero valent iron enhanced electrocoagulation coupled adsorption system for arsenic oxidation and removal: The efficiency and mechanism study », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 13, n° 1, p. 115149, févr. 2025, doi: 10.1016/j.jece.2024.115149.
- [70] M. Nor El Houda, M. Chabani, S. Bouafia-Chergui, et A. Touil, « Removal of chemical oxygen demand from real petroleum refinery wastewater through a hybrid approach: Electrocoagulation and adsorption », *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 196, p. 109680, févr. 2024, doi: 10.1016/j.cep.2024.109680.

Résumé

La caractérisation des eaux résiduaires colorées des industries agroalimentaires, par l'analyse d'un certain nombre de paramètres physico-chimique et microbiologique, a montré la nécessité de traiter ces eaux. Dans cette étude nous avons opté pour un traitement combiné d'électrocoagulation et adsorption à base de déchets de plantes reconnu d'emploi facile et peu coûteux. Comme il est compliqué de contrôler l'efficacité d'élimination de colorant par le contrôle de tous les paramètres, nous avons opté de suivre la coloration en tant que paramètre représentatif de la décoloration de l'eau étudiée. L'efficacité du traitement a atteint un taux supérieur à 99 % avec une densité de 6 mA/cm², une quantité d'adsorbant d'environ 150 mg, un temps d'électrolyse de 30 min et pH de la solution égale 6.8. Par ailleurs, une meilleure optimisation de cette combinaison de traitement nécessite, le suivi de la concentration des facteurs clés dans ce processus tels que la DCO, COT.

Mots clés : eaux usées, électrocoagulation, adsorption, élimination, indigotine, colorants alimentaires.

Abstract:

The characterization of colored wastewater from agro-industrial activities, based on the analysis of various physicochemical and microbiological parameters, has demonstrated the necessity of treating such effluents. In this study, we opted for a combined treatment approach involving electrocoagulation and adsorption using plant-based waste materials, known for their ease of use and low cost. Since it is difficult to assess the dye removal efficiency by monitoring all operational parameters, we chose to monitor color intensity as a representative indicator of the water's decolorization. The treatment efficiency reached a rate exceeding 99% under the following conditions: current density of 6 mA/cm², adsorbent dose of approximately 150 mg, electrolysis time of 30 minutes, and a solution pH of 6.8. Furthermore, optimizing this treatment combination requires monitoring key process indicators such as COD and TOC."

Keywords: wastewater, electrocoagulation, adsorption, removal, indigotine, food dyes.

ملخص

إن المياه القذرة المنبعثة من المصانع التي تستعمل الملونات الغذائية تحتوي على كمية كبيرة من المواد العضوية كما أثبتتها التحاليل الفيزيوكيميائية و الميكروبيولوجية لبعض الدراسات لذا وجب معالجتها. في هذه الدراسة، اعتمدنا على معالجة مركبة تجمع بين التخثير الكهربائي المعروفة بسهولة استخدامها وتكلفتها المنخفضة والامتزاز باستخدام مخلفات نباتية. ونظرًا لصعوبة التحكم في فعالية إزالة الصبغة من خلال ضبط جميع الخصائص، فقد اخترنا تتبع تغير اللون كمؤشر تمثيلي لمدى إزالة اللون من المياه المدروسة. وقد بلغت كفاءة المعالجة نسبة تفوق 99% عند كثافة تيار قدرها 6 mA/cm²، كمية المادة تبلغ حوالي 150 ملغ، زمن تحليل كهربائي يقدر بـ30 دقيقة، ودرجة حموضة للمحلول تساوي 6.8. من جهة أخرى، فإن تحسين هذا النظام المركب يتطلب تتبع تركيز بعض العوامل الأساسية في هذا النوع من المعالجة مثل الطلب الكيميائي على الأوكسجين (DCO) والكربون العضوي الكلي (COT).

الكلمات الدالة : المياه القذرة ، التخثير الكهربائي ، الامتزاز ، الإزالة ، الإنديجوتين، الملونات الغذائية.