



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 الكيمياء
Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Analytique

Thème

**Elimination d'un colorant alimentaire "Tartrazine" dans les
eaux par les procédés «Fenton».**

Présenté par:

SATOUR Chahinez

Devant le Jury :

Dr. FERDJANI Salim	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Président
Dr. AITBARA Adel	MCA	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Rapporteur
Dr. KHALED-KHODJA Soumeiya	MCA	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Examinatrice

Année Universitaire 2022-2023



Remerciements

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire de chimie de la faculté des sciences et de la technologie, université Chadli Bendjedid El-taref.

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, je voudrais exprimer une sincère gratitude au Dr. **AITBARA Adel**, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer un mémoire sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ce projet, ses critiques judicieuses, son attention Inlassable, son soutien moral et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements au Dr. **FERDJANI Salim** pour accepter d'être le président de mon jury de soutenance.

Un grand merci également au Dr. **KHALED-KHODJA Soumeya**, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Je remercie mes très chers parents. Merci pour tout votre amour, vous êtes les meilleurs personnes qui j'ai jamais connues.

Je remercie mes frères Rochdi & Rami. Et mes sœurs Amina & isra pour leur encouragements.

Vive reconnaissance aux ingénieurs du laboratoire pédagogique de chimie (Sofiane et Nadra), qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leurs encouragements, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mon père (رحمه الله)

Je dédie mon travail au défunt de ma vie présent dans mon cœur

A ma mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai Point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher frère (Rouchdi)

**لا اقتباس ينصفه، ولا نص يكفي للحديث عنه، هو الفضل، هو الخير
هو الكل**

**A tous mes professeurs, mes amies,
et à tout personne qui je connais et qui sont chers
et tous ceux qui m'aiment**

Chahinez

Liste des 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)

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	Montage expérimental des procédés Fenton	38
Figure IV.2	Spectre du colorant étudié	39
Figure IV.3	Essais de stabilité ou de conservation des colorants dans le temps	40
Figure IV.4	Courbe d'étalonnage du colorant étudié	41
Figure IV.5	Effet de la concentration de catalyseur sur la dégradation de la coloration	42
Figure IV.6	Effet de type de rayonnement (procédé) sur la dégradation de la coloration	44
Figure IV.7	Spéciation des espèces de Fe en fonction du pH à T = 25 °C.....	45
Figure IV.8	Effet du pH initial sur la dégradation de la coloration par Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	46
Figure IV.9	Effet du pH initial sur la dégradation de la coloration par Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ...	46
Figure IV.10	Effet de la concentration en Fe ³⁺ sur la dégradation de la coloration par Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV.....	48
Figure IV.11	Effet de la concentration en Fe ³⁺ sur la dégradation de la coloration par Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	48
Figure IV.12	Effet de la concentration initiale de colorant sur la dégradation de la coloration.....	49

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
Tableau II.1	Principaux groupes Chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	13
Tableau II.2	Facteurs influencent la stabilité du colorant	16
Tableau IV.1	Quelques données sur le colorant étudié (Tartrazine).....	36
Tableau IV.2	Quelques caractéristiques du colorant étudié.....	39

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 (Tartrazine).....	36
IV.1.2. Préparation des solutions et analyses du colorant.....	37
IV.1.3. Équipement et conditions opératoires du traitement par électro-Fenton.....	37
IV.2. Résultats et discussion.....	38
IV.2.1. Données analytiques sur le colorant étudié.....	38
IV.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage du colorant étudié.....	40
IV.2.3. Résultats de l'optimisation de la dégradation du colorant dans les eaux par les procédés Fenton	41
IV.2.3.1. Influence de la concentration en catalyseur Fe ²⁺ sur la dégradation du colorant par le procédé Fenton	41
IV.2.3.2. Influence du type de procédé sur la dégradation du colorant.....	43
IV.2.3.3. Influence du pH initial sur la dégradation du colorant par les procédés Fenton.....	44
IV.2.3.4. Influence de la concentration en Fe ³⁺ sur la dégradation du colorant par les procédés Fenton	47
IV.2.3.5. Influence de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de traitement par le procédé Fenton.....	48
Conclusion Générale.....	50
Références bibliographiques.....	52

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 (Tartrazine) dans les eaux par les procédés d'oxydation avancée tels que les procédés Fenton en utilisant sulfates de fer comme catalyseur, 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 ce procédé tels que la concentration en catalyseur, le pH de la solution, type de rayonnement, la concentration en Fe^{3+} , la concentration initiale de colorant. L'essai de stabilité ou de conservation du colorant dans le temps a montré que l'échantillon garde son intensité de coloration (Abs ~425) durant les 20 jours sous les conditions de pression et de température. Le traitement par les procédés Fenton en mode statique des eaux colorées étudiées, a permis de déterminer l'efficacité de la dégradation (dégradation complète de la coloration >99%) avec les deux procédés ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RS}$) à une concentration de 0.04 M de H_2O_2 , 8 ml de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 1g/L et pH=3.

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 décontamination [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 amplifiées 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
Détersifs	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 Européennes (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 premier chaîne principale de base telle que le benzène,..... qui sont eux même issu 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 résiduelles 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).

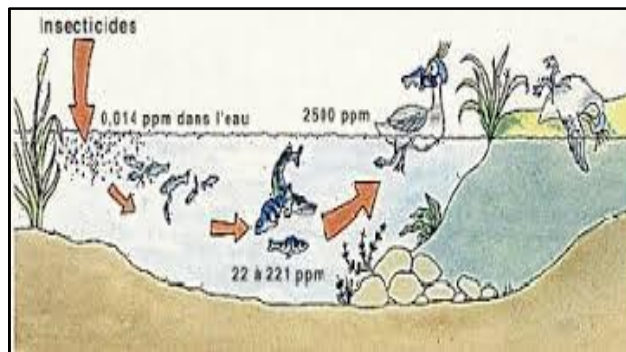


Figure II.1 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [23].

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].

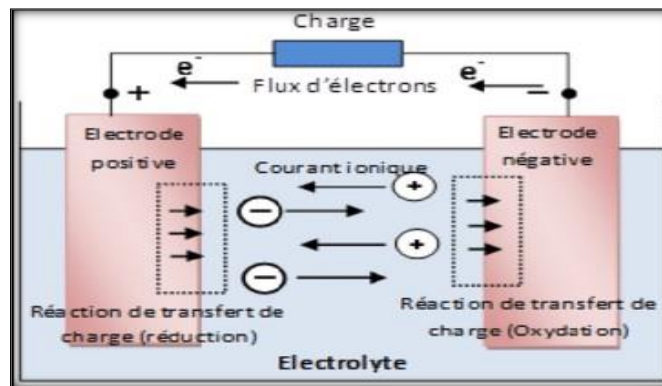


Figure III.1 : Principe de l'électro-Sorption

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].

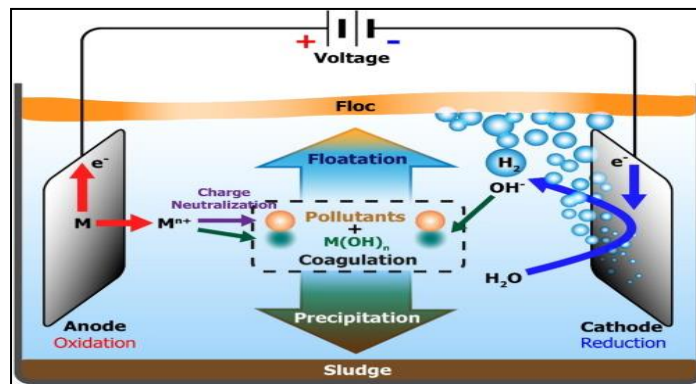


Figure III.2 : Principe d'électrocoagulation

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].

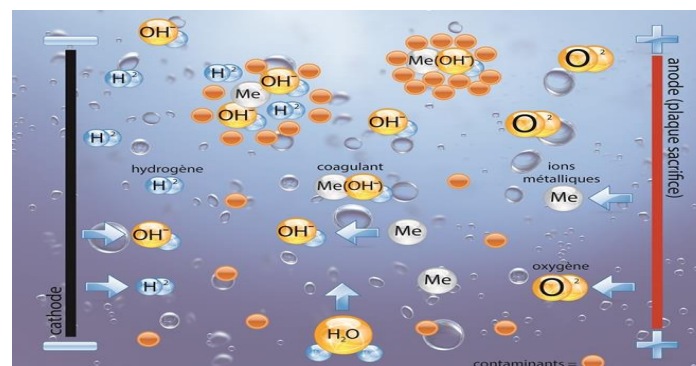


Figure III.3 : Principe d'électro-flottation

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].

