

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés
Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

THEME

*Traitement des colorants textiles par procédé
floculation-coagulation*

Proposé et dirigé par :

Mr. H. GRIB

M^{lle} M. CHENNA

Etudié par :

YAHIA CHERIF

MOHAMED EL AMINE

Soutenu le 29/06/2013 devant le jury :

Mr N. MAMERI

M^{ME} N. ABDI

Mr H. GRIB

M^{lle} M. CHENNA

Professeur

Professeur

Professeur

Maitre-assistante

Président

Examinatrice

Promoteur

Co-promotrice

ENP

ENP

ENP

UMM

Juin 2013

Dédicaces

Je rends grâce à DIEU, LE CLEMENT, LE MISERICORDIEUX, qui m'a donné la santé, la force et les moyens nécessaires pour mener à terme ce travail et à qui je le dédie :

A mes très chers parents

Tous les mots ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour toutes les peines endurées, toutes les privations et sacrifices consentis, pour faire de moi ce que je suis aujourd'hui.

Que Dieu vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie pour que vous demeuriez le flambeau qui illumine le chemin de vos enfants.

A mes deux tendre sœurs Asma et Hana, à mon adorable frère Noureddine pour tant d'amour et de patience et à qui je souhaite un avenir brillant et une vie comblée de bonheur.

A mes deux grands-mères que Dieu me les garde

A la mémoire de mes grand-père Mokhtar et Mohamed Saïd que Dieu les gratifie de sa miséricorde.

A tous mes oncles et à toutes mes tantes qui ont toujours été là pour moi.

A mes amis (Lotfi, Adel, Moumen, Amine) pour leur générosité et leur soutien.

A tout mes camarades de l'Ecole Nationale Polytechnique (djahid, bilel)

A toute ma promo de Génie de l'environnement 2013

A toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin et que j'ai oublié de citer.

Remerciements

" Merci mon Dieu "

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

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

*Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury Monsieur le Professeur **N. MAMERI**, et Madame Professeur **N. ABDI**, de l'Ecole Nationale Polytechnique.*

*Un grand merci pour ma co-promotrice **M. CHENNA**, Maître assistante à l'université de M'sila, pour sa gentillesse, ces conseils et suggestions prodigués tout le long de la réalisation de ce travail.*

*J'adresse un tout grand merci à Monsieur **H. Lounici** , Professeur à l'université de Bouira, pour ses conseils, sa gentillesse et sa générosité.*

*Un grand merci pour **YAHIA CHERIF ASMA**, maître assistante à l'université de Bordj Bou Arreridj, 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.*

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

Dédicaces

Remerciements

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I: POLLUTION ET COLORANTS TEXTILES

I.1. Généralités sur la pollution.....3

I.1.1. Classification des pollutions.....3

I.1.1.1. Pollution selon le type de polluant3

➤ Pollution physique.....3

➤ Pollution chimique3

➤ Pollution biologique.....3

I.1.1.2. Pollution selon l'origine du polluant.....4

➤ Pollution domestique4

➤ Pollution urbaine4

➤ Pollution agricole4

➤ Pollution industriel.....4

I.1.2. La pollution des eaux.....5

I.2. les effluents textiles.....6

I.2.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux.....7

I.2.1.1. Les dangers évidents.....7

➤ Eutrophisation.....7

➤ Sous-oxygénation.....7

➤ Couleur, turbidité, odeur.....7

I.2.1.2. Les dangers à long terme.....7

➤ La persistance.....7

➤ Bioaccumulation.....	8
➤ Cancer.....	8
➤ Sous produits de chloration (SPD).....	8
I.2.2. Impacts environnementaux.....	8
I.2.3. Législation Sur l’environnement.....	9
I.3. Les colorants de textile.....	10
I.3.1. Propriétés des colorants textiles.....	10
I.3.2. Classification des colorants textiles.....	11
I.3.2.1. Classification chimique.....	11
I.3.2.1.1. Les colorants azoïques	11
➤ Les propriétés physico-chimiques	12
I.3.2.1.2. Colorants anthraquinoniques	13
I.3.2.1.3. Les colorants indigoïdes	13
I.3.2.1.4. Les colorants xanthène	13
I.3.2.1.5. Les phtalocyanines	14
I.3.2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	14
I.3.2.2 Classification tinctoriale.	14
I.3.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques	15
I.3.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques.....	15
I.3.2.2.3. Les colorants de cuve.....	15
I.3.2.2.4. Les colorants directs	16
I.3.2.2.5. Les colorants à mordants.....	16
I.3.2.2.6. Les colorants réactifs	16
I.3.2.2.7. Les colorants développés	16
I.3.2.2.8. Les colorants dispersés	16

