

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département du génie de l'environnement

Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés
(BIOGEP)



Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en génie de l'Environnement

Élimination des colorants Par procédé d'oxydation avancé UV/H₂O₂

Etudié par :

Melle Sabrina KHENCHELAOUI

Soutenu devant le jury

Mr N. MAMERI	Professeur	Président	ENP
Mr H.LOUNICI	Professeur	Examineur	U.B
Mr H. GRIB	Maitre de Conférences	Promoteur	ENP
Mlle M. CHENNA	Maitre-Assistant	Co-promotrice	UMM

Année Universitaire 2011 – 2012

DEDICACES

A ma famille,

Qui m'ont toujours soutenu et aidé à

Réaliser mon rêve ...

A mes meilleures amies : Sihem, Nadia, Ahlem, Asma,

Camelia, lili, Célia...

A tous mes amis;

A tous ceux et celles qui me sont chers..

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (E.N.P.).
Sous la direction de Monsieur **H. GRIB**.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à, en particulier, Monsieur **H.LOUNICI** qui m'a dirigé par ses critiques pertinentes et ses conseils précieux qui m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail.

Je remercie mon directeur de mémoire, Monsieur **H. GRIB**, pour son accueil au sein du laboratoire, leurs conseils et leur suivi durant la réalisation de ce travail.

Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury Monsieur le Professeur **N. MAMERI** de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Monsieur **LOUNICI**, Professeur à l'Université de Bouïra.

Un grand merci pour ma co-promotrice, M^{lle} **M.CNENNA** Chargé de cours à l'U.M.M.T.O, pour sa gentillesse, ces conseils et suggestions prodigués tout le long de la réalisation de ce travail.

Un très grand « Merci » à tous les enseignants et à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à ma formation.

Enfin, je suis heureuse de remercier mes camarades du département de l'environnement, en particulier du laboratoire des biotechnologies, pour les bons moments passés ensemble.

SOMMAIRE

Partie bibliographique :

Introduction.....	1
Chapitre I - Pollution et Colorants Textiles.....	3
I.1. Généralité sur la pollution	3
I.1. 1. Classification des pollutions	3
I.1.1.1. Pollution d'origine urbaine.....	3
I.1.1.2. Pollution d'origine industrielle.....	3
I.1.1.3. Pollution d'origine agricole	4
I.1.2. Les polluants présents dans l'eau.....	4
I.1.2.1. Les sels minéraux.....	4
I.1.2.2. Les acides et alcalins	4
I.1.2.3. Les matières en suspension (MES).....	4
I.1.2.4. Les matières organiques (Mat O).....	5
I.1.2.5. Les matières inhibitrices (MI).....	5
I.1.2.6. Les déchets solides divers.....	5
I.1.2.7. Les détergents synthétiques.....	5
I.1.2.8. Les matières colorantes.....	5
I.1.2.9. La pollution thermique.....	5
I.2. Les colorants de textile.....	6
I.2.1. Généralités sur Les colorants.....	6
I.2.2. Utilisation des colorants	6
I.2.3. Classification des colorants	7
I.2.3.1. Classification selon la constitution chimique.....	7
I.2.3.1.1. Les Colorants azoïques	8
I.2.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques	8
I.2.3.1.3. Les colorants indigoïdes.....	8
I.2.3.1.4. Les colorants au soufre	8
I.2.3.1.5. Colorants Phtalocyanines	9
I.2.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	9
I.2.3.2. Classification tinctoriale	9
I.2.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques	9

I.2.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques	10
I.2.3.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	10
I.2.3.2.4. Les colorants de cuve	10
I.2.3.2.5. Colorants réactifs	11
I.2.3.2.6. Colorants directs	11
I.2.3.2.7. Les colorants à mordants	13
I.2.3.2.8. Colorants dispersés	13
I.2.4. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	13
I.2.4.1. Les dangers évidents.....	13
I.2.4.2. Les Dangers à long terme	13
Chapitre II - Procédés de traitement des effluents textile.....	15
II.1. Méthodes physiques	15
II.1.1. Adsorption sur charbon actif	15
II.1.2. Filtration sur membrane.....	15
II.1.3. Coagulation/floculation.....	15
II.2. Méthodes chimiques	16
II.2.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique.....	16
II.2.2. Le procédé d'oxydation avancé.....	16
II.2.2.1- Procédés d'oxydation avancée non photochimiques.....	18
II.2.2.2. Procédés d'oxydation avancée photochimiques.....	20
II.2.2.2.1. procédés d'oxydation avancée non catalysés.....	20
II.2.2.2.2. procédés d'oxydation avancée catalysé.....	21
II.2.3. Comparaison des POA.....	23
II.3. Méthodes biologiques	23
Chapitre III – La Photooxydation par le système Combine UV/H₂O₂	30
III.1. Les rayons ultraviolets :	25
III.1.1. Définition.....	25
III.1.2. Mise au point sur les sources U.V.....	25
III.1.3. Domaines d'utilisation du rayonnement U.V.....	26
III.1.4. Avantages du procédé.....	27

III.2. La photolyse.....	27
III.2.1. Principe de la photo oxydation par U.V.....	28
III.3. La photo oxydation par le système UV/H ₂ O ₂	28
III.3.1.Mécanismes d'oxydation	29
III.3.2. Stabilité et propriétés physiques de H ₂ O ₂	30
III.3.3.Différents composés organiques éliminés par le procédé UV/H ₂ O ₂	31
III.3.4.Avantage du système UV/H ₂ O ₂	31

Partie expérimentale :

Chapitre IV - Matériels et méthodes.....	33
IV.1. Matériels.....	33
IV.1.1. Produits chimique.....	33
IV.1.2. Dispositif expérimental.....	34
IV.1.3. Mode opératoire.....	35
IV.2. Méthodes.....	36
IV.2.1. Méthode d'analyse de colorant.....	36
Chapitre V –Résultats et discussion.....	37
V.1. La mise en évidence des réactions de photo-oxydation.....	37
V.1.1. Photolyse des colorants par rayonnement UV uniquement.....	37
V.1.2. Photolyse des colorants par le système UV/H ₂ O ₂	37
V.2. Effet de la teneur de peroxyde d'hydrogène sur la d'gradation des colorants par le système UV/H ₂ O ₂	39
V.3.Etude de l'effet de la concentration initiale en colorant sur la dégradation par le système UV/H ₂ O ₂	43
V.4.Influence du pH initiale de la solution à dégrader sur la réaction de dégradation avancée de colorant par le système UV/H ₂ O ₂	45

V.5. Evolution de pH de la solution de colorant dans le système UV/H₂O₂48

Conclusion.....50

Références Bibliographiques

Annexe

Liste des abréviations :

BH : Bleu Hydrone.

BS : Bleu Solophényl

Ci : Concentration initiale

A : Absorbance

λ : longueur d'onde

PM : poids moléculaire

P : la pureté

TiO₂ : Oxyde de titane

D.O : Densité optique

pH : Potentiel d'hydrogène

I₀ : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon

L : Epaisseur de la cuve

POA : Procédé d'oxydation avancée

ϵ : coefficient d'extinction molaire

k : constante cinétique

Liste des figures :

Figure 1 : Principaux systèmes d'oxydation avancée.....	17
Figure2 : Réacteur U.V.....	20
Figure3 : Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO.....	24
Figure 4 : Lumière UV dans le spectre électromagnétique.....	25
Figure 5 : Mécanisme d'oxydation suivant le procédé H ₂ O ₂ /UV.....	30
Figure6 : Dispositif expérimental de dégradation des colorants par irradiation UV.....	35
Figure 7 : Spectres d'absorbance du Bleu Solophényl (a) et Bleu Hydron (b).....	36
Figure 8 : La dégradation d'une solution de BS par couplage UV/H ₂ O ₂	37
Figure 9 : La dégradation d'une solution de BH par couplage UV/H ₂ O ₂	38
Figure 10 : Influence de la teneur en peroxyde d'hydrogène sur la dégradation avancée de BS par le système UV/H ₂ O ₂	39
Figure 11: Influence de la teneur en peroxyde d'hydrogène sur la dégradation avancée de BH par le système UV/H ₂ O ₂	40
Figure 12: Evolution de Constante Cinétique k, Pour le Colorant BS.....	42
Figure 13 : Evolution de Constante Cinétique k, Pour le Colorant BH.....	42
Figure14 : effet de la concentration du colorant BS sur la dégradation avancée par le système UV/H ₂ O ₂	43
Figure15 : effet de la concentration du colorant BH sur la dégradation avancée par le système UV/H ₂ O ₂	44
Figure16 : influence de pH initiale de la solution de colorant BS sur la réaction de dégradation avancée de colorant par le système UV/H ₂ O ₂	45
Figure17 : influence de pH initiale de la solution de colorant BH sur la réaction de dégradation avancée de colorant par le système UV/H ₂ O ₂	53
Figure 18 : Evolution de Constante Cinétique k, Pour le Colorant BS.....	46
Figure 19 : Evolution de Constante Cinétique k, Pour le Colorant BH.....	47
Figure 20: Evolution du pH de la solution de colorant BS à dégrader par le procédé UV/H ₂ O ₂	48
Figure 21: Evolution du pH de la solution de colorant BH à dégrader par le procédé UV/H ₂ O ₂	49

Liste des tableaux :

Tableau I: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	7
Tableau II: Comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée	23
Tableau III : propriétés physiques du H ₂ O ₂	31
Tableau IV: liste des composés organiques traités par le procédé UV/H ₂ O ₂	31
Tableau V: Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	33
Tableau VI : Caractéristiques des colorants chimiques employés.....	34

INTRODUCTION

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement, tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. L'eau n'est donc pas uniquement espace vital, vecteur énergétique ou moyen de transport, mais également un élément essentiel pour tout genre de production.

A notre époque où le développement de la démographie et de la croissance industrielle conditionnent notre environnement et notre manière de vivre, il importe plus que jamais de nous inquiéter de tout ce qui peut nuire à notre bien-être et à nos conditions de vie.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils en manquent, soit parce qu'ils la polluent.

La pollution de l'eau affectant les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou un niveau de traitement insuffisant: cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique. L'effluent désigne les eaux sortant de chez un usager ou groupe d'usagers. Généralement, les effluents nécessitent un traitement plus ou moins léger en fonction du degré d'altération des eaux, avant rejet dans le milieu naturel.

Parmi les industries consommatrices d'énormes quantités d'eau et engendrant en parallèle une grande pollution, nous retrouvons celle du textile. En terme de volume et complexité de composition de ses effluents, surtout les effluents de bains de teinture, ceux-ci sont très chargés en colorants acides ou basiques, de sels et d'adjuvants avec une température très élevée.

Selon un rapport publié en 2000 par la fédération des industries de textile, la consommation en pigments et colorants de ce secteur en Algérie dépasse les 4000 tonnes annuellement ainsi que la consommation de produits chimiques auxiliaires avec plus de 16000 tonnes/an. L'alimentation en eau des unités de textile ayant des activités de teintures et d'impression, se fait à partir des réseaux de distribution publics, avec un total de 4 808 700 m³/an et à partir de puits ou de forages privés, avec un total de 763 000 m³/an [77].

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux. L'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques.

Pour cela, plusieurs études ont été entamées ces dernières années et ce dans le but de rechercher le procédé de traitement le plus économique et le plus efficace. Des améliorations progressives, en qualité et en quantité d'eaux utilisables dans de nombreux domaines, ont été apportées au fur et à mesure de la mise au point de procédés de traitement de plus en plus performants

Ces vingt dernières années, beaucoup de travaux sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement; parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) qui occupent une place importante. En effet, elles s'avèrent très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO_2 , H_2O et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , etc. La photo-oxydation par le système UV/ H_2O_2 qui fait partie de ces POA, est un procédé d'oxydation photochimique non catalysé mettant en jeu un oxydant (H_2O_2) liquide et un rayonnement ultraviolet. Ce procédé repose sur la formation des radicaux hydroxyles OH° , capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Il permet alors, la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et il a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les colorants.

Ce mémoire documente des résultats pertinents du projet à travers ses étapes de réalisation. Il comprend deux parties, la première partie présente une revue de la littérature. La pollution et les colorants textiles, les procédés de traitement des effluents textile et la photo-oxydation par le système UV/ H_2O_2 . La deuxième partie présente le matériel et les méthodes utilisées pour l'étude spectrophotométrique des colorants choisis pour nos expériences, l'influence des conditions opératoires sur l'élimination de ces colorants par photo-oxydation, ainsi que les mécanismes de réactions.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

POLLUTION ET COLORANTS TEXTILES

I-1- Généralité sur la pollution :

I-1-1- Classification des pollutions :

On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur :

- L'origine de la pollution ;
- La nature des polluants ;
- La nature des nuisances créées, répercussion sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lacs, etc. Nous retiendrons le premier mode de classification qui nous permettra de distinguer trois types de pollution pour les eaux de surface [1].

I-1-1-1- Pollution d'origine urbaine :

Ces effluents ont eux-mêmes trois origines possibles :

- a)- *Effluents de ruissellement*: Eaux de pluies et de lavage des chaussées.
- b)- *Eaux résiduaires d'origine domestique*: Eaux de cuisines (débris, graisses, détergents, etc.), eaux de buanderies et salles de bain, eaux de lavage des locaux (détergents, hydrocarbures, etc.)
- c)- *Eaux résiduaires résultant d'activités artisanales ou industrielles*: Elles sont susceptibles d'apporter:
 - Des toxiques ou inhibiteurs de la microflore active en particulier des métaux lourds,
 - Des quantités importantes de détergents,
 - Des produits non ou faiblement biodégradables (hydrocarbures, sels minéraux, etc.)

I-1-1-2- Pollution d'origine industrielle :

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire: il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [3]. Il est évident que les effluents

déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

A ce propos, parmi les industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

I-1-1-3- Pollution d'origine agricole :

Ce type de pollution intéresse les eaux de ruissellement et concerne deux familles de composés [2] :

- *Pollution par les pesticides* (les herbicides, fongicides, insecticides).
- *pollution par les fertilisants* (engrais).

I-1-2- Les polluants présents dans l'eau :

On distingue plusieurs catégories de polluants tels que :

I-1-2-1- Les sels minéraux :

Ils représentent à la fois par les masses mises en cause et par leurs effets biologiques, des polluants majeurs. Ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages industriels si leur concentration est importante [4].

I-1-2-2- Les acides et les alcalins :

Déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique. Il est généralement admis que pour la survie des poissons, le pH doit se situer dans une fourchette comprise entre 4,5 et 9,5. Le fonctionnement d'une station d'épuration est également perturbé par la présence de ces polluants [5].

I-1-2-3- Les matières en suspension (MES) :

Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond. Elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse.

Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [6].

I-1-2-4- Les matières organiques (Mat O):

Ce sont tous des déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires. A l'inverse des MES, ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Ils se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement vidé de son oxygène, ils vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'ils réduisent en sulfure en se dégageant sous forme de sulfure d'hydrogène et en engendrant une odeur d'œufs pourris [5].

I-1-2-5- Les matières inhibitrices (MI) :

Elles s'avèrent toxiques pour les daphnies (zooplancton). On y trouve des métaux ou métalloïdes (mercure, plomb), des pesticides, notamment les organochlorés (lindane), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les MI présentent des risques d'effets toxiques immédiats ou différés par accumulation dans les chaînes alimentaires et des risques d'effets cancérogènes [5].

I-1-2-6- Les déchets solides divers :

Ce sont des objets divers d'origines variées, posant des problèmes d'esthétique (rejet sur les rivières et plages) et de gêne (avarie à des engins de pêche) et peuvent, en se déposant sur les fonds, causer préjudice à la faune et à la flore aquatique [5].

I-1-2-7- Les détergents synthétiques :

Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. Ils ont plusieurs inconvénients tels que la formation de mousse sur les rivières qui apparaît à partir de 0,3 à 1 mg.L^{-1} . Leur dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non moussantes et non biodégradables et peuvent s'accumuler dans les organismes. De même, le goût de savon peut apparaître à des doses très faibles (quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$) [3].

I-1-2-8- Les matières colorantes :

Leur déversement dans le milieu aquatique même, à de très faibles concentrations, a un grand impact. Elles modifient la transparence et l'éclairement du milieu. L'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [7].

I-1-2-9- La pollution thermique :

Elle est due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement d'installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels que appauvrissement des eaux en oxygène, action stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, croissance de l'activité bactérienne...etc. [6].

I-2-Les colorants de textile :

I-2-1- Généralités sur les colorants :

Un colorant doit posséder 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. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [8].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène [10]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir TableauI; Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante). De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, autochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur

d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [9].