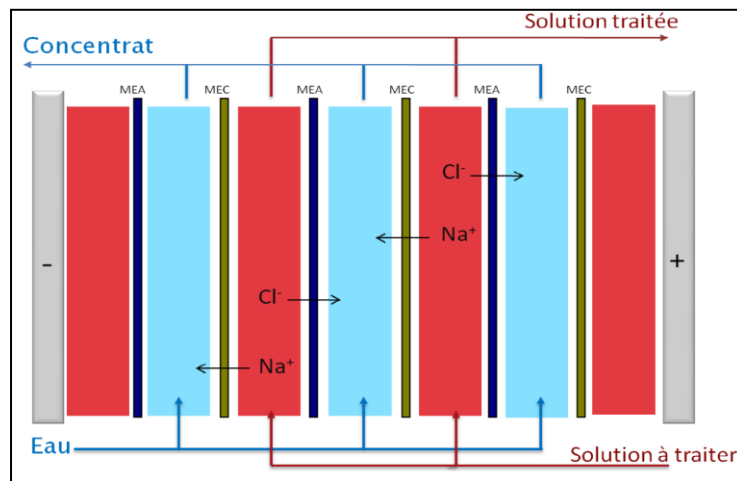


Figure III.4 : Principe de l'électrodialyse

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

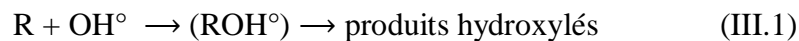
Appartenant à la dernière génération des techniques de traitement des eaux, les procédés d'oxydation avancée ont pour objectif la minéralisation complète des polluants en dioxyde de carbone, en eau et en composés inorganiques. Pour les charges polluantes trop élevées, les POA ont pour objet la dégradation 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 :

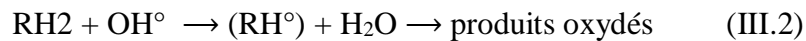
- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène [$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$] ;
- Les procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène [$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV]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



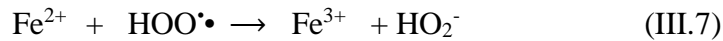
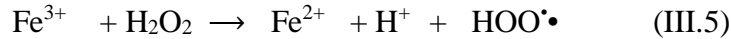
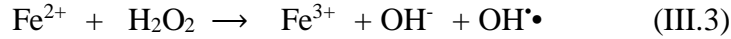
Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec une autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération 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

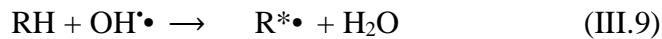
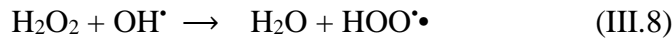
III.3.1.1. Réaction de fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

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].



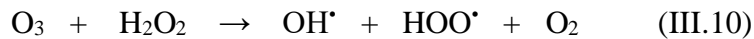
En absence de composés organiques, le radical OH^\bullet généré continue à réagir lentement avec le peroxyde d'hydrogène (Eq:III.8). En revanche, en présence de composés organiques (RH), le radical hydroxyl peut former, par abstraction d'hydrogène, un radical R (Eq:III.9).



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

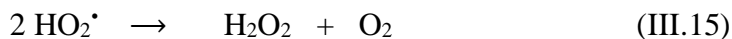
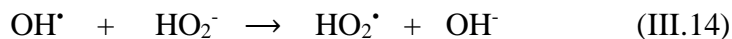
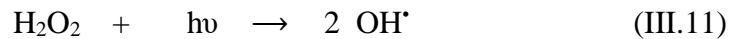
Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques 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 :



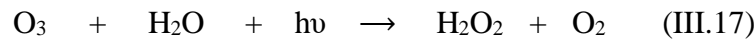
La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs, dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité) [32].

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).

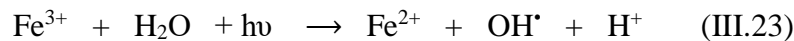
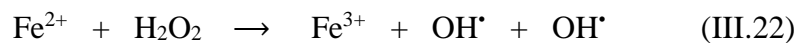


Plusieurs travaux ont montré que ce système de couplage très efficace par rapport aux autres, Trapido et al [32] ont montré que la combinaison de l'ozone avec le système UV/H₂O₂ est plus efficace pour la dégradation des nitrophénols que l'ozonation simple ou UV/H₂O₂. Concernant le traitement des colorants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

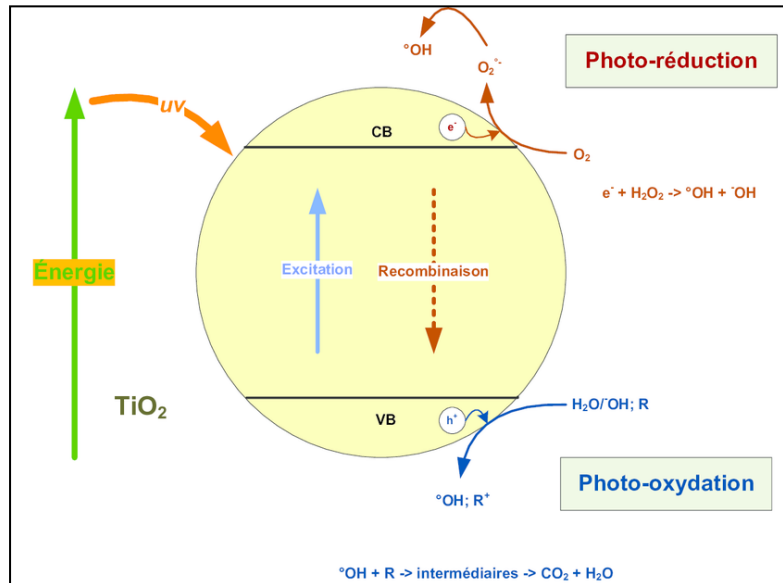


Figure III.5. Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique

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 :

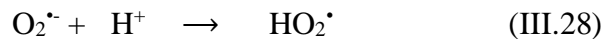
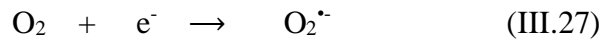
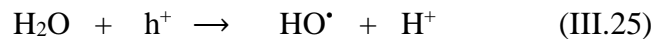
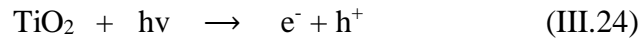
- 1- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur

- 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

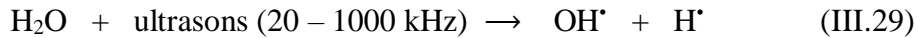
L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles. En outre, cette technique permet de transformer certains composés minéraux toxiques en composés moins toxiques. Il 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° ; H_2O° et O°) 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.



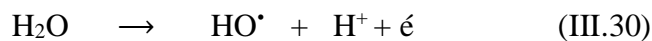
Les mécanismes contrôlant la destruction dépendent de la nature du polluant, mais aussi de l'intensité de la cavitation, soumise elle-même aux conditions opératoires du réacteur sonochimique. Le processus de cavitation utilisé en traitement des eaux est réalisé en utilisant des ondes sonores de fréquences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

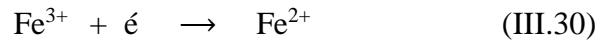
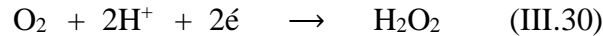


L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution par ce procédé.

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 (Tartrazine)

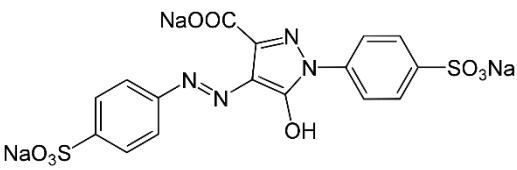
Ce colorant fait partie des colorants synthétiques mono azoïques. C'est le sel trisodique de 4,5-dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-4-[4-sulfophenyl-azo]-1H-pyrazole-3-acide carboxylique. Sa formule chimique est : $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ et son poids moléculaire PM = 534,37 g/mole. Elle se présente sous forme de poudre jaune orange inodore.

La Tartrazine est connue également sous différents noms suivant son emploi:

- E 102, Food yellow 4 : usage alimentaire
- FD&C N°5: usage alimentaire, médicamenteux et cosmétique
- C.I. ACID YELLOW 23, CI 19140: usage cosmétique [38].