**CHAPITRE II : LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES
EFFLUENTS TEXTILE**

II.1. Méthodes physiques.....	17
II.1.1. Adsorption (sur charbon actif)	17
II.1.2. Filtration sur membrane	17
II.2. Méthodes Chimiques	18
II.3. Méthodes biologiques	18
II.4. La Coagulation-floculation.....	19
II.4.1. Généralité.....	19
II.4.2. Principe	19
II.4.2.1.Optimisation de la Coagulation	20
II.4.2.2.Coagulants usuels	20
II.4.3.Théorie du double couche.....	20
II.4.4. Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation	22
II.4.5. Les étapes de l'agitation.....	23
II.4.6. Applications	24
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES	
III.1. Matériels.....	25
III.1.1. Caractéristiques des colorants utilisés	25
III.1.2. Caractéristiques de coagulant utilisé	26
III.1.3. Produits chimique utilisés.....	26
III.1.4. Dispositif expérimental.....	26
III.1.5. Mode opératoire.....	27
III.2. Méthodes.....	29
III.2.1. Méthode d'analyse de colorant.....	29
III.2.1.1. Spectrophotométrie	29

III.2.1.2. Microscopie Electronique à Balayage.....	31
III.2.1.2.1. Principe.....	30
III.2.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	31
III.2.1.3.1. Introduction.....	31
III.2.1.3.2. Principe.....	31

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

VI.1.Mise en évidence des floccs formés	32
VI.2. Optimisation des conditions opératoires.....	32
VI.2.1. Influence de la concentration du coagulant.....	33
VI.2.2. Influence de la vitesse d'agitation.....	38
VI.2.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DOSE DU COAGULANT ET DU COLORANT DANS LA VARIATION SIMULTANEE DE LA CHARGE EN COLORANT ET EN COAGULANT	42
VI.2.4. Influence du pH de la solution.....	45
VI.3. Caractérisation des floccs formés	47
VI.3.1. Caractérisation par microscopie électroniques à balayage.....	47
VI.3.1. Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.....	49
VI.4. Comparaison entre les trois colorants.....	53
Chapitre V : Conclusion.....	54

Références bibliographique

Annexe

Liste des abréviations

BH	:	<i>Bleu Hydrone.</i>
BS	:	<i>Bleu Sulophényl</i>
BC	:	<i>Bleu Cibacron</i>
Ci	:	<i>Concentration initiale</i>
A	:	<i>Absorbance</i>
λ	:	<i>Longueur d'onde</i>
PM	:	<i>Poids moléculaire</i>
P	:	<i>Pureté</i>
D.O	:	<i>Densité optique</i>
pH	:	<i>Potentiel d'hydrogène</i>
L	:	<i>Epaisseur de la cuve</i>
ϵ	:	<i>Coefficient d'extinction molaire</i>
k	:	<i>Constante cinétique</i>
MES	:	<i>matières en suspension</i>
FTIR	:	<i>Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier</i>
MEB	:	<i>Microscopie électroniques à balayage</i>
Pz	:	<i>Potential de zeta</i>

Liste des figures

Figure I.1 : *Colorant triazoïque.*

Figure I.2 : *Structure du Réactif Blue 4.*

Figure I.3 : *Structure du Basic Violet 10.*

Figure I.4 : *Structure des phtalocyanines.*

Figure I.5 : *Structure des colorants nitrés et nitrosés.*

Figure I.6: *Structure D&C Green 8.*

Figure I.7 : *Structure du Basic Violet 4.*

Figure I.8 : *Structure du Bleu de Méthylène.*

Figure II-1 : *Potentiel électrique de particules colloïdales.*

Figure II-2 : *Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule.*

Figure II-3: *Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation.*

Figure III.1 : *le dispositif expérimental le Jar test.*

Figure III.2 : *Le mode opératoire en Jar test.*

Figure III.3 : *Les Spectres d'absorbance du : (a)Bleu Hydrone, (b) Solophényl et (c) Bleu Cibacron.*