Tableau I: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
oxo (-C=O)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (> C- S)	Groupement donneurs electrons

I-2-2- 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.,...) ;
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport,
- Colorants textiles à usage médical etc. [11]

I-2-3- Classification des colorants:

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

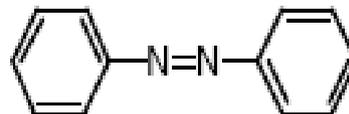
I-2-3-2- Classification selon la constitution chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [16] (tableau I).

I-2-3-2-1- Les colorants azoïques :

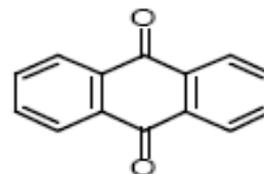
Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupement fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupement chromophore azo.



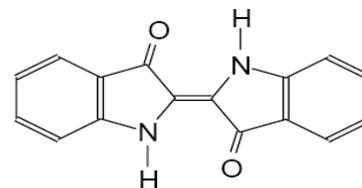
I-2-3-2-2- Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



I-2-3-2-3- Les colorants indigoïdes :

Ils 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.



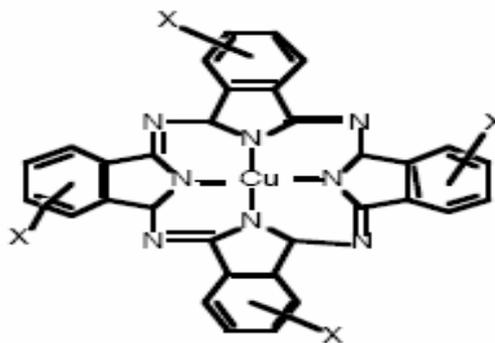
I-2-3-2-4- Colorants au soufre :

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau; par contre,

ces colorants ne sont pas résistants au chlore [17].

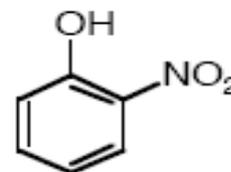
I-2-3-2-5- Les phtalocyanines :

Ils 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.).



I-2-3-2-6- Les colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe 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 (NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



I-2-3-3- 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, Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I-2-3-3-1- Les colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, 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-

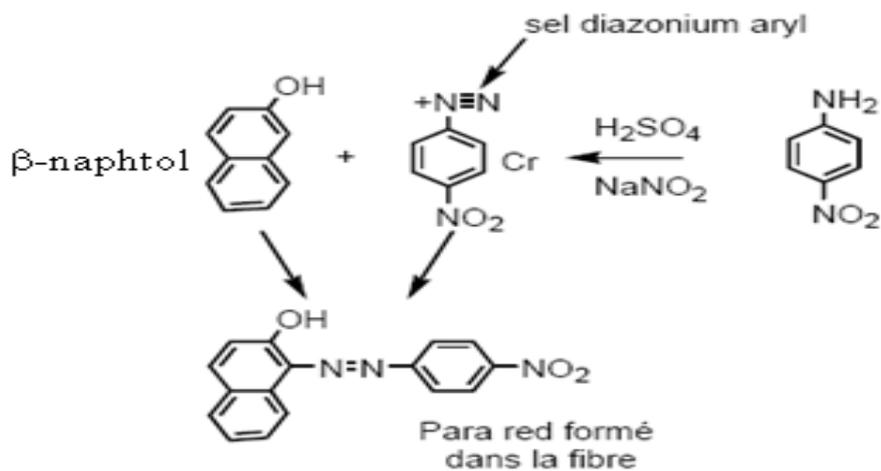
fibres est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

I-2-3-3-2-Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, 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.

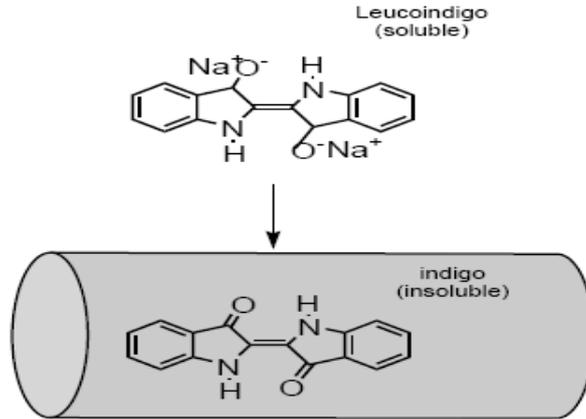
I-2-3-3-3-Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



I-2-3-3-4-Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. 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, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

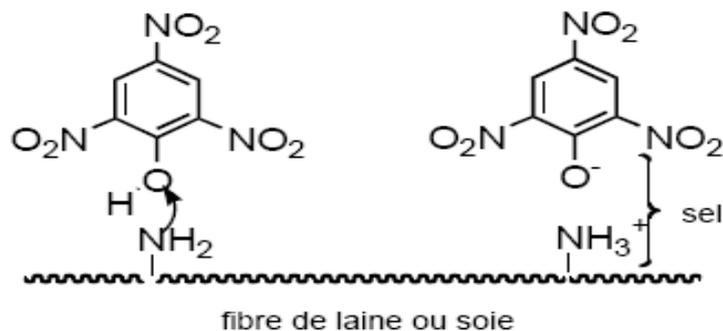


I-2-3-3-5- Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

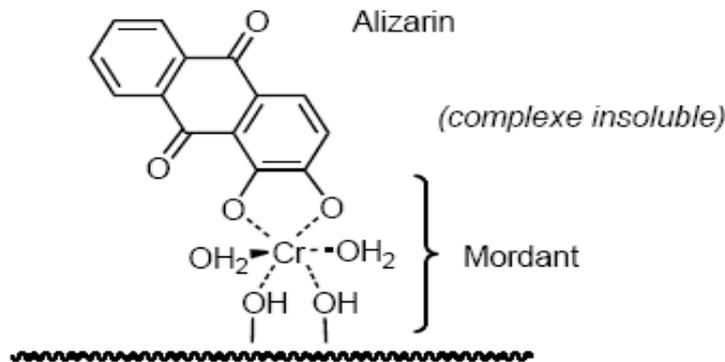
I-2-3-3-6- Les colorants directs :

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



I-2-3-3-7- Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



I-2-3-3-8- Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I-2-4- Les colorants et leurs impacts environnementaux :

I-2-4-1- Les dangers évidents :

I-2-4-1-1-Eutrophisation:

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

I-2-4-1-2-Sous-oxygénation:

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [18] estime que la dégradation de 7 à 8 mg

de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

I-2-4-1-3-Couleur, turbidité, odeur:

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmottet [19] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I-2-4-2- Les dangers à long terme :

I-2-4-2-1- La persistance:

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [20]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

I-2-4-2-2- Bio-accumulation :

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.

I-2-4-2-3- Santé humaine :

En teinture, les niveaux d'exposition aux dangers changent avec les postes de travail. C'est au niveau «cuisine» à couleurs que le maximum de précautions doit être pris. Le peseur de colorants

est le plus exposé [21]. Bien que la plupart des colorants ne soient ni corrosifs, ni irritants pour la peau, ils peuvent causer des réactions allergiques et même être responsables de cancer :

➤ **Réactions allergiques :**

Les allergies peuvent être du type dermique et/ou du type respiratoire [22]. En effet, plusieurs cas d'allergie respiratoire, de rhinite allergique, d'eczéma, de dermatite allergique de contact, de rhinite avec conjonctivite, d'asthme, d'urticaire...etc. chez des sujets travaillant dans l'industrie textile, en particulier les manipulateurs des colorants, ont été rapportés suite à des observations cliniques et quelques enquêtes épidémiologiques transversales menées sur des employés (cas professionnels) de ce type d'industries [22].

➤ **Cancer :**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [23]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques [24], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [25].

➤ **Sous-produits de chloration (SPC):**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [26] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [27,28].

CHAPITRE II

PROCEDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS TEXTILES

II-1-Méthodes physiques :

II-1-1- Adsorption sur charbon actif :

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [28-29].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [30].

II-1-2-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 [31], mais l'osmose inverse reste le plus répandue [32]. 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" [33]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [34], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

II-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 [35]. 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.

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 leurs valorisations.

II-2- Méthodes Chimiques :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée

II-2-1-Les procédés classiques d'oxydation chimique: sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- **Cl₂:** représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- **O₂:** il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- **H₂O₂:** il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- **O₃:** c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

II-2-2-Le procédé d'oxydation avancé :

Les procédés d'oxydation avancée (*Advanced Oxidation Processes*) sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours de ces dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Comme nous le verrons plus loin, pratiquement toutes les molécules

organiques aussi réfractaire qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

Les procédés d'oxydation avancée envisagés sont nombreux. De façon générale, ils mettent en œuvre une activation chimique, photochimique, catalytique pour activer l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et induire la formation de radicaux hydroxyles.

Les principaux systèmes sont présentés sur la figure 1.

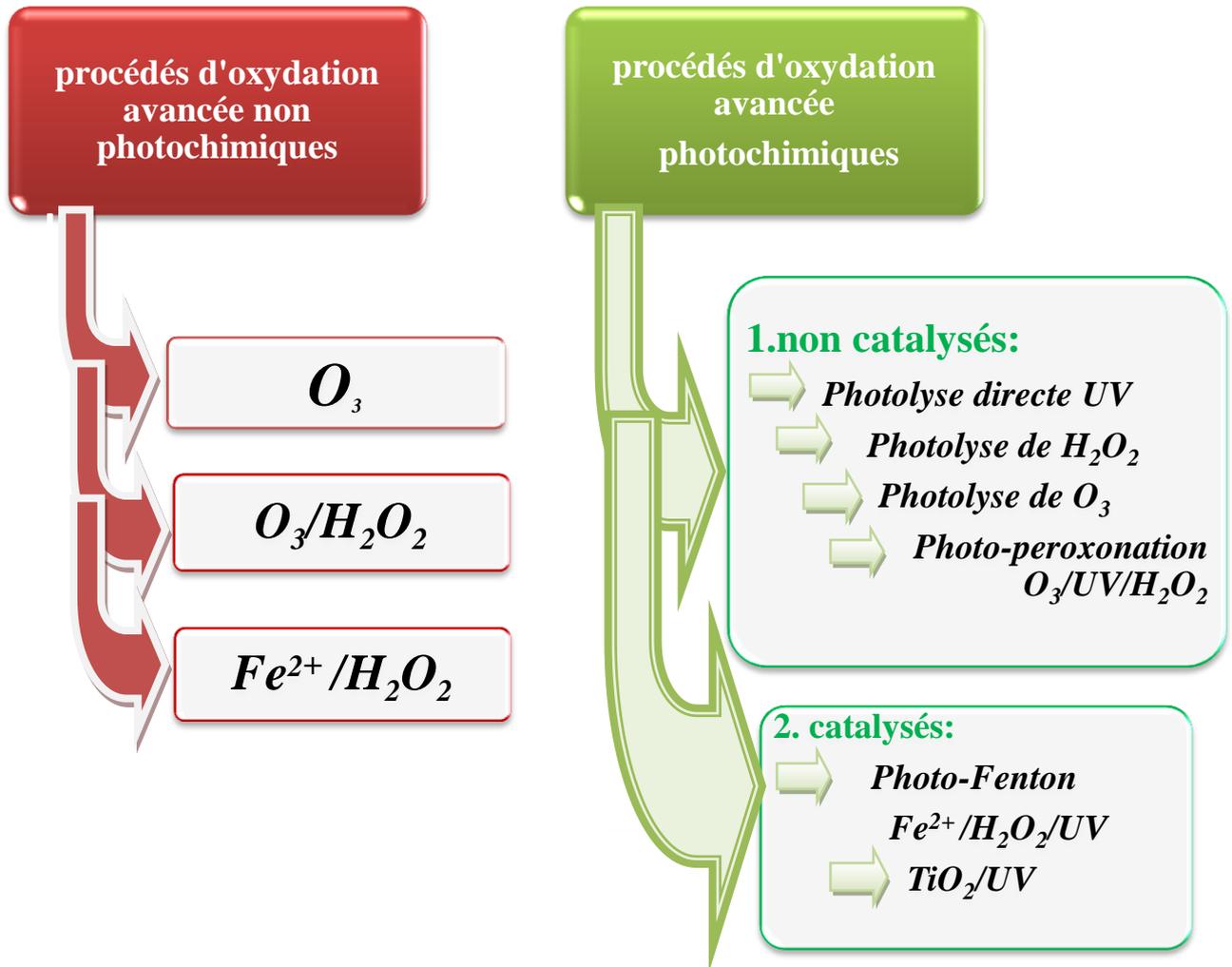


Figure 1 : Principaux systèmes d'oxydation avancée

II-2-2-1- Procédés d'oxydation avancée non photochimiques

II-2-2-1-1. Procédé d'ozonation :

- *L'ozonation simple (O₃) :*

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante :



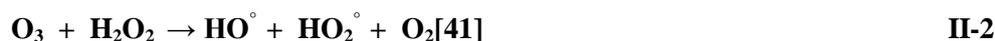
L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [36-37]:

1. une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques,
2. une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [38-39]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [40].

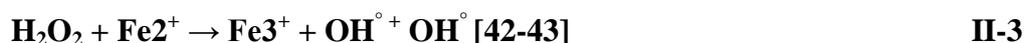
II-2-2-1-2- Peroxonation (O₃/H₂O₂) :

Les études précédentes ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO₂[°], base conjuguée du peroxyde d'hydrogène. En effet la décomposition d'O₃ en présence de H₂O₂ conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation II-2. Pour cette raison, le couplage O₃/H₂O₂, plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux.



II-2-2-1-3- Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) :

La réaction classique des ions ferreux (Fe²⁺), avec le peroxyde d'hydrogène, en milieu acide, est donc connue sous la réaction FENTON. Le mécanisme d'action proposé est donné par l'équation suivante :



Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss [44] ont observé qu'en présence d'un excès de H₂O₂ par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. Nous pouvons donc estimer que, généralement, une minéralisation partielle est obtenue dans le procédé FENTON à cause de la complexation des intermédiaires formés avec Fe (III) et des autres réactionnelles compétitives avec les radicaux HO[•].

I-2-2-2-procédés d'oxydation avancée photochimiques :

II-2-2-2-1-procédés d'oxydation avancée non catalysés:

II-2-2-2-1-1-Photolyse directe UV :

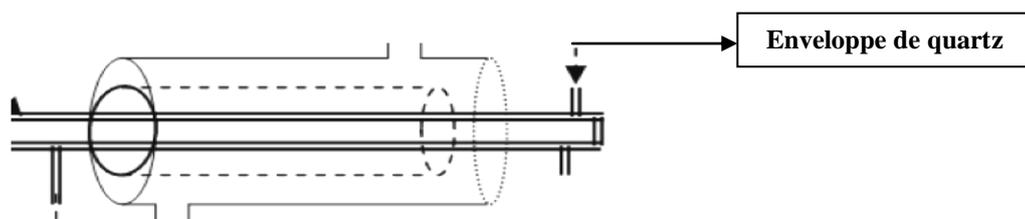


Figure2 : Réacteur U.V.

Elle s'effectue dans une chambre de contact cylindrique équipée d'une lampe UV (Fig. 2).

II-2-2-2-1-2-Photolyse d'O₃ :

L'ozonation combinée au rayonnement UV 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 induit par la lumière UV et d'autre part, en phase gazeuse la production ultérieure des radicaux hydroxyles HO[°] Par la réaction de l'oxygène moléculaire O avec l'eau ou en phase liquide la formation de peroxyde d'hydrogène [45-46] :



Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de H₂O₂, soit par photolyse de H₂O₂ ; va pouvoir réagir sur l'ozone pour former des radicaux hydroxyles :



II-2-2-2-1-3- Photo-peroxonation ($O_3/UV/H_2O_2$):

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. Concernant le traitement des colorants de textile.

II-2-2-2-2-procédés d'oxydation avancée catalysés:

II-2-2-2-2-1- Photo-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$:

Le procédé Photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseurs) couplée à l'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH. Par réaction de Fenton d'une part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations. Les radicaux OH peuvent être formés suivants différentes voies réactionnelle



L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel [47].

II-2-2-2-2-2-Photocatalyse hétérogène avec TiO_2 :

Le principe de la photocatalyse hétérogène TiO_2/UV repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur (particule de dioxyde de titane par la lumière UV a des longueurs d'ondes inférieures à 400nm à la surface du catalyseur. Un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence et un site de réduction (électron e^-) au niveau de la bande de conduction.



Les indices BC et BV symbolisent la bande de conduction et la bande de valence, respectivement. Le semi-conducteur acquiert alors le pouvoir d'échanger des électrons et des trous positifs avec le milieu. Trois types de transfert d'électrons ont lieu, les deux premiers impliquant une réaction avec des donneurs d'électrons et le dernier impliquant une réaction avec des accepteurs d'électrons.