Le pH de la Tartrazine est acide, bien soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éthanol, elle absorbe l'humidité de l'air et incompatible avec les agents oxydants forts, les agents réducteurs forts, les acides forts. Elle devient rouge en milieu alcalin.

Tableau IV.1 : Quelques données sur le colorant étudié (Tartrazine).

Tartrazine	
Nom UICPA	(4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatophényl)-4-[(4-sulfonatophényl)hydrazono]-3-pyrazolecarboxylate de sodium
Apparence	Poudre orange à jaune de couleur
Formule brute	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Masse molaire	$534,363 \pm 0,027$ g/mol
T° fusion	350 °C
T° ébullition	870 °C
Solubilité	38 g/L (eau, 2 °C) ; 200 g/L (eau, 25 °C) ; 200 g/L (eau, 60 °C)

Tous les colorants, particulièrement les colorants mono-azoïques changent de couleur en milieu alcalin et acide en présence de métaux tels que ; le zinc, étain, fer et cuivre à haute température à cause de l'effet réducteur de l'hydrogène libéré. La photodégradation de la tartrazine par rayonnement ultraviolet produit des composés aromatiques, de faible poids moléculaire, plusieurs acides organiques et des ions inorganiques [39].

IV.1.2. Préparation des solutions et analyses du colorant

Un colorant alimentaire commerciale sous le code "E102" à été employé dans cette étude. Il est de couleur jaune ou orange, destiné à la coloration des produits alimentaires pour la fabrication des gâteaux, la moutarde ...etc. Dans un objectif d'optimisation, le colorant a été préparé à une concentration initiale de 50 mg/L dans de l'eau distillée. Le spectre correspondant à ce colorant est réalisé en spectroscopie dans le visible sur un appareil (Jenway 7315 spectrophotometer). La mesure de pH a été effectuée sur un pH-mètre (Hanna 211Microprocessor) alors que la conductivité sur un appareil (Hanna EC215 Conductivity Meter). La mesure de turbidités du colorant a été réalisée sur un turbidimètre : Phywe System GMBH 2100N, Germany).

IV.1.3. Équipement et conditions opératoires du traitement par les procédés Fenton

Le montage expérimental des procédés employés ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RS}$) *figure IV.1* et *photoIV.1* est constitué d'un bécher en verre (250 ml) dans lequel circule le colorant à traiter (système statique) grâce à un agitateur magnétique. L'eau oxygénée est ajoutée avec une pipette graduée de 5 ml, le volume introduit à chaque fois est de 1 ml, soit une concentration de (0.04 M). Une burette graduée contenant le catalyseur $\text{Fe}(\text{SO}_4).7\text{H}_2\text{O}$ à une concentration de 1 g/l. Pour le procédé photo-Fenton, après l'ajout du catalyseur, le bécher est placé dans la chambre UV à une longueur d'onde de 365 nm pour une durée de 30 min. Tandis que, dans le cas de procédé photo-Fenton avec rayonnements solaires ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RS}$), et après l'ajout d'une quantité de catalyseur, le bécher est exposé à la lumière du soleil durant 30 min.

Plusieurs facteurs ont été testés à savoir, la concentration en catalyseur, le pH, le type de rayonnement ou procédé, la concentration en Fe^{3+} , la concentration du colorant, sur un échantillon synthétique de colorant en poudre d'une concentration initiale de 50 mg/l. La solution est constamment agitée avec un agitateur magnétique pour une bonne homogénéisation. Des prélèvements ont été effectués en début et en fin de chaque manipulation pour l'effet du catalyseur, alors que des prélèvements dans chaque 5 min ont été

réalisés pour les autres paramètres, l'échantillon est récupéré afin d'effectuer les mesures de comparaison de l'état initial, intermédiaire (au cours de traitement) et final de la solution. Le taux de réduction de la coloration pour chaque prélèvement est calculé selon l'équation (IV.1) suivante :

$$TR(\%) = \frac{[(Abs_0 - Abs_{final})]}{Abs_0} * 100\% \quad (IV.1)$$

$Abs_0 - Abs_{final}$: Absorbance successivement avant et après réaction de Fenton

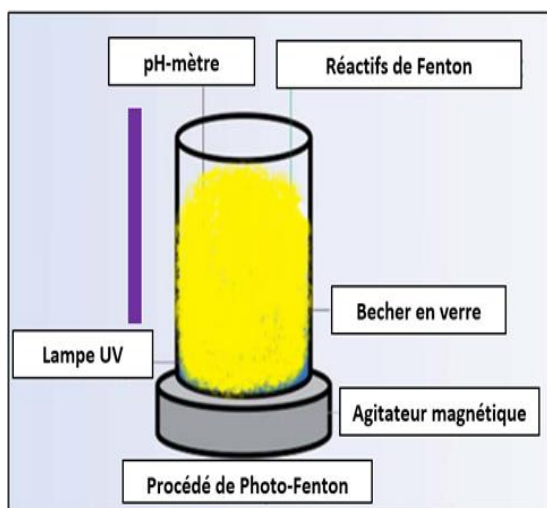


Figure IV.1 : Montage expérimental des procédés Fenton



Photo IV.1 : Montage expérimental

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Données analytiques sur le colorant étudié

Comme il a été dit précédemment, un colorant a été étudié. Le *tableau IV.2* donne quelques caractéristiques physico-chimiques du colorant. On peut constater que pour une concentration de 50 mg/L utilisée, le colorant absorbe et peut être distingué par une valeur de λ_{max} (nm). Le spectre d'absorption dans le visible correspondant est représenté dans la figure IV. 2. Compte tenu de l'absence de structure de base du colorant, et au vu des valeurs de pH, il est alors évident que les turbidités trouvées soient faibles et comparables à celles trouvées en eaux potables. Les valeurs de conductivités trouvées en solution aqueuses ne sont pas éloignées aussi des eaux potables.

Les essais de stabilité ou de conservation du colorant dans le temps (échantillon de colorant à 50 mg/L gardé dans un flacon ambré à l'obscurité et ouvert une fois/3 jours pour

analyse de l'absorbance) ont montré (*figure IV.3*) une bonne stabilité puisque aucun changement de pH initial (*figure IV.3*) et d'absorbance initiale, n'a été observé sur la durée de conservation étudiée soit 20 jours.

Tableau IV.2 : Quelques caractéristiques du colorant étudié.

Couleur	Orange
λ_{\max}(nm)	425
pH₀	6.1
Turbidité(NTU)	08
Absorbance	2.059
Concentration(mg/L)	50
Conductivité initiale (μS/cm)	348