Figure VI.1 : *La solution de colorant (a) avant traitement, (b) après traitement.*

Figure VI.2 : *Variation de la concentration du coagulant en fonction du temps (a) BH, (b) BS, (c) BC.*

Figure VI.3 : *Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 30 minutes (Cas du colorant BC).*

Figure IV.4: *Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 30 minutes (Cas du colorant BH).*

Figure IV.5 : *Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 30 minutes (Cas du colorant BH).*

Figure VI.6: *L'influence de la vitesse et du temps d'agitation (a) BH, (b) BS, (c) BC.*

Figure : IV.7 *Influence de la vitesse d'agitation sur les taux concentrations résiduelles (exprimées en C/C_0) dans les cas de coagulation floculation des solutions colorées BC (a) ; BH (b) ; c(BS).*

Figure VI.8 : *Influence de la dose de coagulant sur l'élimination de différentes concentrations des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC.*

Figure VI.9: *Le taux d'élimination des colorants en fonction de pH du milieu.*

Figure VI.10 : *Morphologie des floccs du colorant BH (a) avant traitement, (b) après traitement.*

Figure VI.11 : *Morphologie des floccs du colorant BC (a) avant traitement, (b) après traitement.*

Figure VI.12 : *Morphologie des floccs du colorant BS(a)avant traitement, (b) après .*

Figure VI.13: *Spectre FTIR du Bleu cibacron (a) avant et (b) après traitement traitement.*

Figure VI.14 : *Spectre FTIR du Bleu solophonyl (a) avant et (b) après traitement*

Figure VI.15 : *Histogramme représente une comparaison de rendement des trois colorants.*

Liste des tableaux

Tableau I.1: *Classification des composés de l'effluent suivant leur taille.*

Tableau I.2 : *Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés.*

Tableau I.3: *Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.*

Tableau I.4 : *Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.*

Tableau III.1 : *Caractéristiques des colorants chimiques employés.*

Tableau III.2 : *Produits chimiques utilisés dans cette étude.*

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, que ce soit pour les êtres humains, les animaux, les plantes ou 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 un espace vital, un vecteur énergétique ou un moyen de transport, mais également un élément essentiel pour tout genre de production.

Au cours de l'histoire, la disponibilité globale de l'eau est restée plus ou moins constante. Il y a 2000 ans, 200 à 300 millions d'habitants sur terre utilisaient les ressources disponibles. Aujourd'hui, plus de 6,5 milliards d'êtres humains doivent se contenter de la même quantité d'eau. C'est pourquoi les eaux de retenue des barrages, les rivières, les lacs et les nappes phréatiques sont de plus en plus pollués entraînant aussi des conséquences inquiétantes sur la faune aquatique (Fent, 1996). A la fin du siècle dernier, le nombre de personnes qui n'avaient pas accès à l'eau potable était estimé à 1,1 milliards soit 1/6 de la population mondiale (Holt *et al.* 2005).

La nature et les êtres vivants subissent de plus en plus les conséquences de la pollution avec le développement industriel et la croissance démographique. La pollution de l'eau qui affecte 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 (généralement altérées de pollution organique, chimique, thermique...) sortant de chez un usager ou un 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.

Le traitement des effluents peut prendre différentes formes: processus physiques, thermiques, chimiques ou biologiques, y compris le tri, qui modifient les caractéristiques des déchets de manière à en réduire le volume ou le caractère dangereux, à en faciliter la manipulation ou à en favoriser les valorisations. Le choix

d'un procédé pour le traitement des rejets dépend d'un certain nombre de facteurs dont les plus significatifs: La composition de l'effluent, le type de la réutilisation, la qualité des besoins et la dimension de l'installation. (Harrelkas, 2008)

Aujourd'hui, plus que jamais, un site industriel ancien ou nouveau doit gérer ses différentes composantes environnementales pour satisfaire à la réglementation existante et doit aussi s'engager dans un cycle d'amélioration continue et de prévention de la pollution et du risque technologique comme sanitaire qui satisfasse en permanence aux évolutions réglementaires et aux attentes du milieu local.