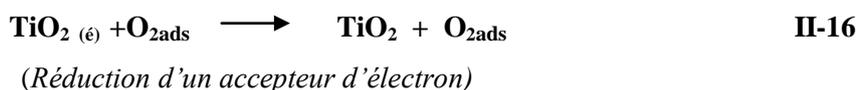
- Entre une lacune de semi-conducteur et une molécule d'eau ou un ion hydroxyde :



- Entre la lacune du semi-conducteur et une molécule organique adsorbée :



- Entre l'électron libre et une molécule d'oxygène adsorbée :



- Une fois formé, les intermédiaires, principalement les radicaux hydroxyles, réagissent avec le colorant suivant les différents modes d'action [49,50]:



II-2-3- Comparaison des POA :

Tableau II : Comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée [48]

Technique	Avantage	Inconvénient
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydant puissant. • Production relativement simple. • Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement très onéreux. • Réactions limitées par le transfert de masse d'O₃. • Dégradation plus lente que les radicaux OH°. • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. • Faible pénétration des UV dans l'eau trouble. • Sous-produits d'oxydation inconnus. • Minéralisation incomplète.
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydant puissant. • Décoloration rapide de la solution. • Minéralisation des colorants organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite apport constant en H₂O₂. • Régénération du catalyseur limitée.
H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe³⁺/UV	<ul style="list-style-type: none"> • Source directe de radicaux hydroxyles. • Activation par UV et/ou sel de fer (II/III). • Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques. 	<ul style="list-style-type: none"> • Transport, stockage et manipulation de H₂O₂. • Nécessite d'ajout de réactif chimique. • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. • Coefficient d'absorption H₂O₂ faible. • Eaux usées troubles posant des problèmes. • Production de sous-produits inconnus.
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> • Installation simple • Dégradation efficace des organiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. • Limitation par le transfert de masse. • Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. • Colmatage des filtres. • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. • Eaux usées troubles posant des problèmes.

II-3- MÉTHODES BIOLOGIQUES

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [51,52]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr [53], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅>0,5, par contre, elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO₅/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement.

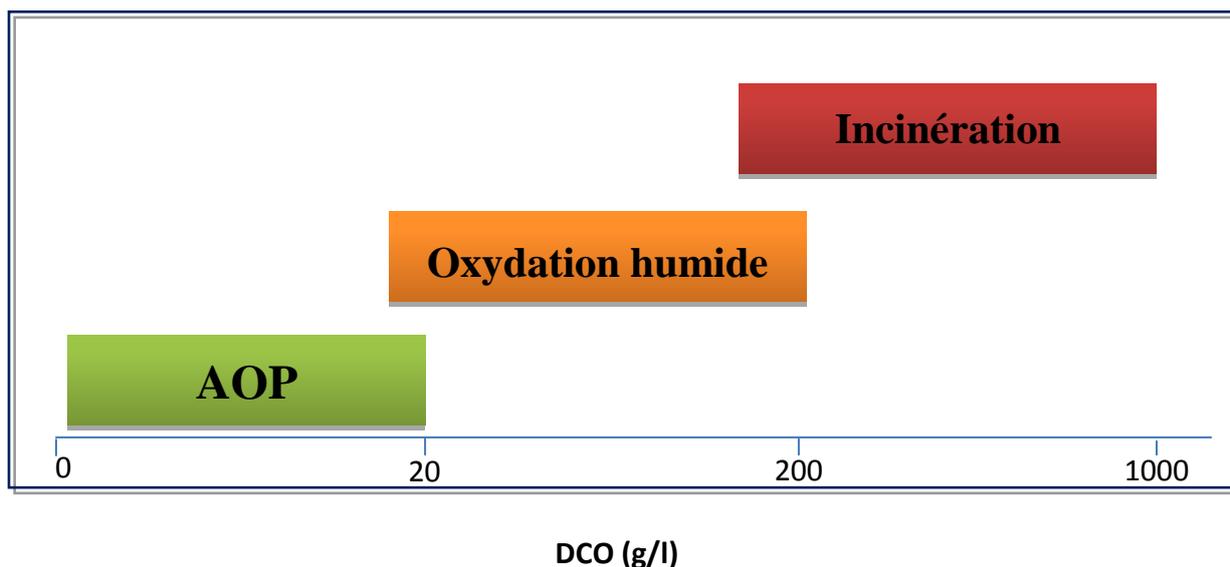


Fig.3: Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [54].

Cependant, bien que les POA soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient trop élevée. En effet, les effluents ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, comme le montre la Figure 3, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 10g L^{-1} peuvent être traités par les POA.

CHAPITRE III

*LA PHOTO-OXYDATION PAR LE
SYSTEME UV/H₂O₂*

III.1. Les Rayonnements ultraviolets :

III.1.1. Définition :

Les rayons ultraviolets sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 100 et 400 nm donc dans le domaine délimité par les rayons X d'une part et les radiations visibles d'autre part. On distingue quatre domaines :

- UV très lointaines (100-200 nm) ; (Les rayons de longueur d'ondes < 185 nm, sont absorbés par la plus part des substances y compris l'air)
- UV-C (200-280 nm) ; (Fort pouvoir bactéricide avec effet maximum à 253.7 nm)
- UV-B (280-315 nm) ; (Moyen pouvoir bactéricide)
 - UV-A (315-400 nm) (figure 4) [56]. (Faible pouvoir bactéricide)

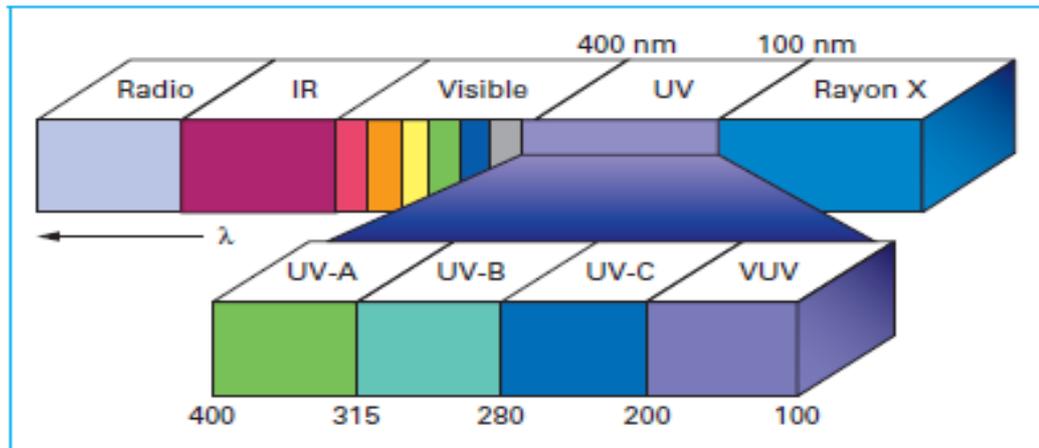


Figure 4 – Lumière UV dans le spectre électromagnétique

III.1.2. Mise au point sur les sources UV:

Les lampes à vapeur de mercure sont très souvent utilisées. Ce sont des lampes à arc, dans lesquelles le mercure gazeux est activé par une décharge électrique entre deux électrodes. Les atomes du gaz sont excités par collision avec les électrons libres et émettent des radiations en revenant à leur état fondamental [57].

Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression de mercure dans la lampe.

Pour la dégradation de la matière organique par photolyse directe, les lampes à basse pression sont choisies. Elles fonctionnent à température ambiante et ne nécessitent pas de refroidissement.

Leur puissance électrique est en grande partie convertie en puissance rayonnante. Leur émission principale se situe aux environs de 254 nm (raie bactéricide fréquemment utilisée pour les traitements de potabilisation de l'eau).

III.1.3. Domaine d'utilisation des ultraviolets :

Les rayonnements ultraviolets dotés d'action bactéricide, sont appliqués aux effluents secondaires issus des stations d'épuration, car ils véhiculent de nombreux micro-organismes pathogènes pour l'individu [58].

La nécessité d'une élimination de ces micro-organismes avant rejet s'est accrue ces dernières années, depuis la confirmation de leur suivi dans le milieu récepteur [59], sous prétexte de garantir son maintien.

La désinfection par UV est connue depuis de nombreuses années. Sachant que pour une longueur d'onde proche de 260 nm, appliquée sur une durée suffisante, détériorent l'A.D.N. des micro-organismes, ce qui inhibe leur possibilité de reproduction et entraîne leur mort.

Généralement, une dose de 16 à 25 mW .s/cm², selon les pays, est considérée comme suffisante pour apporter une désinfection efficace [60, 61].

Récemment, le domaine d'application des UV s'est accrue, notamment pour la dégradation des micropolluants organiques d'origine agricoles (pesticides), ou industrielle (composés organohalogenés, aliphatiques, composés aromatiques.....) [62].

Un certain nombre d'hypothèses simplificatrices ont été adoptées pour prédire l'efficacité des UV. Dans les conditions expérimentales choisies, l'atrazine étant la seule substance qui absorbe le rayonnement UV principalement entre 200 et 280 nm, il a été démontré que le rendement de sa photolyse était indépendant de la concentration initiale en pesticide, et dépend essentiellement de l'énergie d'irradiation [63]. Ainsi par exemple, la photolyse de l'atrazine découle de deux étapes suivantes:

Coupure homolytique initiale de la liaison chlore-carbone :



III-1

Réaction du carbocation :



III.1.4. Avantage du procédé :

La désinfection par UV est plus prometteuse comparée aux procédés classiques, notamment à la chloration, car l'agent de désinfection presque exclusivement employé est le chlore, malgré que son utilisation soit assez fortement remise en cause, en raison des contraintes de transport, de stockage et du fait de la formation de sous-produits toxiques à action rémanente dans l'environnement.

La désinfection par UV, ne fait intervenir ni stockage ni dosage de produit chimique lors du traitement, et de ce fait évite la formation de boues résiduelles ou de sous produits toxiques est réduite au minimum [59].

Parmi les avantages de l'emploi de ce procédé [59]:

- L'efficacité du traitement par UV n'est pas affectée par la variation de pH ou de la température de l'effluent à traiter. En parallèle, le traitement n'affecte pas le pH, le goût, l'odeur et la couleur de l'eau.
- Le traitement n'a aucun effet négatif sur les éléments déjà présents dans l'eau.
- C'est un procédé très compact, nécessitant d'une emprise au sol et d'un génie civil réduits (les surfaces exigées pour l'installation sont réduites).

Il est à noter que l'application de ce procédé nécessite une eau perméable à la lumière du fait que la pénétration du rayonnement UV étant diminuée par la mauvaise qualité de l'eau [64].

Dans le cas où l'eau est peu perméable, nous devons prévoir une lame d'eau de faible épaisseur,

III.2. La photolyse:

La photolyse est un processus photochimique qui est basé sur une interaction entre la lumière et la matière, lorsqu'un rayon de lumière travers une solution, le rayon peut être transmis, dispersé ou absorbé. Seule le dernier processus (et sous certaine condition) peut amener à une réaction chimique [65].

III.2.1. Principe de la photo oxydation par UV:

Dans un mécanisme d'oxydation en distingué, trois voies initiales, la première voie passe par un cation radicalaire, alors que les autres font intervenir soit l'oxygène soit un radical hydroxyle. Pour chacune de ces voies, la première étape consiste en l'absorption d'un photon par la molécule pour donner l'état excité :



Ce dernier (l'état excité) peut retourner à son état initial lorsqu'il réagit avec l'oxygène, ou générer un radical cation par un mécanisme de transfert d'électrons selon les équations :



Le radical cation formé peut réagir avec l'eau ou l'ion OH⁻ pour donner un radical alcool qui par la suite peut, soit réagir avec une molécule d'oxygène pour générer une quinone comme produit majoritairement stable, soit se polymériser en l'absence d'oxygène [58].



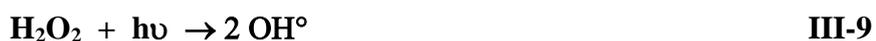
III.3. La photo oxydation par le système UV/H₂O₂ :

La dégradation photonique par UV de quelques polluants organiques s'est avérée insuffisante, Alors que sa combinaison avec le peroxyde d'hydrogène donne de meilleurs résultats. Ce dernier agit comme décolorant, désodorisant et désinfectant, des caractéristiques que lui confère son grand pouvoir oxydant [67, 68].

III.3.1.Mécanismes d'oxydation :

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 H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux OH[°] formés par photon absorbé [69, 70]:



Cette production efficace et rapide de radicaux OH[°] permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ est assez faible dans la région de l'UV. Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques.

Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en OH[°] est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il y a la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction III-10.

De plus, le pH de l'eau à traiter doit être contrôlé pour éviter la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV. Enfin, si l'eau brute comporte des particules en suspension ou des composés colorés, un prétraitement sera nécessaire pour les éliminer avant la photolyse, sinon l'efficacité de celle-ci sera réduite.

Par conséquent, d'un point de vue économique, il peut être plus avantageux dans certains cas de considérer le procédé UV/H₂O₂ comme une étape de prétraitement, dont la finalité est l'augmentation de la biodégradabilité en vue d'une biodégradation ultérieure.

Le substrat de départ dans la figure 5, noté **MH**, qui correspondre a un radical organique **R^oOH** formé par addition électrophile initiale de **OH^o** sur une molécule insaturée. Les radicaux hydroxyles générés par photolyse du peroxyde d'hydrogène réagissent par élimination d'hydrogène pour former le radical **M^o** (14). Ce radical est rapidement oxydé par l'oxygène dissous en un radical peroxyde **MO₂^o**(15) ou se recombine (pour une concentration locale élevée) pour donner un dimère (16). Le radical peroxyde peut alors évoluer par [69] :

- hétérolyse en cation organique et anion superoxyde (17) ;
- recombinaison et homolyse en radical hydroxyle et composé carbonylé (18) ;
- libération d'oxygène (19) ;
- capture d'un atome d'hydrogène et propagation du cycle d'oxydation (20).

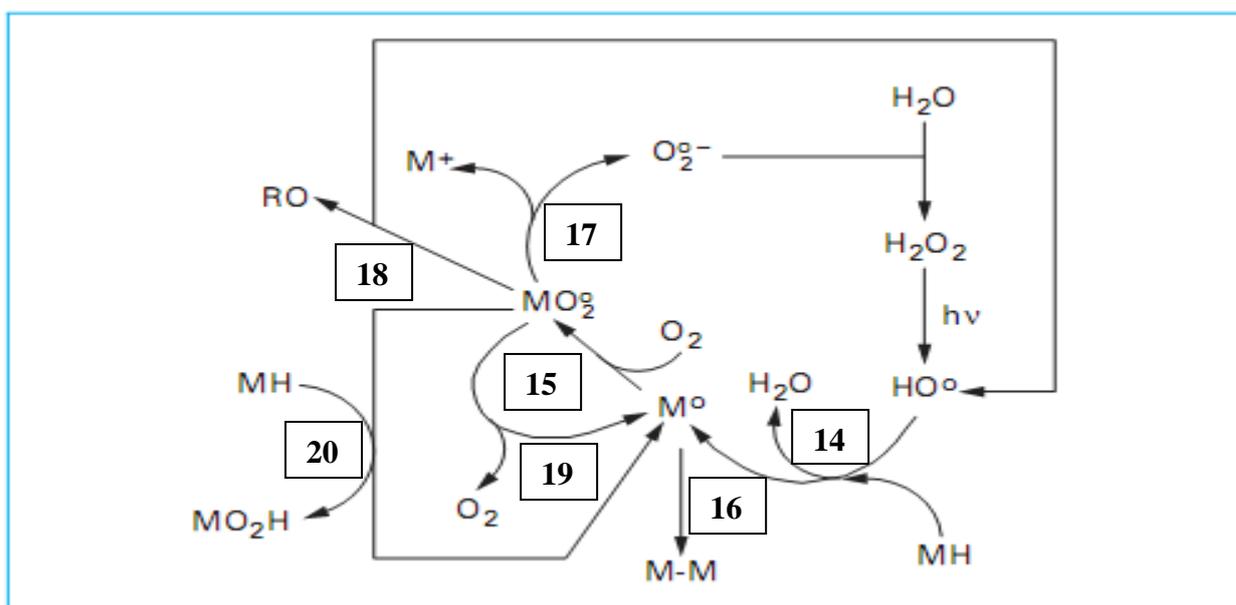


Figure 5: Mécanisme d'oxydation suivant le procédé H₂O₂/UV

III.3.2. Stabilité et propriétés physiques de H₂O₂ :

En 1818, Thénard a découvert un composé incolore, d'une viscosité supérieure à celle de l'eau, qui comporte deux liaisons O-H dans deux plans presque perpendiculaires; C'est

le peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Comme tous les composés peroxocomposés, le peroxyde d'hydrogène comporte un pont O-O ayant une liaison instable. La rupture de cette liaison peroxydique conduit à la génération des radicaux hydroxyles. Le tableau suivant résume quelques propriétés physiques du H₂O₂ [71,72].