Figure IV.2 : Spectre du colorant étudié

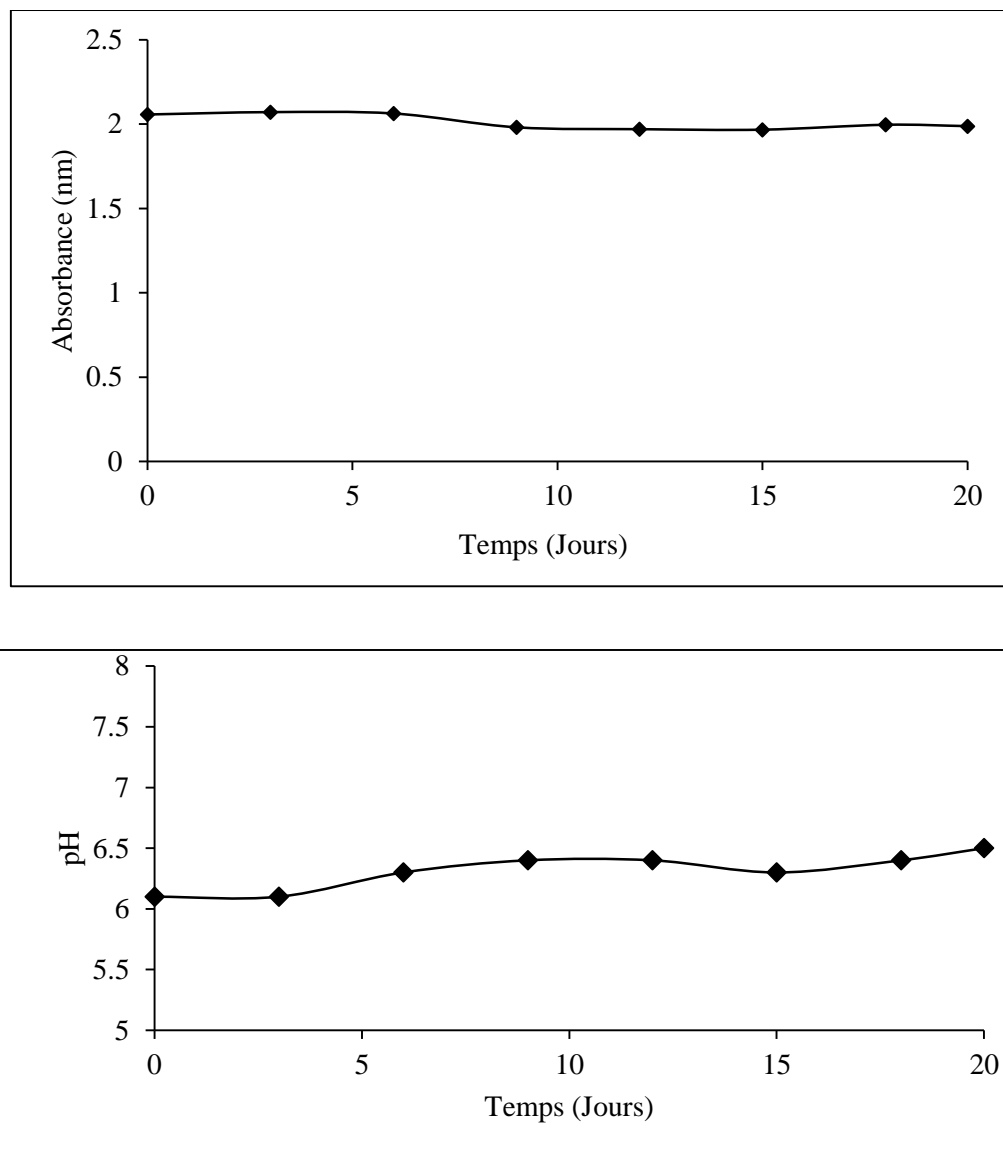


Figure IV.3 : Essais de stabilité ou de conservation des colorants dans le temps

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

La courbe d'étalonnage pour le colorant étudié, a été établie identiquement à partir d'une solution mère à 50 mg/L diluée à l'eau distillée pour en faire des solutions filles à 5, 10, 20, 30 et 40 mg /L. Toutes les solutions de colorant préparées sont analysées en spectrométrie dans le visible aux longueurs d'ondes maximales déjà optimisées à savoir $\lambda_{\max}=425$. Le tracé de la courbe d'étalonnage du colorant, correspondant à l'Absorbance = f (concentration (mg/L), montre (*figure IV. 4*) de bon coefficient de corrélation sensiblement égal à l'unité.

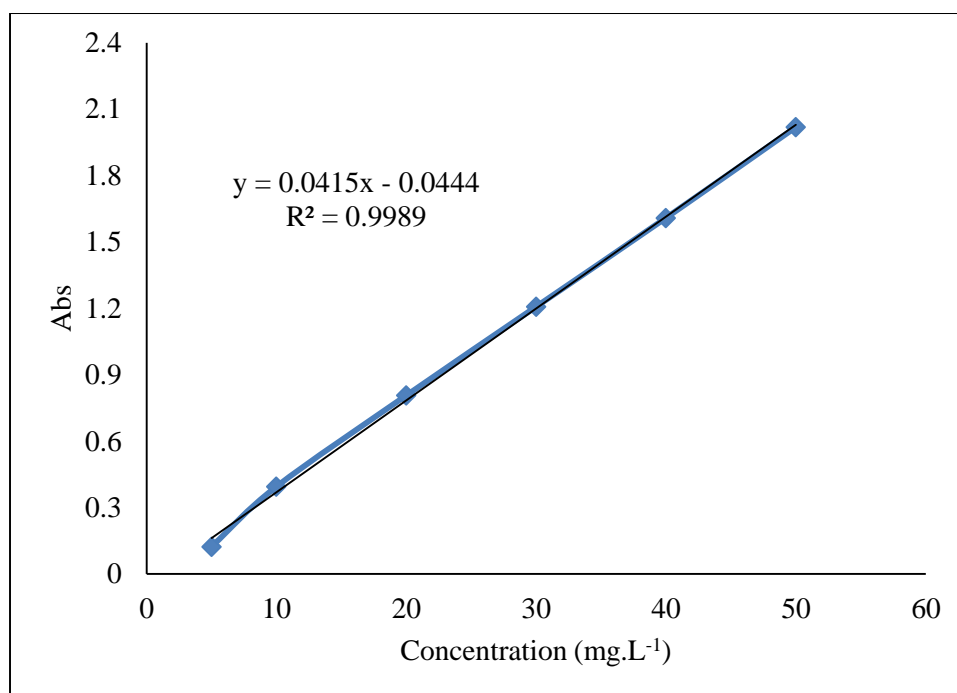


Figure IV.4 : Courbe d'étalonnage du colorant étudié

IV.2.3. Résultats de l'optimisation de la dégradation du colorant dans les eaux par les procédés Fenton

L'échantillon d'eau à traiter, a été réalisé en milieu synthétique (colorant plus eau distillée). Les techniques de traitement physico-chimiques d'oxydation avancée adoptées sont basées sur la réaction de Fenton (procédé Fenton et photo-Fenton) en mode statique. L'optimisation des procédés est nécessaire ; nécessite l'étude d'un certain nombre de paramètres influents sur l'efficacité du traitement par ces procédés. Pour cela et pour mieux optimiser ces procédés de Fenton, nous avons travaillé sur les paramètres comme la concentration en catalyseur $[\text{Fe}^{2+}]$, pH initial de la solution, le type de rayonnement ou procédé, la concentration en $[\text{Fe}^{3+}]$ et la concentration initiale de colorant.

IV.2.3.1. Influence de la concentration en catalyseur Fe^{2+} sur la dégradation du colorant par le procédé Fenton

La concentration en catalyseur $[\text{Fe}^{2+}]$ est l'un des paramètres de fonctionnement les plus importants qui affectent l'efficacité de traitement par les procédés Fenton [40]. Il peut déterminer la cinétique et la quantité du radical hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) formée et d'autres processus d'oxydoréduction [41], ainsi, le procédé Fenton est basé sur l'effet catalytique du Fer et plus précisément du Fe^{2+} , il nous est paru nécessaire d'optimiser l'étude par la détermination de

la quantité optimale pour chaque procédé employé. L'ajustement du pH du milieu s'effectue à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de 0,1 M. Ce choix est justifié par l'existence déjà au sein du laboratoire.

Dans des expériences préliminaires, cinq valeurs de volume du catalyseur à une concentration de 1 g/L dans la plage de 5 à 11 ml ont été appliquées pour la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) à une solution de pH égale 3, une concentration initiale de colorant 50 mg/l, temps de la réaction de 30 min. Les résultats sont illustrés dans la figure IV.5.

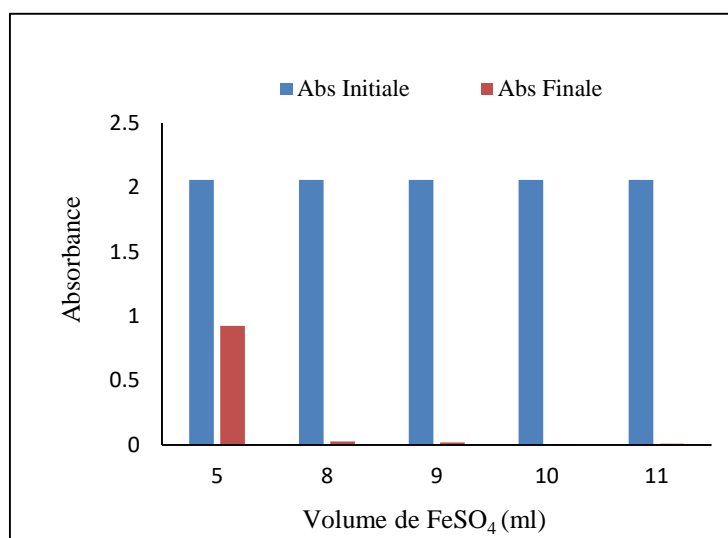


Figure IV.5 : Effet de la concentration de catalyseur sur la dégradation de la coloration

La performance de dégradation de la coloration par le procédé Fenton (sans rayonnement UV) a été contrôlée à différentes concentrations de catalyseur pendant 30 min d'expérience (*figure IV.5*), comme nous avons indiqué auparavant. On peut constater que l'absorbance décroît avec le temps pour les cinq valeurs de concentration. Toutes les concentrations testées conduisaient à une diminution de l'intensité de la coloration, pour les volumes 8, 9, 10 et 11, la dégradation de la coloration est complète (supérieure à 99 %) après 30 min de la réaction, alors que la dégradation est partielle d'environ 60% pour le volume de 5 ml en catalyseur après 30 min de la réaction, avec la même concentration en eau oxygénée H_2O_2 et pH du milieu (pH=3).