Ce mémoire documente des résultats pertinents du projet à travers ses étapes de réalisation. Il comprend trois parties, la première partie présente une revue de la littérature sur la pollution et les colorants textiles, les procédés de traitement des effluents textile et la floculation-coagulation par le Sulfate d'Aluminium. La deuxième partie présente le matériel et les méthodes utilisées pour l'étude des colorants choisis pour nos expériences, l'influence des conditions opératoires sur l'élimination de ces colorants par floculation-coagulation, ainsi que les mécanismes de réactions et une troisième partie sur la discussion des résultats obtenus.

CHAPITRE I: POLLUTION ET COLORANTS TEXTILES

I.1. Généralités sur la pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

I.1.1. Classification des pollutions:

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories :

I.1.1.1. Pollution selon le type de polluant :

➤ **Pollution physique:**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

➤ **Pollution chimique :**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

➤ **Pollution biologique:**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.)

I.1.1.2. Pollution selon l'origine du polluant :

➤ **Pollution domestique :**

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.)

➤ **Pollution urbaine :**

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité.

➤ **Pollution agricole :**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

➤ **Pollution industriel :**

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchets directement et pour faire refroidir leurs machines (Industrie alimentaire, Industrie agricole, Tannerie et textile, Papeterie, Industrie physique, Industrie chimique, Industrie pétrochimie).

I.1.2. La pollution des eaux :

La pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention est donc essentielle et repose sur les 3 aspects suivants :

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes
- L'aspect sanitaire comporte en particulier le contrôle technique des installations
- L'aspect scientifique et technologique enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine. L'évaluation de la pollution est donc basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent (tableau I.1).

Tableau I.1: Classification des composés de l'effluent suivant leur taille (Sperandio,1998)

Classification	Diamètre des particules (µm)	Caractéristique	Exemple de composé
Exemple de composé	<0.08		Carbohydrates simples, acides aminés, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose),...
Colloïdale	0.08 – 1	Limite entre phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires,....
Supra – colloïdale	1 – 100	Matières fines en suspension, visibles à l'oeil nu, Contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macro protéines...
Particule	>100	Composés grossiers	

I.2. les effluents textiles :

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires.

Selon un rapport publié en 2000 par la Fédération des industries de textile, la consommation en pigment et colorants de ce secteur en Algérie dépasse les 4012 tonnes annuellement, la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 16356 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. (CAR/PP) (2002).

Tableau I.2 : Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés

ACTIVITES	REJETS ASSOCIES
Préparation de la laine	<i>Rejets liquides fortement chargés en matières en suspension et matières organiques</i>
Filature	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin dite mouillée qui permet d'obtenir des fils fins : rejets équivalents à ceux provenant de la préparation de la laine)</i> • <i>Rejets gazeux constitués essentiellement de poussières</i>
Tissage/Tricotage	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Présence de poussières</i> • <i>Présence d'agents d'encollage mais faible consommation en eau, activité considérée comme peu polluante</i>
Ennoblement : <ul style="list-style-type: none"> • Pré- traitement désencollage, désensimage, débouillissage, mercerisage) • Le blanchiment • Teinture • Impression • Apprêts chimiques 	<i>Rejets contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires</i> <i>Les pré-traitements représentent 50% de la pollution organique liée à l'ennoblissement (surtout au niveau du désencollage).7% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</i> <i>Eaux de blanchiment (présence d'organochlorés.) 69% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</i> <i>Essentiellement constitués d'eau, de colorants non fixés (colorants utilisés souvent insolubles dans l'eau).12% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</i> <i>Eaux d'impression : colorants (même type qu'en teinture mais en concentrations plus importantes), liants, adjuvants (fixation des colorants), épaississant (pour éviter le coulage de la couleur)10% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</i> <i>Eaux de vidange et de nettoyage des machines (produits chimiques). 2% du volume des effluents liés à l'ennoblissement</i> <i>Rejets gazeux</i>

I.2.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

I.2.1.1. Les dangers évidents :

- **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.
- **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 (1994) 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.
- **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. Willmott *et al.* (1998) 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.2.1.2. Les dangers à long terme :

- **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles (Pagga et Brown, 1986). 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 substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles

- **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- **Cancer:** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont (Ganesh, 1992). Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous- produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (Brown et De Vito, 1993), leuco-dérivé pour les triphénylméthanés (Culp *et al.*, 2002).
- **Sous produits de chloration (SPD):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (Santé Canada, 1999a) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Santé Canada, 1999b ; Mills et al., 1998).