Tableau III : Propriétés physiques du H₂O₂

Masse molaire.....	34,02 g/mol
Etat physique à 15°C.....	Liquide incolore
Densité à 0°C.....	1,463
Température de fusion.....	-0,43C
Température d'ébullition.....	152°C
Masse volumique.....	1,114 g/cm ³
Chaleur de décomposition à 25°C.....	98,02 kJ/mol

III.3.3. Les différents composés organiques éliminés par le procédé UV/H₂O₂ :

La dégradation par ce procédé touche un large spectre de substances organiques, le tableau IV donne les principales familles

Tableau IV: liste des composés organiques traités par le procédé UV/H₂O₂ [75]

Famille	Substance
Chloro-aliphatique	Dichloroéthane; trichloroéthane; tétrachloroéthane
Halogénure d'éthylène	Trichloroéthylène; perchloroéthylène; dibromoéthylène
Aromatiques	Benzène; toluène; xylène
Phénols	Phénol; nitrophénol; chloronitrobenzene (CNB)
Pesticides	Atrazine; malathion; chlordane
Alcools et cétones	Méthanol, butanol, méthylisobutyl cétone
Acides	Acide acétiques, acides formiques, acides propioniques

III.3.4. Avantage du système UV/H₂O₂ :

Citons quelques avantages de l'utilisation des rayonnements ultraviolets en combinaison avec le peroxyde d'hydrogène [58] :

- La disponibilité sur le marché

- La stabilité technique et le stockage facile sur le site
- La stabilité infinie dans l'eau
- La génération de deux radicaux hydroxyles par molécule

➤ **Avantages et inconvénients**

Les avantages pratiques de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène pour le traitement de l'eau contaminée sont [66,76] :

1. Le H₂O₂ est disponible car sa solution facilement manipulable peut être diluée dans l'eau pour donner un éventail de concentrations.
2. Il n'a aucune émission dans l'air.
3. Un rendement en grande quantité de radicaux d'hydroxyle produit.
4. le procédé UV/H₂O₂ permet de dégrader une plus large variété de polluants que la simple photolyse.
5. L'augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ accélère la vitesse de dégradation, par la production des radicaux hydroxyles.

Les principaux inconvénients du H₂O₂ sont :

1. Son bas coefficient molaire d'extinction proche de la région UV.
2. Les photoprocessus de H₂O₂ /UV nécessitent des lampes de mercure basse pression émettant un radiation UV courte (254 nm), ce qui n'est pas disponible dans le rayonnement solaire.
3. Les coûts élevés d'opération des lampes UV-c réduisent la praticabilité de l'application de ce système sur une grande échelle.

*PARTIE
EXPERIMENTALE*

CHAPITRE IV

MATERIEL et METHODES

IV-1- Matériels :

IV-1-1. Produits chimique :

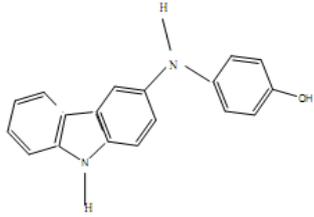
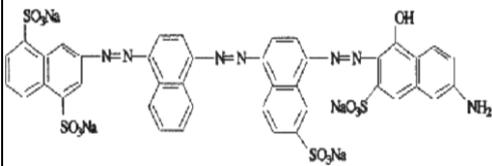
- Les produits chimiques utilisés au cours cette étude (Tableau II-1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau V: Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produit	Formule	Pureté (%)
Peroxyde d'Hydrogène.....	H_2O_2	30%
Ethanol	C_2H_5OH	95%
Tétrachlorure de carbone	CCl_4	99%
Hydroxyde de Sodium.....	$NaOH$	98%
Acide Chlorhydrique.....	HCl	99%
Ammonium Molybdate	$((NH_4) MO_7O_{24} \cdot 4H_2O)$	99%

- Les colorants utilisés dans cette étude sont le **Bleu Hydrone** et **Bleu Solophenyl**. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque colorant dans de l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. Tout en évitant le contact avec la lumière du jour. Les structures chimiques et la provenance de ces colorants sont données dans le tableau IV.

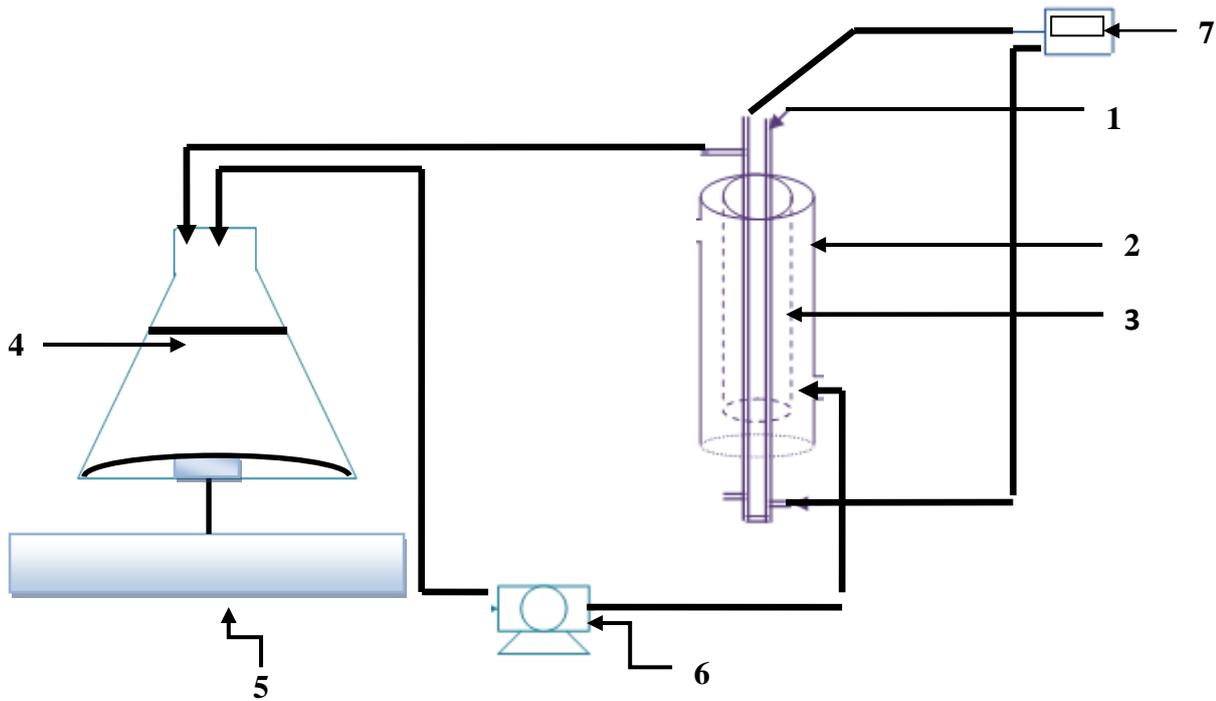
Tableau VI: Caractéristiques des colorants chimiques employés

Noms chimiques	Abréviations	Structures	Classe chimique	λ_{\max} (nm)
Bleu Hydrone	BH		Au soufre	620
Bleu Solophenyl GL (Direct Blue 71)	BS		Direct	600

IV-1-2. Dispositif expérimental :

Les expériences sont réalisées dans un réacteur photochimique composé d'une chambre en acier inoxydable de forme cylindrique, le premier système comme le montre le schéma décrivant le dispositif entoure le réacteur en acier au centre du quel est placée la source d'irradiation; soit une lampe à vapeur de mercure de la solution qui est insérée dans une gaine protectrice en verre et l'homogénéisation des solutions est assurée doublement par la recirculation de la solution par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge et par une agitation magnétique. L'eau oxygéné H_2O_2 a été retenu comme oxydant.

Le dispositif est schématisé sur la figure 6 :



1- Lampe UV	2- Gaine de quartz	3- Réacteur cylindrique d'acier
4- Solution de colorant	5- Agitation magnétique	6- Pompe centrifuge
7- Alimentation électrique		

Figure6: Dispositif expérimental de dégradation des colorants par irradiation UV.

IV-1-3.Mode opératoire:

- La solution à traiter est préparée à partir d'une eau distillée et de colorant; les différentes concentrations sont obtenues par dilution.
- L'eau oxygénée retenue comme espèce oxydante est à une concentration de 90% en masse. L'avantage de travailler à une telle concentration revient à employer des volumes très faibles de l'ordre de quelques millilitres; qu'on injectera dans la solution à traiter; les concentrations utilisées varient de 100 à 400 mg/L, de cette façon l'incidence sur le volume réactionnel est négligeable.
- Les pH acides ou basiques sont obtenus par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de soude NaOH à 1 N et d'acide chlorhydrique HCl à 1 N.

IV-2- Méthodes :

IV-2-1. Méthode d'analyse de colorant:

Nous nous sommes intéressés au traitement des eaux colorées issues des industries textiles. Nos recherches ont été élargie à un domaine de concentrations élevées jusqu'à 400 mg/L qui peuvent être analysées par spectrophotométrie UV a une longueur d'onde déterminée au niveau de laboratoire sur le spectrophotomètre UV type SCHIMADZU; UV-VIS mini 1240 CE.

Le spectre a été obtenu par un balayage de la gamme de longueur d'onde allant de 190 à 800 nm, qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, ce qui a permis de déterminer la longueur d'onde optimale correspondant à leur absorbance est maximale. Les spectres pour les concentrations initiales en chaque colorant de 50 mg. L⁻¹ ont été retenus et sont représentés sur les figures 9 et 10.

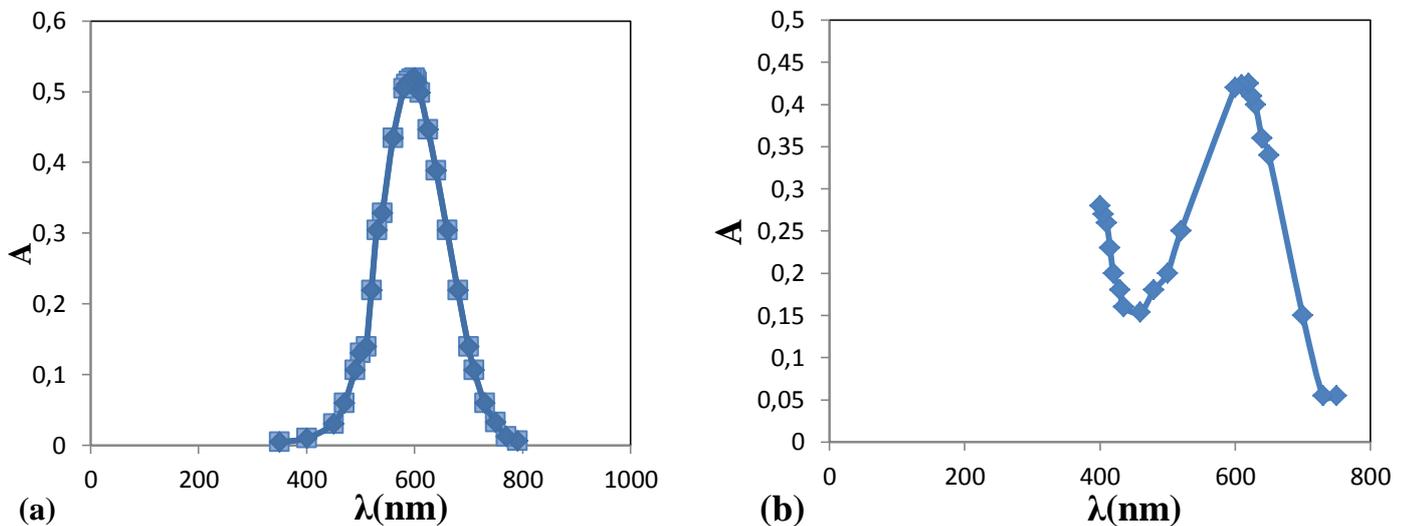


Figure 7 : Spectres d'absorbance du Bleu Solophényl (a) et Bleu Hydrone(b)

A partir des différents spectres, nous avons enregistré les longueurs d'ondes optimales de 620 nm pour le Bleu Hydrone(BH) et 600 nm pour le Bleu Solophényl (BS)

Suite à cela, une courbe d'étalonnage pour chaque colorant a été tracée (voir annexe) afin de pouvoir estimer sa concentration en solution.

CHAPITRE V

RESULTATS et INTERPRETATION

V. 1. Mise en évidence des réactions de photo-oxydation:

Avant d'entamer les essais de dégradation des colorants par l'action conjuguée des rayonnements UV et l'oxydant H_2O_2 , nous avons jugé utile de procéder à des essais de dégradation des solutions synthétiques du Bleu Solophényl (BS) et le Bleu Hydrone (BH) avec les rayons UV uniquement. Ceci nous a permis de saisir la nécessité ou non de l'action conjuguée des rayons UV et l'oxydant choisit.

V.1.1. Photolyse des colorants par rayonnement UV uniquement:

La réaction est réalisée en présence seulement des rayonnements ultraviolets irradiant les solutions des deux colorants à une teneur de 100 mg/L.

V.1.2. Photolyse des colorants par le système UV/ H_2O_2 :

La réaction est envisagée cette fois avec les solutions de deux colorants BS et BH à 100 mg/L dans laquelle on a injecté 3 mL d'eau oxygénée. Les résultats sont illustrés sur les figures 8 et 9.

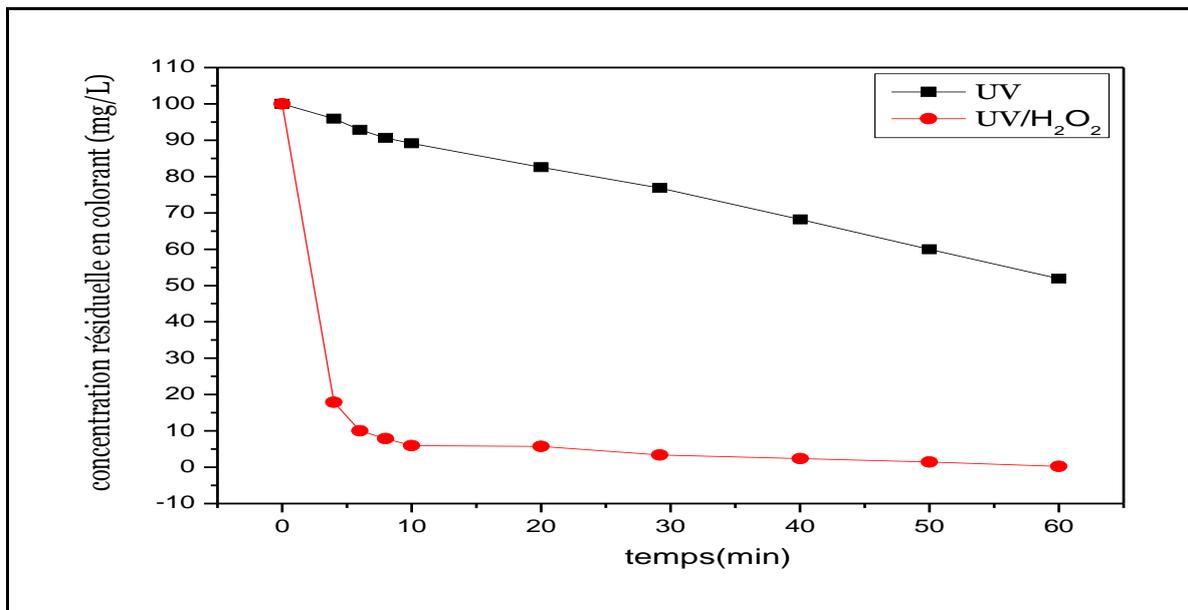


Figure 8: La dégradation d'une solution de BS par couplage UV/ H_2O_2

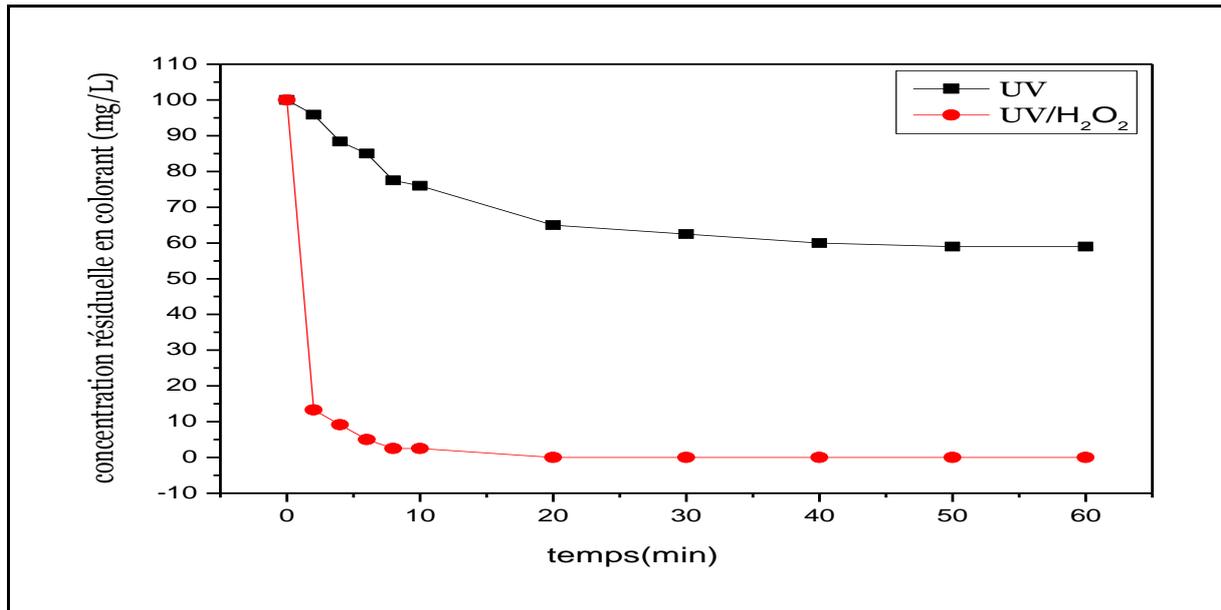


Figure 9 : La dégradation d'une solution de BH par couplage UV/H₂O₂

Nous avons constaté une faible cinétique de dégradation pour les deux colorants en utilisant l'UV seulement ou nous obtenons au bout de 60 mn d'exposition un abattement de 48.1% pour le BS. Il est clair que le l'application du rayonnement UV seul est très peu efficace.