Comme indiqué précédemment, la réaction de Fenton (réaction III.3) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante, Ainsi, en milieu très acide, cette réaction peut s'écrire sous la forme suivante (équation IV.2) :



On peut noter que le procédé Fenton est très efficace pour réduire la coloration (élimination des molécules organiques dissoutes) par la réaction d'oxydation radicalaire grâce à la formation d'espèces chimiques en solution qui ont des pouvoirs d'oxydation très élevés tels que ($\cdot\text{OH}$) et ($\text{HOO}\cdot$). 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 obligatoire pour mieux évaluer l'efficacité de traitement appliqué [42], dans cette partie d'étude, l'analyse de la DCO est intéressante pour confirmer la dégradation des molécules organique du colorant étudié, mais pour des raisons de la non disponibilité de cette analyse au laboratoire, nous avons pas pu mesurer ce paramètre.

Il est important de souligner que la concentration en radicaux ($\cdot\text{OH}$) et ($\text{HOO}\cdot$) est directement liée à la concentration de catalyseur, la concentration peroxyde d'hydrogène et le pH de la solution. Le rapport ($\text{Fe}^{2+}/[\text{H}_2\text{O}_2]$) est principalement responsable de l'oxydation chimique et assure ensuite la régénération de Fe^{2+} en solution, conduisant à la dégradation des polluants organiques. Enfin, plusieurs processus peuvent se produire, tels que la précipitation de floes formés et autres réactions chimiques d'oxydoréduction [43].

IV.2.3.2. Influence du type de procédé sur la dégradation du colorant

Le choix d'un procédé de traitement parmi les procédés d'oxydation avancée est important, car chaque procédé à ses avantages et ses inconvénients. Ainsi plusieurs technologies de traitement ont été développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies, on note les procédés « Fenton », et plus particulièrement les procédés, réaction de Fenton, photo-Fenton et électro-Fenton. Ces procédés comme nous avons indiqué précédemment sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiée par les radicaux $\text{OH}\cdot$. Produit in situ par ces systèmes, ces radicaux peuvent oxyder presque tous les polluants organiques, et notamment les molécules organiques des colorants, car leurs potentiels d'oxydation est de 2.8 V/ENH [44].

Dans cette partie de travail, nous avons opté à étudier l'influence du type de rayonnement (rayonnement ultraviolet de la chambre UV, rayonnement solaire et sans rayonnement (à l'obscurité)) sur la l'efficacité de traitement, aussi, sur la cinétique de dégradation des eaux colorées étudiée. Les résultats montrent (*figure IV.6*), que les meilleurs cinétiques ont été enregistrés avec la photodégradation quel que soit le type de rayonnement (UV de la chambre ou solaire), ceci est expliqué par l'effet marquant et fondamental des rayonnements UV. Dans la même optique, la nature de rayonnement est en liaison avec la vitesse de formation des radicaux, ainsi à la cinétique de dégradation des polluants

organiques. Pour cette raison nous avons opté à étudier ce paramètre, en testons la dégradation de colorant tartrazine par ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RS}$) et ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Les expériences ont été réalisées à pH acide égale à 3, le catalyseur à une concentration de 1 g/L avec un volume de 8 ml, une concentration initiale de colorant 50 mg/l, temps de la réaction de 30 min.

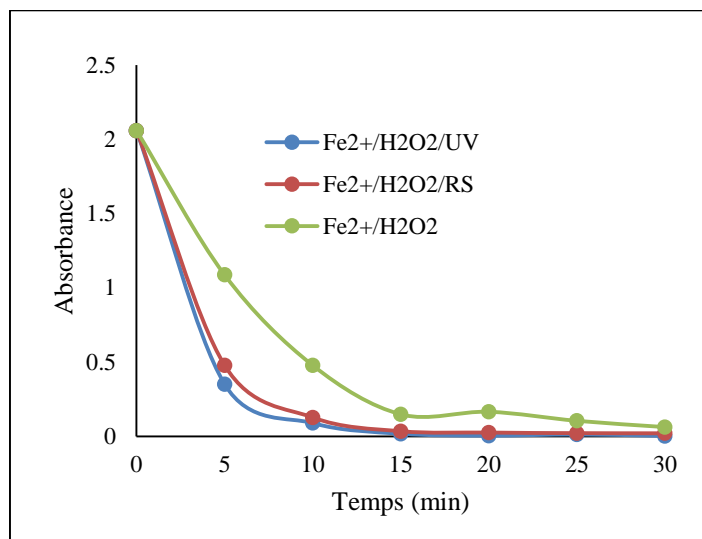


Figure IV.6 : Effet de type de rayonnement (procédé) sur la dégradation de la coloration

D'après *Mathon et al* [45], Il est plus difficile d'étudier le processus de photodégradation en milieu naturel sous exposition solaire qu'en milieu contrôlé au laboratoire. C'est pourquoi de nombreux auteurs utilisent un rayonnement simulé par l'intermédiaire de lampes UV (Il existe deux types de lampes les plus couramment utilisées : les lampes au xénon et au mercure) pour observer la dégradation des micropolluants par voie photolyse directe. En effet, le rayonnement émis par le soleil est constitué d'un spectre continu allant des radiations ultraviolettes (UV) aux radiations infrarouges avec des intensités maximales observées dans le visible (400-800 nm). En entrant dans l'atmosphère les rayons solaires passent à travers des molécules d'ozone, d'oxygène, de dioxyde de carbone et d'eau qui absorbent certaines bandes de l'UV ou de l'IR. Ainsi, les rayons solaires parvenant jusqu'à la surface de la Terre sont composés à 5% d'UV, 40 % de lumière visible et 55% d'IR [46].

IV.2.3.3. Influence du pH initial sur la dégradation du colorant par les procédés Fenton

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence du pH initial de la solution sur l'efficacité de réduction de la coloration par le procédé Fenton, ce dernier (procédé Fenton) et les procédés reliés (électro-Fenton, photo-Fenton, etc.), fonctionnent de manière optimale pour les valeurs de pH autour de 3 [47, 48]. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques

précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,5 ; l'efficacité de la réaction diminue à cause des mécanismes suivants : formation de complexes ferreux (*Figure IV.7*), augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\cdot\text{OH}$ par H_2O_2 (*Eq: IV.3*) et inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux (*Eq: IV.4*):

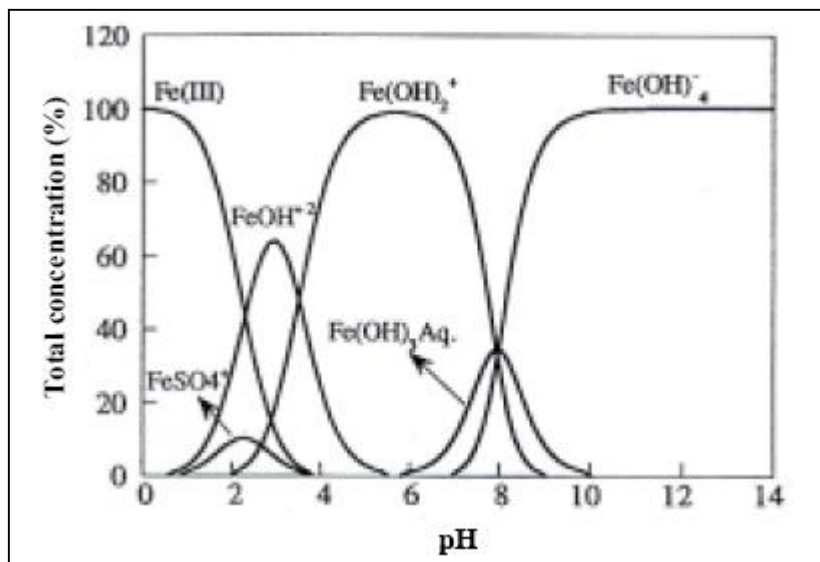
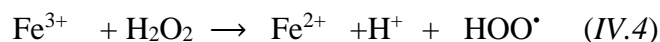
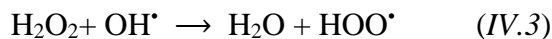


Figure IV.7 : Spéciation des espèces de Fe en fonction du pH à $T = 25^\circ\text{C}$.