Les figures 8 et 9montrent clairement que l'action conjuguée des radiations UV et de H₂O₂affecte directement la cinétique de la dégradation des colorants ou nous remarquons que le traitement des solutions du BH et du BS ne nécessite que 20minutespour une dégradation quasi-complète des colorants.

Les radiations UV fragmentent les molécules du peroxyde d'hydrogène pour donner les radicaux OH[°], lesquels suite à leurs haut pouvoir oxydant amorcent toute une chaine de réactions radicalaires jusqu'a la minéralisation partielle ou complète de la molécule visée, c'est-à-dire le colorant.



Il apparait ainsi que le traitement combiné UV/H₂O₂ est plus efficace que l'UV utilisé seul.

V.2. Effet de la teneur de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation des colorants par le système UV/H₂O₂ :

L'effet de la teneur en oxydant est étudié en préparant des solutions synthétiques à une concentration de 100mg/L gardée constante durant les essais, nous avons fait varier le volume en eau oxygénée en injectant les quantités correspondantes à des teneurs de 1 à 10 m mol dans les solutions des colorants à traiter.

L'irradiation est réalisée à l'aide d'une lampe Katadyn à 253,7 nm. Les résultats sont rapportés sur la figure 10 et 11.

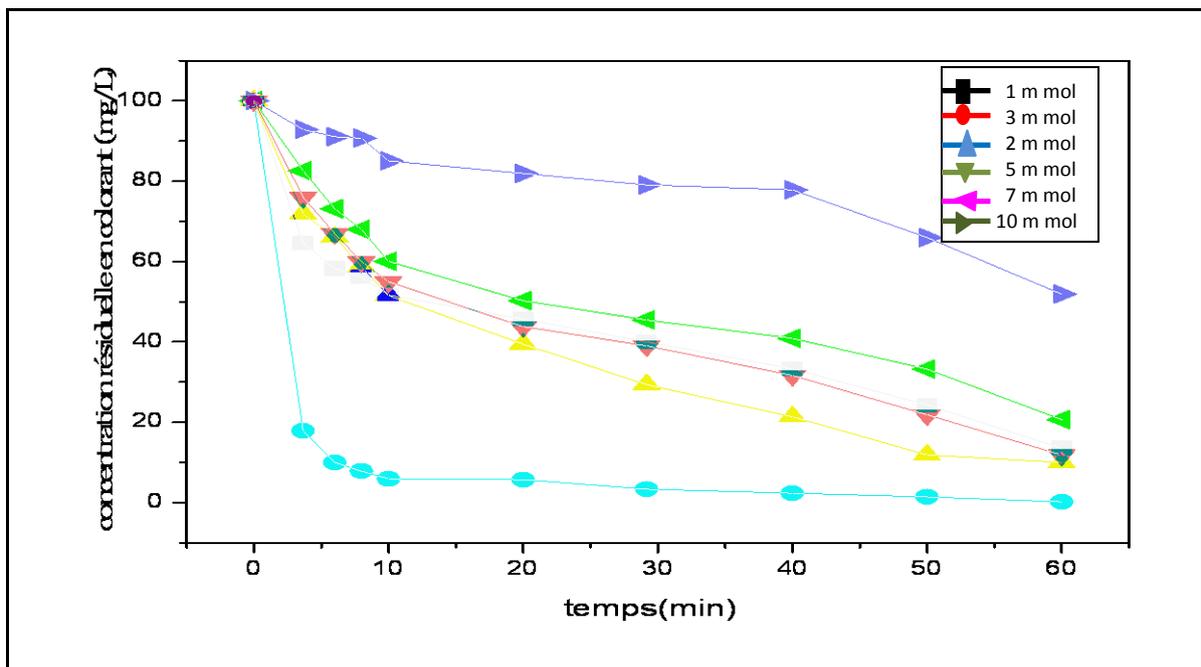


Figure 10 : Influence de H₂O₂ sur la dégradation avancée de BS par le système UV/H₂O₂

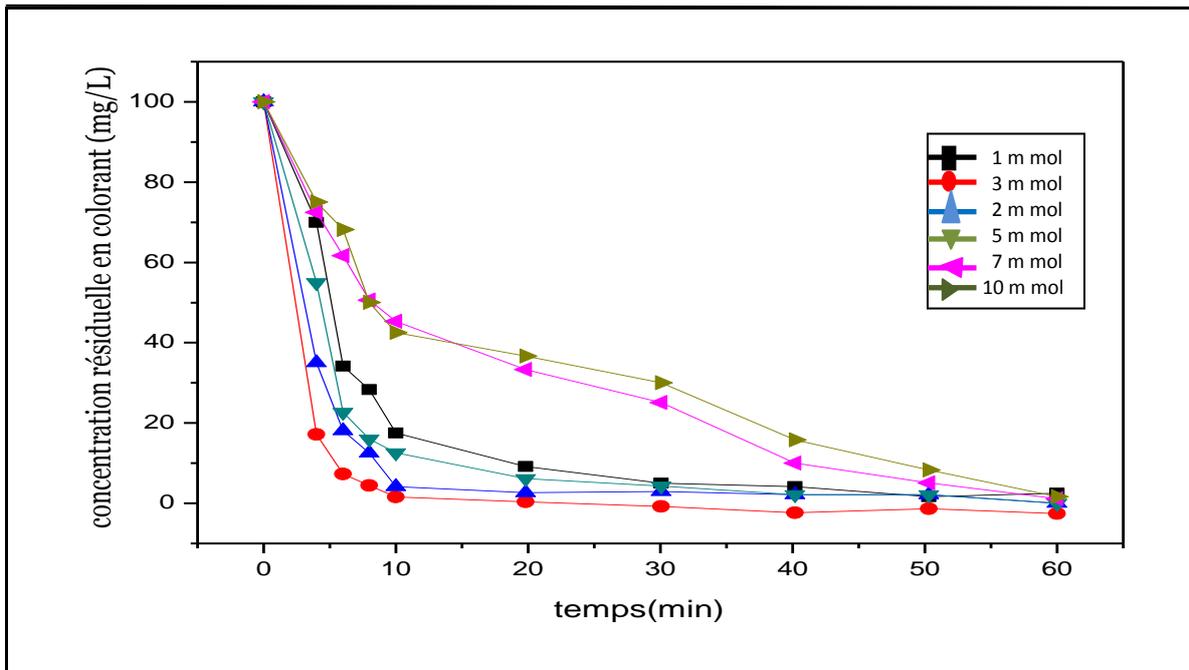


Figure 11 : Influence de H_2O_2 sur la dégradation avancée de BH par le système UV/ H_2O_2

Les courbes montrent que l'augmentation du volume en eau oxygénée affecte directement la cinétique de dégradation de colorant sous l'effet des radiations ultraviolettes. En effet, nous constatons d'après les courbes du graphe que plus le volume en eau oxygénée est important par rapport à la concentration de colorant moins la dégradation est importante, et que cette dégradation est meilleure au rapport concentration de colorant égale à 100 mg/L et teneur en eau oxygénée égale à 3m mol.

Par exemple, pour le Bleu Solophényl (BS), en un temps réactionnel de 50 min, le taux d'élimination passe de 71% pour un teneur de 1 mL à 34.05% pour un teneur de 10 m mol d'eau oxygénée.

Par contre, pour le Bleu Hydron (BH), un taux d'élimination de l'ordre de 97% est atteint après 30 minutes seulement, donc une élimination complète du colorant BH est obtenue avec un teneur en eau oxygénée égale à 3m mol.

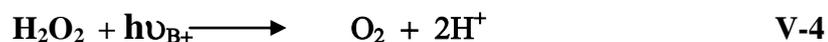
Ce phénomène pourrait s'expliquer par un ralentissement de la réaction de dégradation en présence d'excès en eau oxygénée, ou peut être une éventuelle orientation des réactions dans un sens défavorisant le mécanisme de dégradation.

En effet, la diminution de la vitesse de décoloration pour des concentrations plus élevées de H₂O₂ est due à:

- Les molécules excessives de H₂O₂ nettoient les OH[°], qui sont produits par la photo décomposition directe du H₂O₂ ou la photo oxydation de OH⁻ par h⁺. La réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le radical OH[°] forme le radical hydroperoxyde HO₂[°]. Ce dernier est beaucoup moins réactif et ne contribue pas à la dégradation oxydante du colorant.



- Le H₂O₂ est également un extracteur puissant de trou (h⁺). Il peut réagir avec des trous pour produire l'oxygène et des protons [78].



Pour corroborer ce premier constat, nous avons calculé la constante cinétique "k" permettant de montrer que la vitesse de décomposition des deux colorants obéit à une loi cinétique d'ordre 1 pour nos conditions expérimentales. Les valeurs des constantes K obtenues sont représentés sur la Figure12 et la Figure13. l'augmentation de la constante cinétique K indique une plus grands vitesse de décomposition de colorant pour une teneur de 3m mol et diminuent lorsque les volumes initiales en H₂O₂ augmentent.

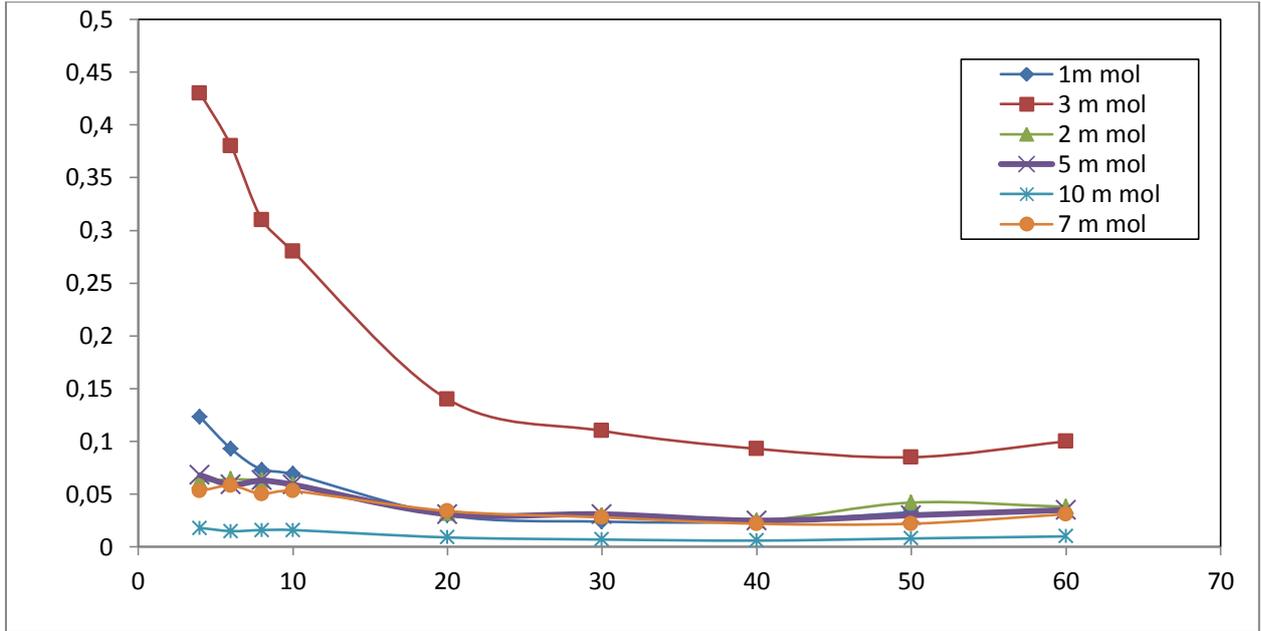


Figure 12 : Evolution de Constante Cinétique k , Pour le Colorant BS

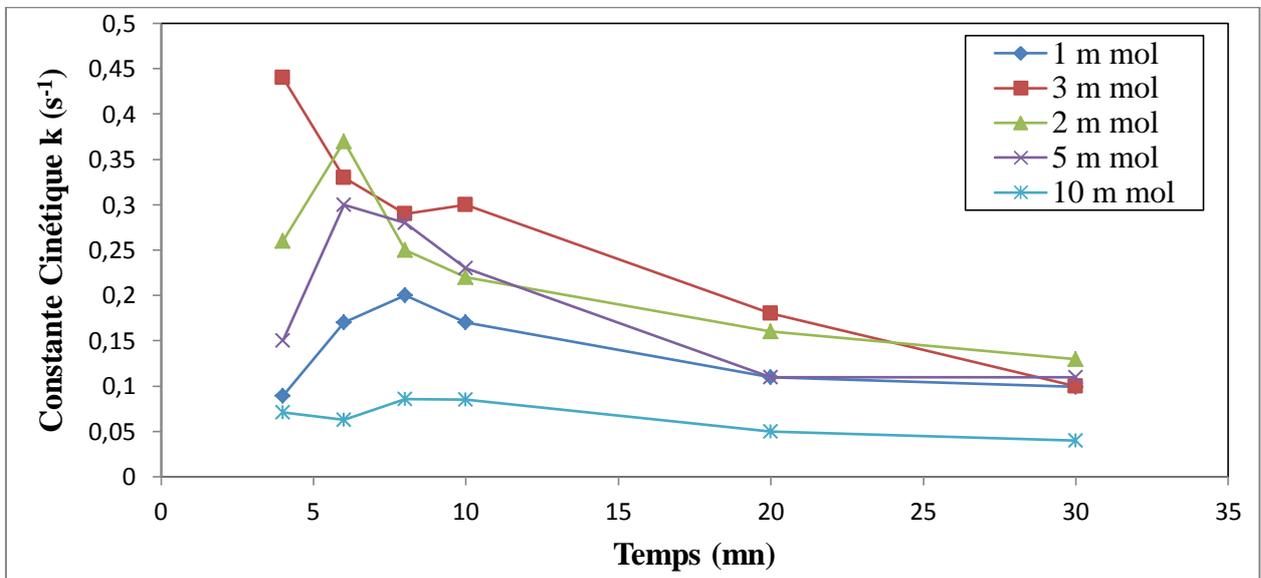


Figure 13 : Evolution de Constante Cinétique k , Pour le Colorant BH

Il ressort ainsi que le rapport 100mg/L de colorant sur un teneur de 3m mol d' H_2O_2 apparait comme une valeur optimale pour l'élimination des colorants par le procédé d'oxydation avancée UV/ H_2O_2 .

V.3. Etude de l'effet de la concentration initiale en colorant sur la dégradation par le système UV/H₂O₂ :

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale de solution du colorant lors du traitement par système UV/H₂O₂, nous avons réalisé des expériences en gardant la teneur en eau oxygénée de 3mL et en variant la charge initiale du colorant de 100 à 400 mg.L⁻¹, pour les deux colorants. Pour le reste des conditions opératoires, le tout demeure inchangé irradiation à 253.7.

Nous avons étendu les concentrations des solutions à traiter à 400 mg/L, quoique cet ordre de grandeur ne se retrouve que rarement dans les eaux de surface sauf des cas de pollution ponctuelles, mais ces valeurs sont souvent rencontrées dans le cas des rejets liquides des industries textile.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 14 et 15.

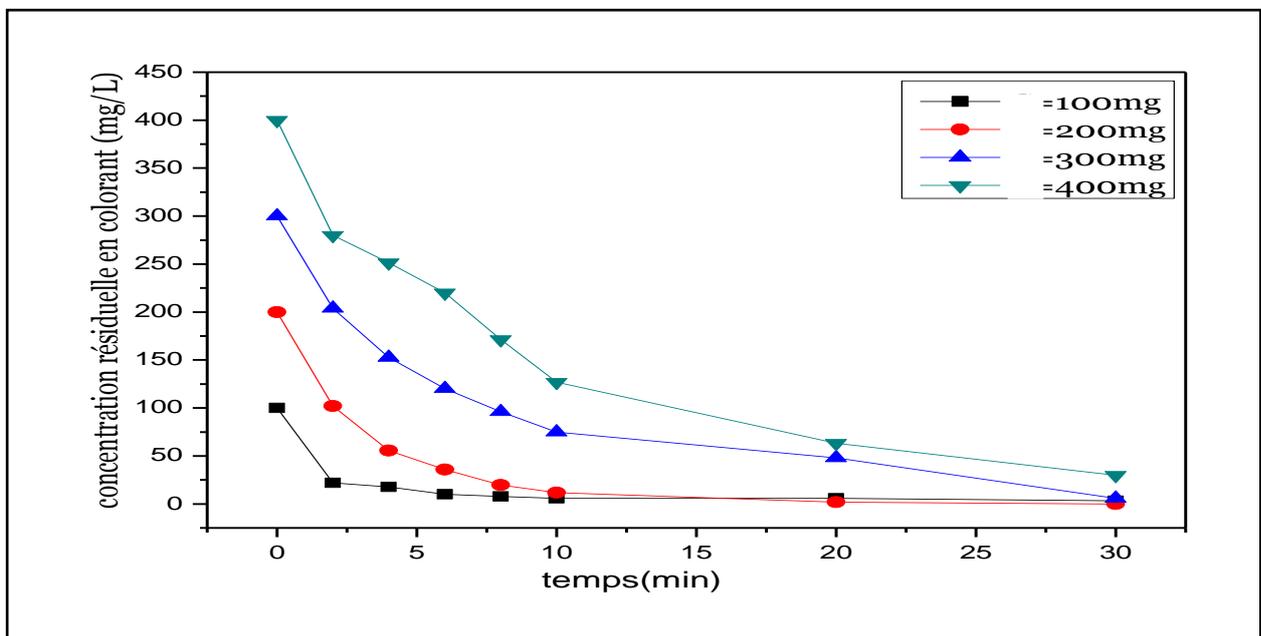


Figure14 : Effet de la concentration du colorant BS sur la dégradation avancée par le système UV/H₂O₂

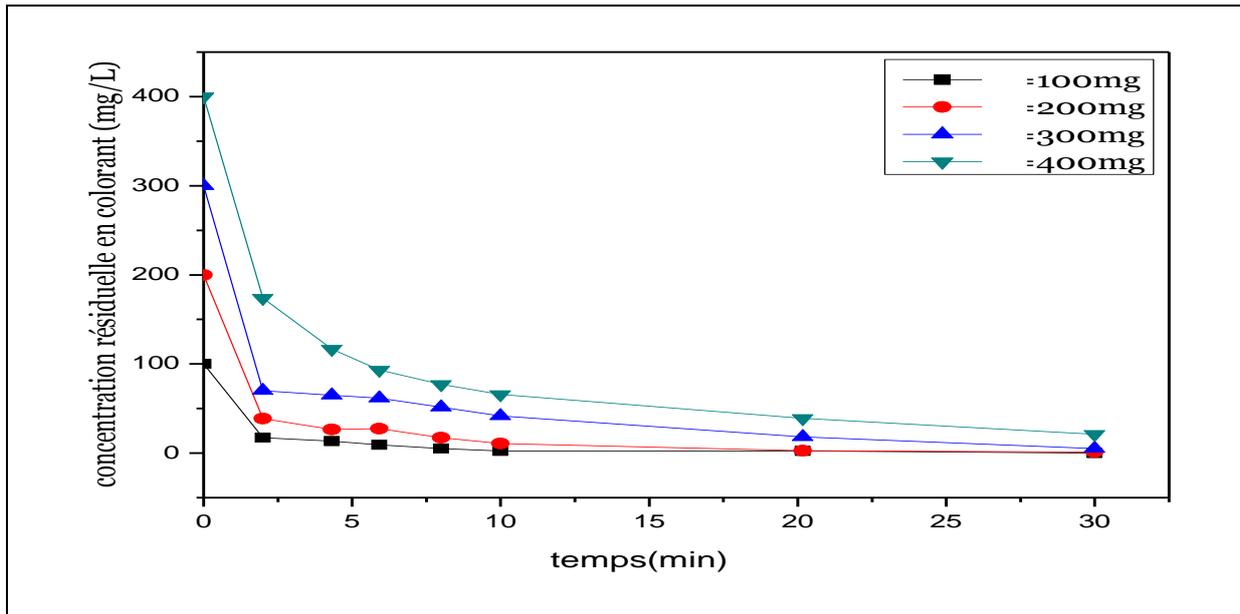


Figure 15: Effet de la concentration du colorant BH sur la dégradation avancée par le système UV/H₂O₂

Des différences dans la cinétique de décoloration sont perçues à la lecture de ces graphes. On peut conclure que la cinétique de dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale des colorants et Il apparaît aussi que le traitement de solutions de plus en plus colorées nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre le taux maximal d'élimination.

D'après ces graphiques, il semblerait que la dégradation avancée de colorant est optimale au rapport 100mg/L / 3mL. Au fur et à mesure que ce rapport augmente, la dégradation du colorant ralentie, cela pourrait signifier qu'il existe un rapport étroit entre le taux des radicaux hydroxyles générés par la réaction de photolyse et la concentration instantanée de colorant dans le milieu réactionnel.

En effet, les molécules de colorant plus nombreuses entrent de plus en plus en compétition avec les molécules du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis des radicaux hydroxyles ainsi la constante de vitesse de réaction du colorant est ralentie.

Nous observons sur les figures présentées ci-dessus, et que le traitement par le système UV/H₂O₂, au conditions optimales, s'avère très efficace où des taux d'élimination du colorant dépassant les 95% pour les fortes charges et même des taux d'élimination atteignant les 100 % obtenus pour les moyennes et faibles charges.

Il est à apprécier les temps de séjour très courts; en prenant l'exemple de BH, il faut moins de 20 minutes dans le cas des fortes charges pour arriver à des taux maxima d'élimination.

Il est donc important de noter qu'il existe un rapport optimal entre la matière organique à dégrader et l'oxydant lors de l'oxydation UV/H₂O₂. Dans notre cas il est de l'ordre de 100 mg/L de colorant sur 3mL de peroxyde d'hydrogène.

V.4. Influence du pH initiale de la solution à dégrader sur la réaction de dégradation avancée de colorant par le système UV/H₂O₂ :

L'eau rejetée par les industries textiles a habituellement un éventail de valeurs de pH. Ce paramètre joue un rôle important dans la génération des radicaux hydroxyles [79].

L'effet du pH initial de la solution synthétique a été étudié, nous avons fait varier les pH initiaux dans une gamme allant de 4 à 10 par ajout de petites quantités de NaOH et HCl 1N. Tous les autres paramètres sont maintenus constants durant toutes les manipulations.

L'irradiation se fait en gardant constantes toutes les concentrations initiales en colorant et peroxyde d'hydrogène. Le pH des deux solutions sans ajout de base ou d'acide étant au voisinage de 4. Les résultats sont représentés sur les figures 16 et 17 :

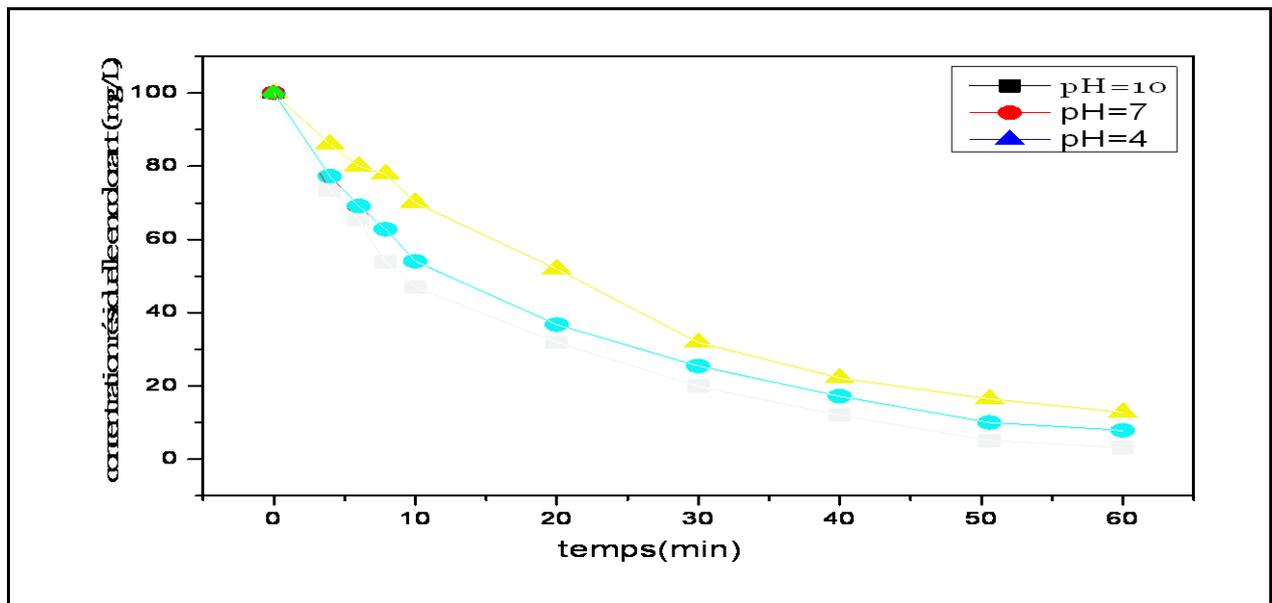


Figure 16 : Influence de pH initiale de la solution de colorant BS sur la réaction de dégradation avancée de colorant par le système UV/H₂O₂

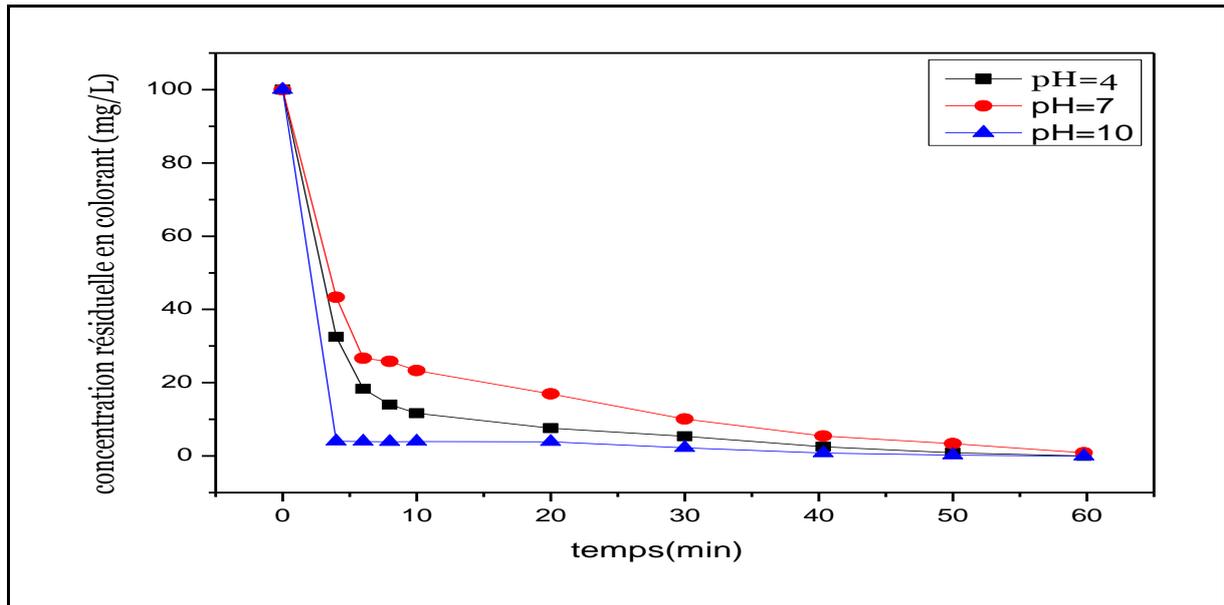


Figure17: Influence de pH initiale de la solution de colorant BH sur la réaction de dégradation avancée de colorant par le système UV/H₂O₂

Nous remarquons d'après ces figures que les taux d'élimination du BH et du BC sont influencés par le pH de la solution. L'allure des courbes illustrant la dégradation de colorant en fonction du temps par le système UV/H₂O₂ révèle que la dégradation de colorant est plus rapide au pH alcalin et que le traitement est moins efficace en s'approchant des pH acides. Afin de bien mettre en évidence l'influence du pH, nous avons tracé les graphiques donnant les constantes cinétiques k pour le BS et le BH, ces graphiques sont montrés sur les figures 18 et 19:

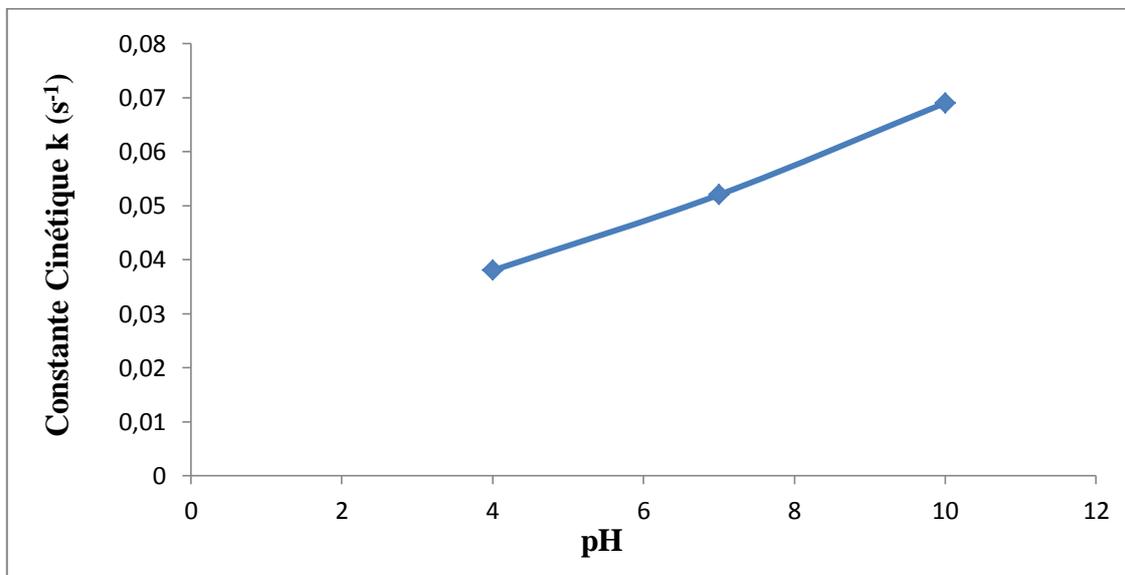


Figure 18 : Evolution de Constante Cinétique k , Pour le Colorant B

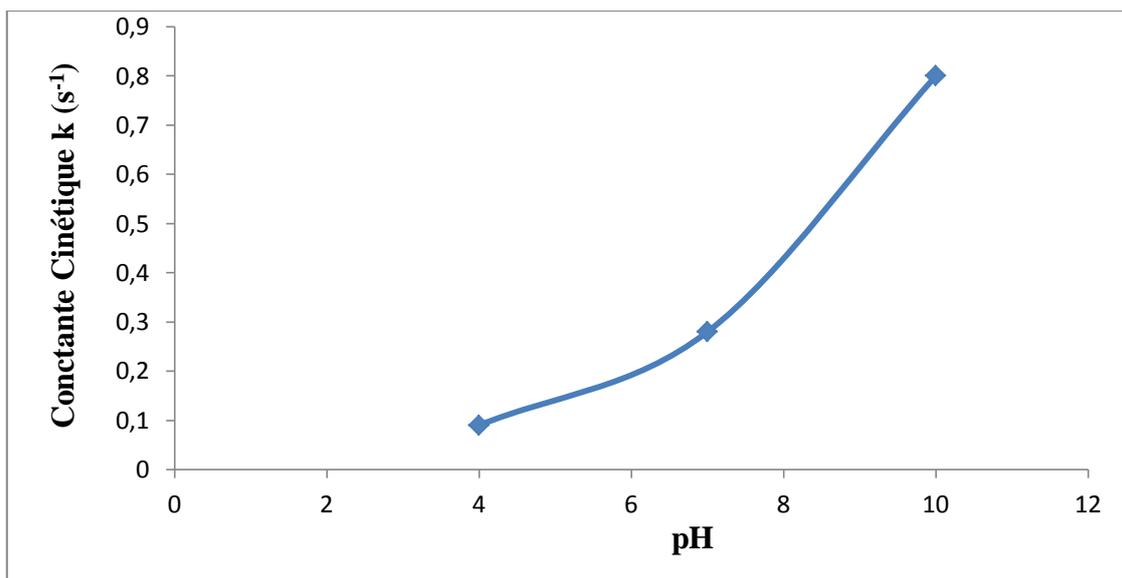


Figure 19 : Evolution de Constante Cinétique k , Pour le Colorant BH

En milieu basique, l'augmentation de la constante cinétique K (figure 19 et Figure 20) indique une vitesse de décomposition optimale. Ce comportement est générale pour la plus part des colorants qui sont dégradés efficacement à pH de 10 par le procédé H_2O_2/UV .