L'effet de pH sur l'efficacité de traitement a été examiné par six valeurs (3, 4, 5, 6, 7 et 9), avec un volume de 8 ml de catalyseur (1g/L), une concentration de 0.04 mol/L en H_2O_2 et un temps de traitement de 30 min. Les résultats (*Figure IV.8 et IV.9*) montrent l'influence de la variation du pH sur l'efficacité de dégradation par la réaction de Fenton avec et sans rayonnement ultraviolet ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). On voit clairement qu'y a une dégradation de la coloration quel que soit la valeur de pH avec et sans rayonnement UV, mais à des taux de réduction différents et des cinétiques aussi différentes, l'efficacité la plus importante est obtenue à $\text{pH} = 3$ et un temps de traitement de 15 min mais avec le rayonnement UV. Cette efficacité élevée traduit par la concentration la plus élevée de radical $\cdot\text{OH}$, grâce au phénomène de régénération de Fe^{2+} par la réduction de Fe^{3+} à l'aide de l'eau oxygénée et l'effet positif des rayonnements UV sur la cinétique de production des radicaux. Cela favorise la dégradation des molécules du colorant par la forte oxydation du radical hydroxyl $\cdot\text{OH}$. Par contre, à des pH acide faible (5 et 6), il y a plusieurs phénomènes qui rentrent en jeu, tels que la réaction de Fenton mais avec une faible charge d'oxydation avec une cinétique réduite, et la réaction de précipitation (formation de complexes ferreux)...etc [49].

La dégradation du colorant "tartrazine" est plus lente pour des pH inférieurs ou proche de la neutralité et légèrement basique (6, 7, 8 et 9) comparativement aux pH acides (3 et 4), ceci peut être expliqué par la nature de l'oxydant formé avec sa concentration dans le milieu. En effet, à ces valeurs de pH, la cinétique de formation des agents oxydants comme ($\cdot\text{OH}$) et ($\text{HOO}\cdot$) est pratiquement faible, car la formation de ces radicaux est liée à la décomposition de H_2O_2 dans le milieu qui est négligeable dans cette intervalle de pH [50].

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par plusieurs auteurs [51, 52], ou ils ont trouvé que la meilleure efficacité d'élimination des colorants par les procédés d'oxydation avancée (Procédé Fenton) a été observé à un pH égale 3.

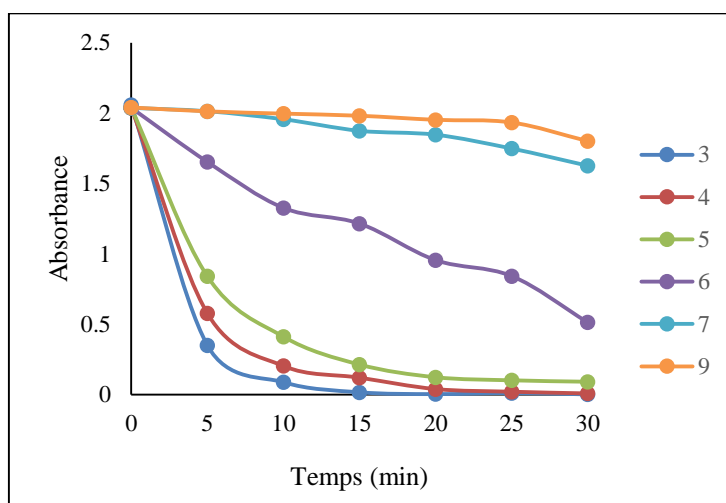


Figure IV.8 : Effet du pH initial sur la dégradation de la coloration par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

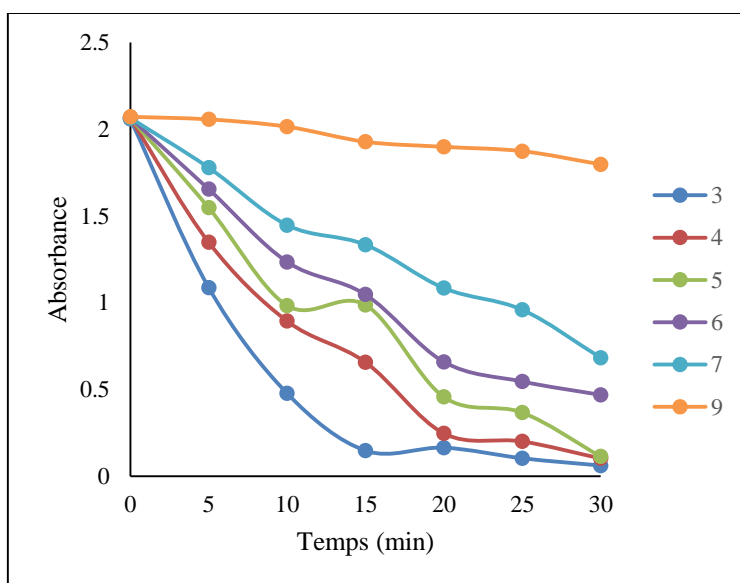
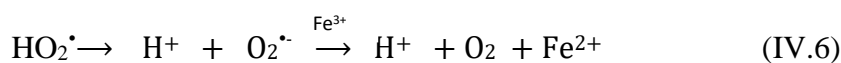
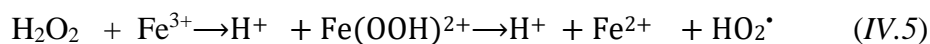


Figure IV.9 : Effet du pH initial sur la dégradation de la coloration par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Pendant le processus de Fenton sans fixation de pH, ce dernier (pH) du milieu reste pratiquement constant ; les écarts observés entre les pH initiaux et finaux sont négligeables surtout pour les essais de dégradation à pH initial acide (3).

IV.2.3.4. Influence de la concentration en Fe^{3+} sur la dégradation du colorant par les procédés Fenton

L'effet de la concentration de catalyseur comme indiqué auparavant est très remarquable, dans cette étude, il est tenté pour tester l'effet de la concentration en fer ferrique (Fe^{3+}) au lieu de fer ferreux (Fe^{2+}), le fer ferrique est utilisé sous forme de sulfates de fer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à des concentrations différentes (nous avons ajouté des volumes différents : 5, 7, 8, 9 et 11 ml à une concentration de 1 g/L) et un pH acide (3). Dans le cas général, les espèces de fer en solution sont en fonction du pH de milieu et le pH intervient dans de nombreuses réactions du système. En fait, l'effet du pH sur la spéciation du fer est particulièrement important, car le fer ferreux et le fer ferrique ont tendance à s'hydrolyser [53], ce phénomène étant beaucoup plus accentué pour le fer ferrique. Les équations IV.5 et IV.6 ne sont pas simples et dépendent du pH probablement à cause des équilibres ci-dessous :



Comme indiqué précédemment, la décomposition du complexe $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ est favorisée en milieu acide, et devient plus difficile en milieu neutre en raison de l'hydrolyse du fer ferrique. Les résultats de variation de la concentration de Fe^{3+} sur la photodégradation du colorant étudié (*Figure IV.10 et IV.11*) montrent que, la cinétique de dégradation de la coloration est pratiquement similaire à celle observée avec Fe^{2+} , en outre, nous avons constaté aussi que le temps nécessaire pour dégrader la totalité de la matière organique responsable de la coloration est environ 15 min avec l'utilisation des rayonnements UV et environ 20 min sans UV. Ceci est peut être expliqué par le fait que à des pH acide le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion Fe^{2+} libre (réduction de Fe^{3+}), ce qui est avantageux pour la formation de radicaux hydroxyl.