L'amélioration des performances du procédé UV/H_2O_2 aux pH alcalins peut être attribuée à un apport supplémentaire en radicaux hydroxyles.

Nous pouvons noter que c'est plus remarquable dans le cas du BH ou 100% d'élimination est obtenue à pH=10 alors que 96% seulement est obtenu pour le BS.

En effet, le pH des solutions intervient sur la répartition des formes moléculaire de (H_2O_2) et dissociées (HO_2^-) du peroxyde d'hydrogène ($pK_a=11.7$). L'ion hydroperoxyde, HO_2^- a une réactivité vis-à-vis du radical hydroxyle beaucoup plus important. À partir de ces constatations, nous pouvons supposer qu'une augmentation de pH induit une augmentation de la vitesse de photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène et donc de la vitesse de production des radicaux hydroxyles, et cela se traduit par une meilleure dégradation de colorant vu le nombre croissant des radicaux hydroxyles disponibles.

Les Figures 18 et 19 montrent que l'effet du pH _{basique} = 10 est presque identique que le pH=6 avec une inhibition très faible attribuée du peroxyde d'hydrogène en anion hydroperoxyde (HO_2^-) qui consomme les radicaux OH^\bullet selon les réactions suivantes :



A $\text{pH}_{\text{acide}}=3$, la dégradation des deux colorants est achevée au bout de 60 mn avec un taux de 98%. Cette accélération est due à la réactivité de H_2O_2 dans le milieu acide.

V.5. Evolution de pH de la solution de colorant dans le système UV/ H_2O_2 :

Le but de cette manipulation consiste à suivre le pH de la solution des colorants à dégrader par le procédé d'oxydation avancée. Pour se faire, nous avons préparé trois solutions de colorant à la même concentration (100mg/L) dans lesquelles nous avons ajouté 3 ml H_2O_2 . Nous avons opéré avec 3 pH initiaux différents à savoir 4,7 et 10. Le traitement de ces solutions par le POA UV/ H_2O_2 a donné les résultats présentés sur les figures 20 et 21.

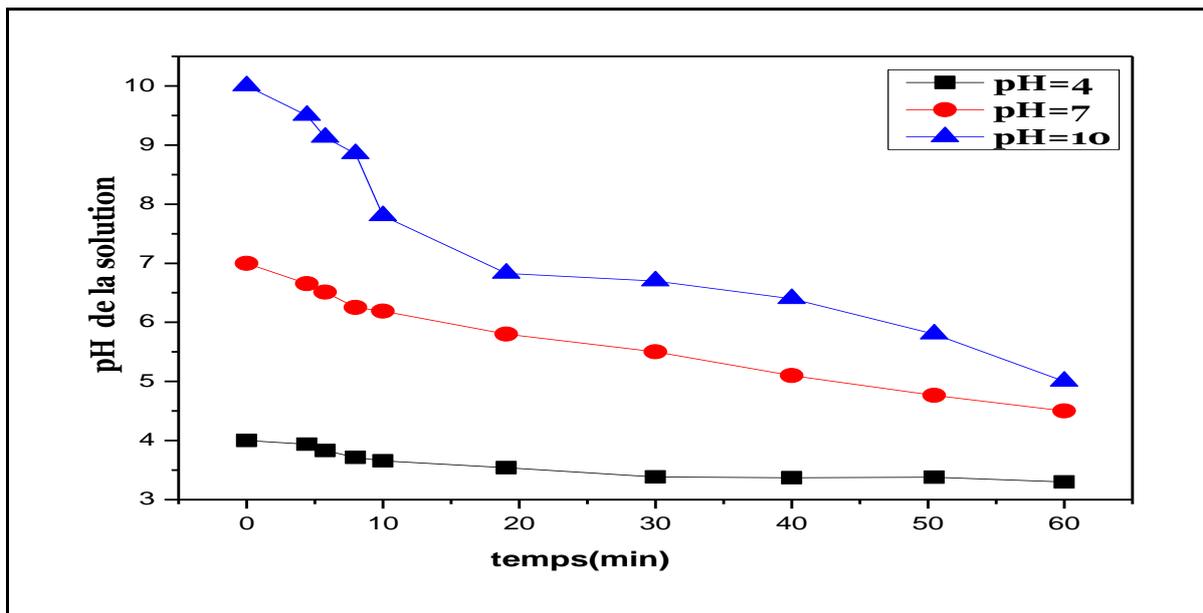


Figure 20: Evolution du pH de la solution de colorant BS à dégrader par le procédé UV/ H_2O_2

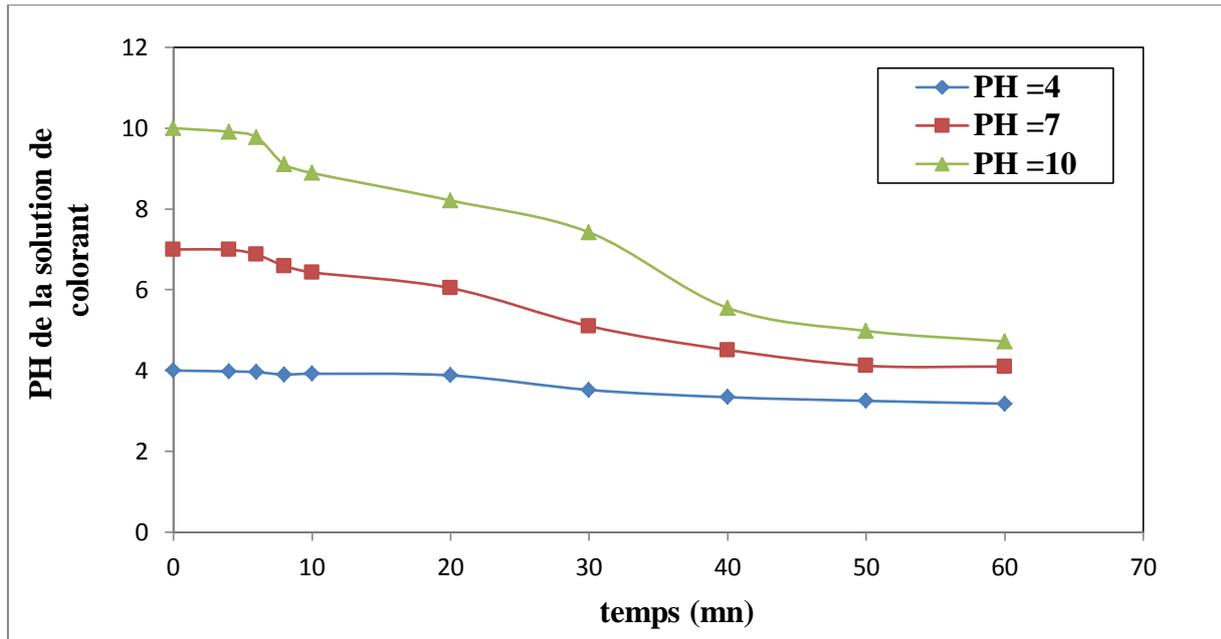
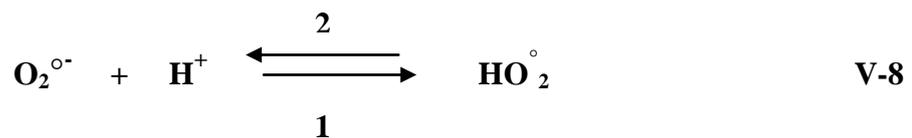


Figure 21: Evolution du pH de la solution de colorant BH à dégrader par le procédé UV/H₂O₂

Nous avons constaté d’après la figure que quelque soit le pH initial de la solution de colorant à dégrader par le POA UV/H₂O₂, le pH décroît rapidement pour arriver à des paliers correspondants aux domaines acides. Ce phénomène pourrait être expliqué par l’atteinte d’un équilibre. Ce qui corrobore avec ce qui a été avancé dans le paragraphe précédent.

Ces constatations suggèrent que l’effet du pH alcalins ne fait qu’accélérer les mécanismes de dégradation lors des premières minutes d’irradiation de radicaux hydroxyles mais que pour maintenir la réaction de dégradation, le pH doit être ramené aux valeurs acides pour déplacer l’équilibre dans le sens (1) de l’équation suivante :



CONCLUSION

L'objectif de ce travail est le traitement des eaux polluées par les colorants textiles par couplage des radiations ultraviolettes avec un puissant oxydant (UV/H₂O₂). Cette technique est basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des molécules étudiées et du procédé photo-oxydation UV/H₂O₂. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant une optimisation des conditions opératoires telles que (la concentration initiale de colorant, le pH initiale, la concentration initiale de H₂O₂) et une comparaison entre les taux de dégradation des deux colorants a donné le même ordre BH>BS.

Au cours de cette deuxième étape, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le taux de décoloration des solutions de deux colorants par traitement à photo-oxydation UV/H₂O₂. Nous avons déduit que des paramètres tels que : le pH initial du milieu, la charge initiale en colorants, la concentration initiale de H₂O₂ influençaient l'efficacité du traitement.

Après optimisation de ces paramètres, nous avons atteint des taux d'élimination très élevés à savoir, plus de 97% dans le cas du Bleu Solophényl et 100% et une élimination totale dans le cas du Bleu Hydrone, ceci en un temps réactionnel très court (moins de 60 min).

La différence dans les taux d'élimination obtenus entre les deux colorants est particulièrement due à la différence de leur caractère de solubilité dans le milieu aqueux. En effet, le BH est peu soluble dans l'eau, donc plus facilement éliminable que le BS qui est très soluble.

Les résultats que nous avons obtenus nous permettent de tirer les informations suivantes :

- L'irradiation UV seule n'est pas considéré comme un moyen d'oxydation, toutefois, du fait de l'émission à une longueur d'onde de 253.7 nm des lampes basse et moyenne pression, celles-ci sont souvent utilisées à des fins de désinfection.

- Le système UV/H₂O₂ d'oxydation avancée fait intervenir l'action de la lumière pour photolyser l'eau oxygénée pour générer des radicaux hydroxyles, une étape décisive pour amorcer un enchainement de réactions aboutissant à une minéralisation (complète ou partielle) de colorant et qui c'est, en effet, traduit par une accélération de la cinétique de dégradation de cette molécule.

Toutefois, les objectifs des études réalisés sur ces combinaisons n'ont pas trait à la désinfection mais à l'oxydation de composés organiques réfractaires aux oxydants traditionnels.

En effectuant plusieurs essais de dégradation pour les deux colorants BS et BH, nous avons fait varier plusieurs facteurs suspectés d'avoir une influence sur ce type de mécanisme, nous avons constaté que :

- Pour des concentrations élevées en colorant, nous obtenons des taux d'abattement très intéressants atteignant les 95% après 60 minutes d'irradiation.
- L'existence d'un rapport étroit entre la teneur en eau oxygénée initiale et la concentration initiale des colorants à dégrader. Ce rapport n'est pas parfaitement défini mais une concentration en eau oxygénée insuffisante donnera des taux d'abattements faibles et de grandes quantités en eau oxygénée inhiberont le mécanisme radicalaire ayant lieu dans ce genre de dégradation.
- La dégradation est favorisée aux pH initiaux alcalins, mais il s'avère que la réaction tend aussitôt vers un pH limite acide quelque soit l'acidité ou la basicité de la solution à traiter.

Pour la suite de ce travail, il serait intéressant d'étudier le phénomène en maintenant une concentration constante de peroxyde d'hydrogène ainsi que le pH de la solution et même utiliser des lampes modulables à différentes longueurs d'ondes et pour une échelle plus importante, adopter un dispositif à plusieurs lampes, ainsi nous proposons d'appliquer ce système pour le traitement d'un rejet réel.

Enfin, ce procédé a d'un point de vue écologique et économique, un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement des eaux. L'application de ce procédé de photo-oxydation (UV/H₂O₂) a démontré son efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants textile pouvant atteindre des taux de minéralisation très importants. Ce travail mérite d'être approfondi par l'identification pour chaque colorant des intermédiaires réactionnels.

***REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1]. **H .Roques.** Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, volume 1, 2eme édition, Technique et Documentation, Lavoisier Paris, 132-145, 2007.
- [2]. **<http://www.cieau.com/>** (centre d'information sur l'eau, 2007).
- [3]. **Dégremont. Memento.** Technique de l'eau. 7ème Edition Dunod, Paris (France) ,2006.
- [4]. **D.Borcard.** Cours sur « L'homme dans la biosphère ». Département des Sciences Biologiques, Université de Montréal, Canada, 2006.
- [5].**E. Koller.** Traitement des pollutions industrielles. Edition Dunod, Paris, 2012.
- [6]. **A. Lowe.** Guide des solutions d'assainissement. Programme d'Assainissement du Littoral de l'Atlantique (PALA), Saint- John, Canada, 2011.
- [7].**M.M Tauber, G.M.Guebitz, A.Rehorek.** Degradation of azo dyes by Laccase and ultrasound treatment.Applied and Environmental Microbiology, 2600-2607, 2005
- [8]. **M. Capon, V. Courilleu, C. Valette,** Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, ,2012.
- [9]. **L.Zhenwang, L.Zhenluc, L.jranjan.** The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanisme. 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october ,2012.
- [10]. **U. Pagga, D. Brown,** Chemosphere 15(4), 479-491, 2009.
- [11]. **J.Belegald.** Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques; 5,2012.
- [12]. **M. Dore.** Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 2012 Paris.
- [13]. **G.Simont.** Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile, 2008.
- [14]. **J.Griffiths.** Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30, 2007.
- [15]. **H. Zollinger.** Color Chemistry–syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments.VCH Publications, New York, N.Y, 2009.
- [16]. **Guivarch E.** Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2010.
- [17]. **M. Stolte, M.Vieth,** Acta Endosc. 31 (2), 125–130, 2001.

- [18] **M.M. Higarashi, W.F.Jardim**, Catal. Today 76, 201-207,2010.
- [19] **K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, J.** Photochem. Photobiol. A: Chem. 156, 273-282,2008.
- [20] **Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec**, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2008.
- [21] **G. Dupont**. La Teinture. Editions de l'industrie textile, Paris, 2006.
- [22] **N. Rosenberg**. Allergie respiratoire professionnelle aux matières colorantes. DMT, fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle, INRS, 2^e trimestre, 2011.
- [23] **C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, J.**Photochem. Photobiol. A: Chem. 141, 47-56,2008.
- [24] **H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany, Adsorp.Sci. Technol.** 12, 139-149,2007.
- [25] **I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann,** J.Photochem. Photobiol. A: Chem. 168,23-30,2008.
- [26] **J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, J.**Photochem. Photobiol. A: Chem. 141,47-56,2008.
- [27] **A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech**, Appl. Catal. B: Environ. 30, 359-373,2001.
- [28] **T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, J.** Photochem. Photobiol. A: Chem. 149, 147-154, 2008.
- [29] **Lambert S.D., Graham N.J.D.,Sollars C.J., Fowler G.D.**, Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol. 36, 173-180,2006.
- [30] **Ramakrishna K.R., Viraraghavan T.**, Dye removal using low cost adsorbents, Water Sci. Technol.36, 189-196,2006.
- [31] **McKay G., Ramprasad G., Mowli P.**, Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. Water Res. 21, 375-377, 2010.
- [32] **Taylor J.S., Jacobs E.P.**Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill. 9.1-9.70, 2011.
- [33] **Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E.**, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination 78, 257-277, 2010.
- [34] **Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C.**, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. 3737-3738, 2009.