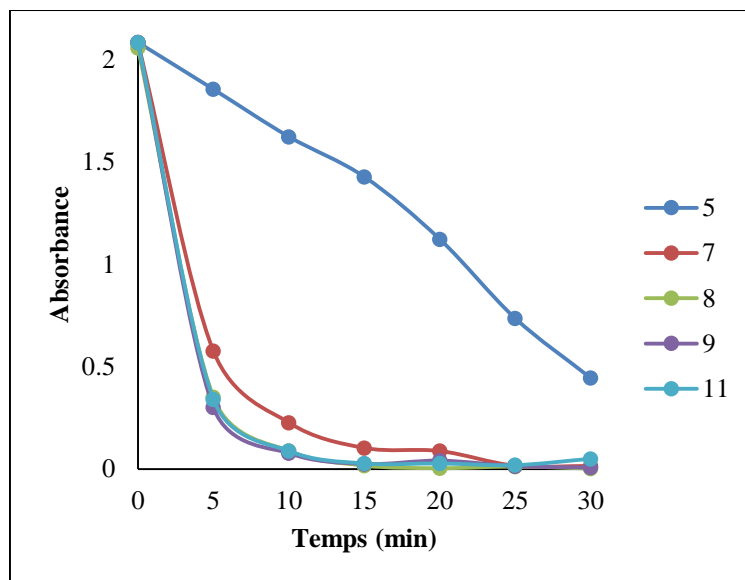


Figure IV.10 : Effet de la concentration en Fe^{3+} sur la dégradation de la coloration par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (en présence UV)

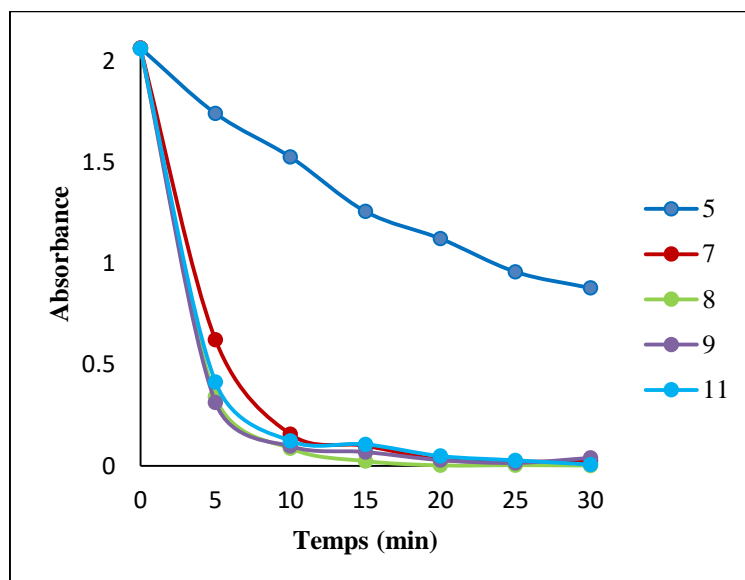


Figure IV.11 : Effet de la concentration en Fe^{3+} sur la dégradation de la coloration par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Absence UV)

IV.2.3.5. Influence de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de traitement par le procédé Fenton

Comme les autres paramètres, la concentration initiale de colorant a un effet très significatif sur l'efficacité de dégradation de la solution étudiée. A cet effet, le traitement par ce procédé (Fenton) passe par deux étapes essentielles (rapide et lente) [54], pour cela, la réaction de dégradation par oxydation radicalaire pour un procédé Fenton, nécessite un temps

après la production des quantités importantes en radicaux pour oxydés les molécules organiques de la solution.

Dans cette partie, nous avons opté à tester plusieurs valeurs de concentration initiale de colorant (50, 100, 120, 150, 180 et 200 mg/L), les essais ont été réalisés avec un volume de catalyseur de 8 ml à 1 (g/L), une concentration de 0.04 mol/L en H_2O_2 , un temps de traitement de 30 min, avec un pH acide égale 3. Les résultats de cette influence sont représentés dans la *Figure IV.12*, ces résultats montrent que le rendement de dégradation de la coloration est à son maximum après 30 min de traitement pour les concentrations 50, 100, 120 et 150, alors que pour les deux concentrations de 180 et 200 mg/L, le taux de dégradation est environ 87% et 84% successivement. Pour cela, l'augmentation de la concentration de colorant nécessite des quantités en plus de catalyseur (augmentation de la concentration) et en eau oxygénée, ainsi, une dégradation du colorant à des concentrations importantes par ce procédé de Fenton, nécessite parfois un temps supplémentaire pour mieux oxydés la matière organique existante dans la solution (voir les mécanismes de réduction de la coloration dans le chapitre 3), ou l'association avec d'autres procédés tels que la photocatalyse.

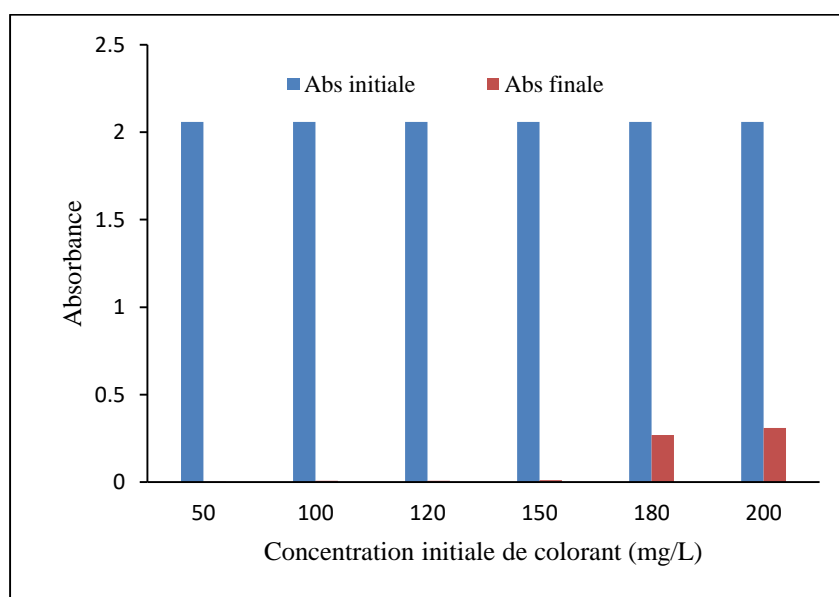


Figure IV.12 : Effet de la concentration initiale de colorant sur la dégradation de la coloration

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier et de démontrer l'intérêt du procédé électrochimique d'oxydation avancée (Fenton) pour le traitement et la dégradation de la coloration d'une eau colorée (matières organiques en solution).

Une méthode d'oxydation avancée a été étudiée telle que la réaction Fenton comme alternative au traitement physico-chimique des eaux usées, cette technique fiable et efficace utilisée pour réduire la concentration en matières organiques solubles et surtout pour la dégradation de la coloration des eaux ...etc. une étude qui décrit un ensemble de mécanismes qui interviennent dans le processus d'élimination des polluants potentiellement dangereux par leur nuisance pour les milieux aquatiques récepteurs.

Cette dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

La bibliographie a montré que cette technique améliore l'efficacité d'élimination des différents types de polluants lorsqu'elle est associée à des procédés physico-chimiques et/ou biologiques.

L'utilisation de ces procédés de Fenton et photo-Fenton a permis de réduire la coloration des eaux étudiées mais a des efficacités différentes, ce qui conduit à l'optimisation de ce procédé. Une étude d'optimisation de cette technique de traitement est basée sur l'étude de l'influence de paramètres réactionnels tels que la concentration de catalyseur (Fe^{2+}), type de rayonnement (photo-Fenton), le pH de la solution, la concentration de Fe^{3+} et la concentration initiale de colorant, qui sont considérées comme des paramètres clés dans le mécanisme de décoloration.

A partir des résultats de mesure de l'absorbance du colorant avant, au cours du traitement et après traitement, permettent de déduire que l'application du procédé (Fenton) donne des rendements d'élimination du colorant très satisfaisants (>99%) avec les deux rayonnements ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RS}$) à une concentration de 0.04 M de H_2O_2 , 8 ml de FeSO_4 à 1g/L et pH=3 et un temps de traitement de 15min. Ainsi, une efficacité qui dépasse les 99% avec le procédé Fenton sans l'action des rayonnements ultraviolets, mais un temps de traitement de 30 min.

En générale, a partir des résultats de mesures de différents paramètres caractérisant l'effluent avant et après traitement (DCO, COT, ...), on peut évaluer l'efficacité de ce procédé de Fentonet photo-Fenton vue les taux d'élimination des différents constituants et de juger la possibilité d'application de cette technique à l'échelle de laboratoire ou industrielle.