- [35] **Anselme C., Jacobs E.P.**, Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevalle. 401-1087, 2010.
- [36] **Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C.**, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116, 352-358, 2010.
- [37] **Hoigné J., Bader H.**, Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Prog. Wat.Tech.* 10, 657-671, 2010.
- [38] **Hoigné J., Bader H.**, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, *Water Res.* 17, 173-183, 2012.
- [39] **Yediler A., Lienert D., Koch M., Kettrup A.**, Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters – textile industry, a case study. Final report, Submitted to Volkswagen-Foundation, Germany, 2011.
- [40] **Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A.**, Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters –a review, *Env. Techn.* 22, 409-427, 2011.
- [41] **Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N.**, A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent, *Water Res.* 35, 2129-2136, 2012.
- [45] **Staelin J., Hoigné J.**, Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 16, 676-681, 2005.
- [42] **Gallard H., De Laat J., Legube B.**, Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation, *New J. Chem.* 22, 263-268, 2005.
- [43] **De Laat J., Le G.T., Legube B.**, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere* 55, 715-723, 2008.
- [44] **Haber F., Weiss J.**, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc.* 147, 332-351, 2011.
- [45] **Peleg M.**, The chemistry of ozone in the treatment of water, *Water Res.* 10, 361-365, 2009.
- [46] **Wei W. K.**, Use of ozone in the treatment of water for potable purposes, *Wat. Sci. Technol.* 18, 95-108, 2008.
- [47] **J.P.Duguet, C.Anselme, J.Mallevalle**, Water Nagoya, ASPAC IWSA, 2006.
- [48] **Ameta S.C., Ameta R., Vardia J., Ali Z.**, Photocatalysis: a frontier of photochemistry, *J. India Chem. Soc.* 76, 281-287, 2010.

- [49] **Özen A.S., Aviyente V., Klein R.A.**, Modeling the oxidative degradation of azo dyes: A density functional theory study, *J. Phys. Chem.* 107, 4898-4907, 2011.
- [50] **Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi X., Bahnemann W.D.**, Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95, 69-75, 2010.
- [51] **Prairie R.M., Evans R.L., Stange M.B., Martinez S.L.**, An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1776-1782, 2010.
- [52] **Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J.**, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52, 967-973, 2010.
- [53] **López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M.**, Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335, 135-149, 2011.
- [54] **Loehr R.C.**, Pollution Control for Agriculture. Academic Press, New York, NY, 382. 2008.
- [55] **Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R.**, Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today* 53, 51-59, 2007.
- [56] **Masschelein (W.J.)**. – Ultraviolet light in water and wastewater sanitation. Éditions Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 2008.
- [57] **Centre De Physique Des Plasmas Et De Leurs Applications (CPAT)**; site électronique Sewraj@cpat.ups-tlse.fr "Optimisation d'un système émetteur de photons porteur du projet: Neermalsing SEWRAJ.
- [58] **A Haarstrick, Oemer M Kut, Et E. Heinzl.** "TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor" *Environmental Science and Technology*. Vol.30 N°3.817-824, 2010.
- [59] **J. Baron, S. Coree, P. Denis, J.C. Dufaut, T. Patris, J.P. Prigent T.** Desinfection par ultra-violet des effluents issus d'une station d'épuration: Etude pilote dans la région brétoise. *TSM N°5-Mai*. 263-267, 2010.
- [60] **I. Nicole, J. DeLaat, M. Dore, J.P Duguet Et C. Bonnel** "Utilisation du rayonnement Ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinométrie chimique au peroxyde d'hydrogene". *Wat. Res.* 24 N°2, pp. 157-168, 2004.
- [61]. **S. Warne, Ste Hanovia P. Sachoux Ste Berson France.** "La Grande-Bretagne prend la tête du traitement de l'eau potable par rayons UV". *L'eau L'industrie, Les nuisances* N°118 pp.47-50, 2009.

- [62] **F.Bourguine, J.Chapman, S.Martin.** Traitement des pesticides par photolyse UV »; TSM N° 7-8; pp. 23-27; Juillet-Août, 2009.
- [63] **Revue Des Sciences DeL'eau:** Index des auteurs: MZ
www.rse.quebec.ca/auteurs2.htm.
- [64] **S.Colorio.** Les U.V. dans le traitement des eaux; L'eau, l'industrie, les nuisances; N° 170; pp. 35-36,2011.
- [65] **A. Scheyer,** "Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie", thèse de doctorat; Université Louis Pasteur de Strasbourg,2005.
- [66] **V. Flotron.,** "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; Institut national agronomique Paris Grignon,2010.
- [67] **Y-S. Shen, Y. Ku et K. C. Lee.;** The effect of light absorbance on the decomposition of chloro-phenols by U.V. radiation and UV/H₂O₂ processes; Wat.Res. 29; 3; 907-914,2012.
- [68] **S.Guitteau.** Comparative study of the photodegradation of aromatic compounds in water by U.V. and U.V./HO°; Environ. Techno.Letters; N° 9; pp. 1115-1128,2005.
- [69] **Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.,** Photochemical processes for water treatment, Chem. Rev. 93, 671-698,2008.
- [70] **Venkatadri R., Peters R.W.,** Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxyde, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, Hazard. Waste Hazard.Mater.10, 107-131,2011.
- [71] **S.Kenfack,** "Helio-photo-fenton enhancement of the biodegradability of biorecalcitrant wastewater:physico-chemical and technical aspects", thèsedoctorat, 2006.
- [72] **M. Murillo,** "Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sur un boueapplication a la réduction de la production de boue aramésation ", thèse de doctorat; L'institut nationaldes sciences appliquées de Toulouse, 2004.
- [73] **J.D Laat, E.Tace, D.Marcel.**Etude de l'oxydation de chloroethanes en milieu aqueux dilué par H₂O₂/U.V, 12, 2507- 2510, 2008.
- [74] **Hnatuic Eugen.**Procedes electriques de mesure et travaux des polluants. Edition Lavoisier, Novembre 2006.
- [75] **P.Bottomley; P.G.Baker.** Determination of residues of synthetic pyrethroids in fruits and vegetables by gaz. liquid and high performance liquid chromatography, Analyst, Vol. 107,206-212,2010.

- [76] **Miguel R.**, "Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement", these doctorat; University of Barcelona, 2003.
- [77] Prévention de la pollution dans l'industrie textile dans la région méditerranéenne, Centre d'activités régionales pour la production propre, (CAR/PP), 2010.
- [78] **Muruganandham M., Swaminathan M.**, "TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters", J. Hazardous Materials B135, 78-86, 2006.
- [79] **Neppolian B., Choi H. C., Shankar M. V., Banumathi Arab indoo, Murugesan V.**, "Semiconductor-assisted photodégradation of textile dye, reactive red 2 by ZnO in aqueous solution", Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, 2010.

ANNEXE

Etablissement des courbes d'étalonnages :

Les solutions aqueuses des colorants Blue Solophenyle et Blue Hydron, ont été préparées par dissolution respective de leur poudre dans de l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (100, 80, 60, 40, 20 et 10mg/L). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C , obéissant ainsi à la loi de Beer-Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}_{10} (I_0 / I) = \epsilon CL$$

(Log₁₀ (I₀ / I) représente l'absorbance A)

Avec:

ϵ : Coefficient d'extinction.

C : Concentration

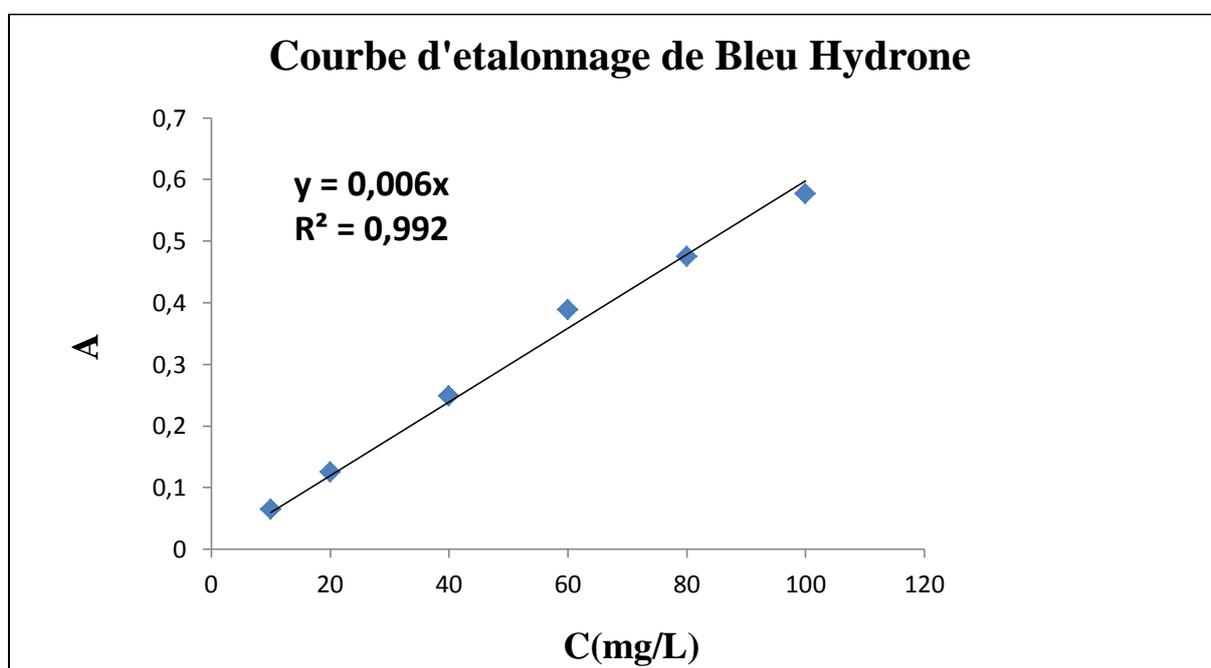
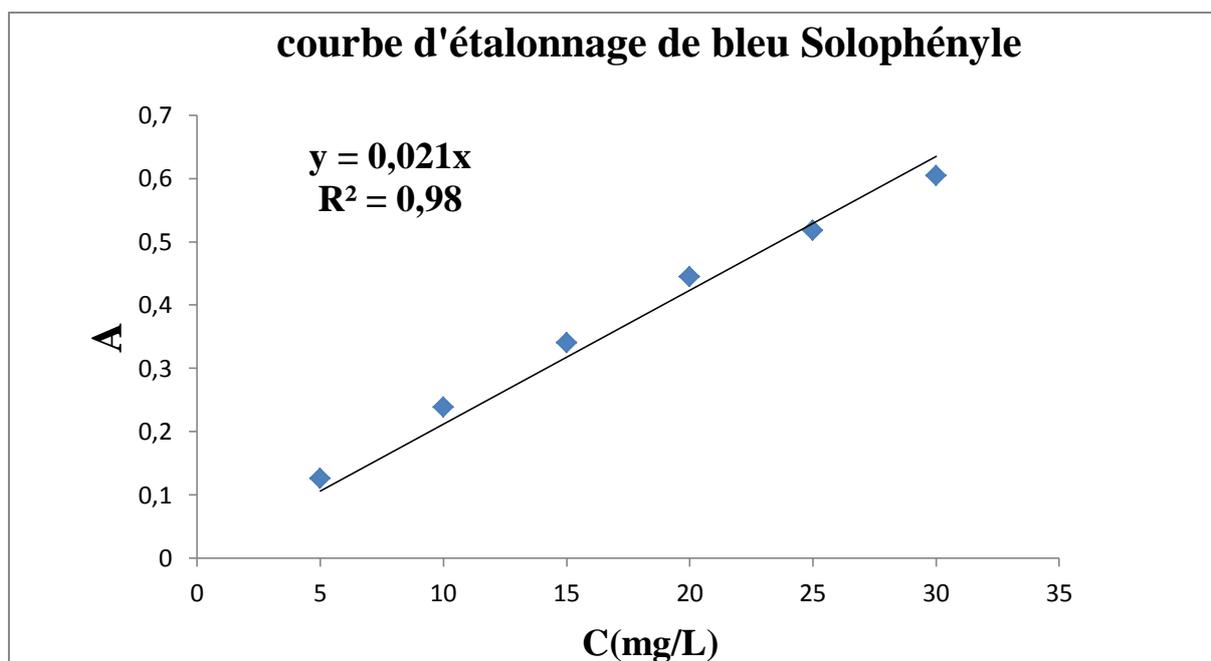
L : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.



Le dosage du Colorant :

a) Réactifs utilisés :

- tétrachlorure de carbone (CCl₄)
- une solution de NaC₂H₅OH.
- -une solution de molybdène.
- une solution de HCl 0,5 N .

b) Appareillage :

- Spectrophotomètre UV-Vis

c) Mode opératoire :

- Prendre 1mL de la solution
- Ajouter 9mL de CCl₄
- Ajouter 1mL de sodium ethoxyde
- Agitation modérée pendant 1 minute
- Ajouter 5mL d'eau distillée
- Une forte agitation pendant 2 minutes
- Prendre 2mL de la phase organique
- Ajouter 2mL de la solution de Molybdène
- Ajouter 1mL de la solution de HCl
- Mettre les tubes dans un bain maré à 80°C pendant 15 minutes

Préparation de solution de HCl :

Pour la solution de HCl (0,5N)

Nous avons :

$$\begin{aligned} V &= (M \cdot C \cdot V \cdot 100) / (P \cdot d) \\ &= (36,5 \cdot 0,5 \cdot 1 \cdot 100) / (37 \cdot 1,18) \end{aligned}$$

V = 41,8 ml. Donc on doit prélever **41,8 ml de HCl** pour préparer 1L d'une solution 0,5N.

ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد فعاليته و تطبيق طرق الأكسدة المتقدمة و المسماة بالتحفيز الضوئي (UV/H₂O₂) من أجل معالجه المياه الملوثة بالملونات النسيجية, دو الكبريت ازرق الهيدرون (Hydrone) و الملون النسيجي المتفاعل ازرق السولوفينيل (Solophényl). خاصية هذه الطريقه هي أنها تعتمد أساسا على التشكيل الأني لجذور OH[°] و التي تعمل على أكسدة أي ملوث عضوي كليا. في هذه الحالة أثبتت هذه الدراسة أن فعالية و نسبة التفكيك تستطيع أن تصل إلى اعلي النسب المئوية لنزع كل ملون بتأثير عدة عوامل او قيم منها (pH الأولي, التركيز الابتدائي للملون, التركيز الابتدائي H₂O₂) النتائج المتحصل عليها تسمح بوصول النسب إلى 97 و هذا طبقا لحركية بينة من الدرجة الأولى .

كلمات مفاتيح: التحفيز الضوئي (UV/H₂O₂) , عمليات الأكسدة المتقدمة, معالجة المياه , ملونات الأنسجة , ملونات المصطنعة, نزع الملون

Résumé :

Cette étude a pour but d'évaluer l'efficacité et l'applicabilité d'un nouveau procédé d'oxydation avancée, appelé (photo-oxydation par le système combine UV/H₂O₂), pour le traitement des eaux polluées par des colorants de Textile l'un au soufre « Bleu Hydrone » (BH) et l'autre direct « Bleu Solophényl » (BS). La particularité de ce procédé tient à la génération dans le milieu d'entités oxydantes très réactives, les radicaux hydroxyles (OH[°]) qui sont capables d'oxyder n'importe quelle polluant organique jusqu'au la minéralisation totale.

Dans le cas des colorants étudiés (BH, BS), il a été mise en évidence que la cinétique de dégradation et le taux d'élimination, par ce procédé, pouvaient être augmentés par une optimisation des différents paramètres expérimentaux (pH initial, Concentration initiale du colorant, Concentration de H₂O₂).les résultats obtenus nous ont permet un pourcentage d'élimination supérieur à 97% selon une cinétique apparente d'ordre 1.

Mots-clés : photo-oxydation UV/H₂O₂, procédé d'oxydation avancée, traitement des eaux, colorants textiles, colorants synthétiques, décoloration.

Abstract:

This study aims to evaluate the effectiveness and applicability of a new advanced oxidation process called (photo-oxidation by the combined system UV/H₂O₂), for the treatment of polluted water by Textile dyes. One of them, the sulfur "hydron Blue" (BH) and the other direct "Blue Solophényl" (BS). The peculiarity of this process is the generation in the middle of entities oxidizing highly reactive hydroxyl radicals (OH[°]) which are capable of oxidizing any organic pollutant to total mineralization.

In the case of dyes studied (BH, BS), it has been demonstrated that the kinetics of degradation and elimination rate, by this method could be increased by the optimization of various experimental parameters (initial pH, initial concentration the dye concentration of H₂O₂). Results allowed us to eliminate a percentage above 97% according to an apparent kinetic order of 1.

Keywords: photooxidation UV/H₂O₂, advanced oxidation process, water treatment, textile dyes, synthetic dyes, fading.