Bibliographie

- [1] **Kadouche, S. (2013)**. Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, thèse de doctorat, université Tizi-ouzou, 176p.
- [2] **Tababouchet, S. (2017)**. Etude de la pollution des eaux superficielles et souterraines du bassin versant du sebaou, mémoire, 17p.
- [3] **Ramade, (1984)**. Mémento technique de l'eau, 8^{ème} édition, paris, 1220p.
- [4] **Assaad, A. (2014)**. Pollution anthropique de cours d'eau, thèse, 40p.
- [5] **Doré, M. (1995)**. Chimie des oxydante traitement des eaux, édition Lavoisier, 528p.
- [6] **Bauchelkia, N. (2015)**. Etude de l'élimination du plomb, zinc et cadmium par adsorption sur charbon actif, mémoire, 4-5p.
- [7] **Bauacherine, S. (2013)**. Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traité et non traitée, mémoire, 40-41p.
- [8] **Sahnaun, F. (2010)**. Contrôle et surveillance de la pollution par la qualité des eaux du tittoral-cas de la zone industrielle d'Arzev, mémoire, 15-16p.
- [9] **Laumas., A. (2007)**. Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station Hamadi-Kroma de Skikda, thèse de doctorat, 29-30 p.
- [10] **Bakari, Z. (2007)**. Traitement des eaux usées par des procédés biologiques classique, thèse de doctorat, université Farhat Abbas-Setif, 24-25p.
- [11] **Rodier., J. (1996)**. L'analyse de l'eau, eaux naturelles-eaux résiduaires-eaux de mer, 8^{ème} édition, 380-391p.
- [12] **Degrémont, SA .(2005)**. Technique de l'eau - Tomes 2 . 10^{ème} édition, 1718p.
- [13] **Goudjil, B. (2011)**. Etude de la pollution minérale et organique des eaux souterraines de la cuvette de Ouargla, mémoire, 32-33p.
- [14] **Vivien, L. (2012)**. Rivière eutrophisé, article, université de Lorraine, 23-24p.
- [15] **Hedi, B., M. (2011)**. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau, article scientifique, 1-2p.
- [16] **Aidaoui, D., Kouadri, A. (2018)**. Dégradation d'un colorant le gentiane violet par la technique de l'électrocoagulation. mémoire de Master, Université Akli Mohand Oulhadj Bouira, 67 p.
- [17] **Lamri, N. (2010)**. Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire, université de constantine, 12p.
- [18] **Boucherit, N. (2016)**. Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : fenton-en zyme, thèse de doctorat, université de Tizi-ouzou, 6p.

- [19] **Samaha, H. (2008)**. Etude de dégradation des colorants de textiles par les procédés d'oxydation avancée, Mémoire, 6-7p.
- [20] **Trabelsi, H. (2014)**. Etude de dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse de doctorat, 15-16p.
- [21] **Meguellati, R. (2021)**. Optimisation de l'élimination d'un colorant alimentaire par adsorption, mémoire, université Bourdj Arreridj, 3-5p.
- [22] **Lansari, I. (2021)**. Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels, thèse de doctorat, université-Tlemcen, 24p.
- [23] **Alami, O. (2010)**. Effet de la consommation subchronique de la Tartrazine sur la structure histologique des reins, du foie et du cerveau chez la souris, mémoire, université d'oran, 19-20p.
- [24] **Crini, C., Badot, P.M. (2007)**. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses universitaires de Franche-Comté, 352 p.
- [25] **Dekhil, S.W. (2012)**. Traitement des eaux usées urbaines par boues activées au niveau de la ville de Bordj Bou Arreridj en Algérie effectué par la station d'épuration des eaux usées ONA, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi.
- [26] **Ziati, M. (2012)**. Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement. Thèse de doctorat, Université de badji Mokhtar ANNABA.
- [27] **Degremont, (2005)**. Mémento technique de l'eau ; L'eau et ses propriétés, 10eme Ed. Paris, Tome 1, 880 p.
- [28] **Zongo, I. (2009)**. Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat. INPL, Nancy, 224 p.
- [29] **Ziati, M., Khemmari, F. Kecir, M and Hazourli S. (2017)**. Removal of chromium from tannery wastewater by electrosorption on carbon prepared from peach stones : effect of applied potential. Carbon Letters/ Vol. 21, N°1 ; pp.81-86.
- [30] **Vasquez, W. G. (2013)**. Etude du comportement à long terme des membranes échangeuses d'ions utilisées dans les procédés d'électrodialyse. Thèse de doctorat, domaine: matériaux. Université Paris-Est.
- [31] **Boeglin J.C, (1999b)**. Technique de l'ingénieur; Traitement biologique des eaux résiduaires. J 3942, p : 1-27.

- [32] **Zaviska, F (2009)**. Procédés d'oxydation avancés dans le traitement des eaux et des effluent industriels, Application à la dégradation des polluant réfractaires. Journal of water, 22p.
- [33] **Gumuchian, D (2014)**. Développement et étude d'un procédés d'oxydation Avancées de traitement des eaux pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse, thèse, université pierre et Marie curie, 56-57p.
- [34] **Kasiri-M. (2018)**. Traitement des eaux usées colorées. International Book Market Service Limited, 256 p.
- [35] **Olivier, L (2014)**. Développement d'un procédés d'oxydation avancé pour le traitement d'effluent aqueux contaminés par des polluant réfractaires, thèse, université de laval, 21p.
- [36] **Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais. J-F. (2009)**. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. Revue des sciences de l'eau. 22(4) 461-573.
- [37] **Chakchouk I., Elloumi N., Belaid C., Mseddi S., Chaari L., Kallel M. (2017)**. A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for dairy wastewater. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 34(1)109-117.
- [38] **Bouanimba N. (2014)**. Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂. Thèse de doctorat, Université de constantine 1, 204 p.
- [39] **Lemerini W. (2016)**. Contribution à l'étude de l'effet de quelques colorants azoïques alimentaires sur l'activité de la carboxylestérase porcine. Thèse de doctorat. Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, 109 p.
- [40] **Filipa Aleksandrova Velichkova (2014)**. Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques .thèse doctorat. « Université de Toulouse ».
- [41] **Chebli D. (2012)**. Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse doctorat. « Université farhat Abbas ».
- [42] **Kaichouh G., Oturan N., Oturan M.A., El Kacemi K., El Hourch A. (2004)**. Degradation of 2 the herbicide imazapyr by Fenton reactions, Environ. Chem. Lett. 2 31-33.
- [43] **Kusic H., Koprivanac N., Loncaric Bozic A., Selanec I. (2006)**. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study, J. Hazard. Mater. 136 ; 632–644

- [44] **Mathon, B., Coquery, M., Miege, C., Vandycke, A., Choubert, J.M. (2019).** Influence of water depth and season on the photodegradation of micropollutants in a free-water surface constructed wetland receiving treated wastewater. *Chemosphere*. (235), 260-270.
- [45] **Mathon, B., Choubert, J.-M., Miège, C., Coquery, M. (2016).** A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment. *Science of the Total Environment* 551-552, 712-724.
- [46] **Gies, P., Roy, C., & Udelhofen, P. (2004).** Solar and ultraviolet radiation. In *Prevention of Skin Cancer* (pp. 2154). Springer. Netherlands.
- [47] **Gatut S., Keller-Lehmann B., Keller J (2006).** Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.*, 138, 160–168.
- [48] **Trabelsi S. (2012).** Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir". these doctorat « Université de paris ».
- [49] **Zawlotski G. (2004)** «Traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton »Application à la minéralisation des colorants synthétique » thèse de doctorat.
- [50] **Hammami S. (2008).** Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat « Université de paris »
- [51] **Haddou M. (2010).** Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédé d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédé fenton ; photo-fenton et photo catalyse. Thèse doctorat.«Université Toulouse III-Paul Sabatier».
- [52] **Lemlikchi W. (2012).** Elimination de la pollution des eaux industrielles par différentsprocédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse doctorat. « Université de mouloud mameri tizi ouzou ».
- [53] **Flotron V. (2004).** La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Thèse de doctorat à l'Institut National Agronomique Paris-Grignon ; Discipline : Chimie Analytique, 354p.
- [54] **Iboukhouléf H. (2014).** Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu). Thèse de doctorat de à l'université mouloud mammeri, Tizi-Ouzou 139p.

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 chimique d'oxydation avancée reconnu d'emploi facile et peu coûteux appelé procédé Fenton. Comme il est compliqué de contrôler l'efficacité du traitement (dégradation) par le contrôle de tous les paramètres, nous avons opté de suivre la l'absorbance en tant que paramètre représentatif du décoloration de l'eau étudiée. L'efficacité du traitement a atteint un taux supérieur à 99 % pour les procédés $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RS}$ avec un volume de 8 ml de catalyseur $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une concentration de 1 g/L, un temps de traitement de 15 min, pH de la solution égale 3, et une concentration de 0.04 mol/L en H_2O_2 mais uniquement pour le paramètre de décoloration. Par ailleurs, une meilleure optimisation de ce procédé d'oxydation avancée nécessite, le suivi de la concentration des facteurs clés dans ce processus tels que la concentration en catalyseur Fe^{2+} et celle de l'eau oxygénée H_2O_2 en solution.

Les résultats obtenus peuvent être validés sur le traitement de photo-Fenton avec les rayonnements solaires ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{RS}$), réduisant ainsi le temps et le coût liés à l'analyse des paramètres étudiés.

Mots clés : eaux usées, procédé Fenton, photo-Fenton, rayonnement solaire, tartrazine, colorants alimentaires.