I.2.2. Impacts environnementaux :

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie.

Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. En effet, pour l'industrie textile, l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés, appliquer les colorants et produits d'apprêt ainsi que pour générer de la vapeur. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur.

La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les substances ci-après :

- produits d'encollage.
- produits de préparation.
- impuretés des fibres naturelles et matières associées.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques.

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.2.3. Législation Sur l'environnement :

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I.3 précise les limites réglementaires de ces rejets.

Tableau I.3: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles
(Journal officiel, 2006)

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	*	250	300
Matière décantable	*	0,4	0,5
Matière non dissoute	*	30	40
Oxydabilité	*	100	120
Permanganate	*	20	25

I.3. Les colorants de textile :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. 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 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 (Pagga et Brown, 1986).

I.3.1. Propriétés des colorants textiles :

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 chromophore (Witt, 1876), la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition.

Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Capon, 1999).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placée sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la

conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Zhenwang, 2000).

Tableau I.4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante Guivarach (2004)

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

I.3.2. Classification des colorants textiles :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc).

I.3.2.1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.4). Les colorants azoïques faisant l'objet de cette étude seront traités plus en détail.

I.3.2.1.1. Les colorants azoïques :

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne s'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (DEPA, 2001; Bauer *et al.*, 2001) que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des

quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Bauer *et al.*, 2001). Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga et Brown, 1986).

➤ **Les propriétés physico-chimiques :**

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyle 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 groupe chromophore azo (-N=N-).

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant triazoïque figure I.1).

Aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture.

En général plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

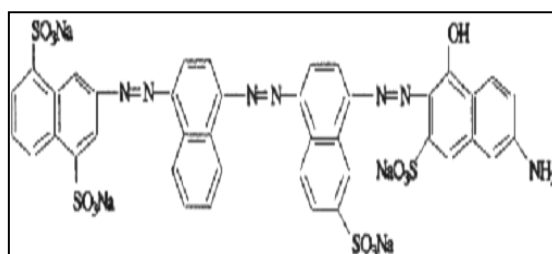


Figure I.1 : Colorant triazoïque (*Direct Blue 71*) (Gallard, H1998)

I.3.2.1.2. Colorants anthraquinoniques : ils sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

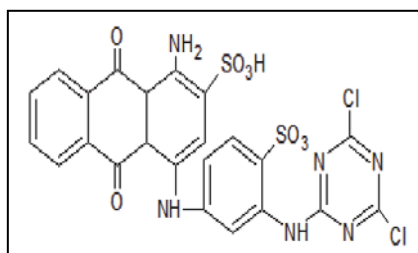


Figure I.2 : Structure du Réactif Blue 4 (Gallard, H1998)

I.3.2.1.3. Les colorants indigoïdes : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

I.3.2.1.4. Les colorants xanthène : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

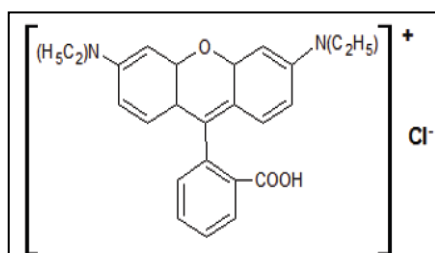


Figure I.3 : Structure du Basic Violet 10 (Gallard, H1998)

I.3.2.1.5. 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.).

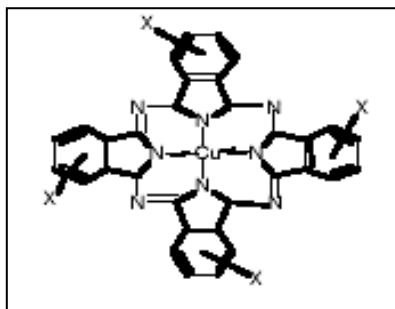


Figure I.4 : Structure des phtalocyanines

I.3.2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés : sont très limitée 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 ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

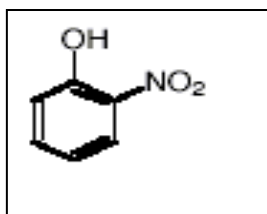


Figure I.5 : Structure des colorants nitrés et nitrosés

I.3.2.2 Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van-der-Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Encyclopaedia universalis, 2003)

I.3.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques : ils sont 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-fibre est le résultat des liaisons ioniques entre la partie sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

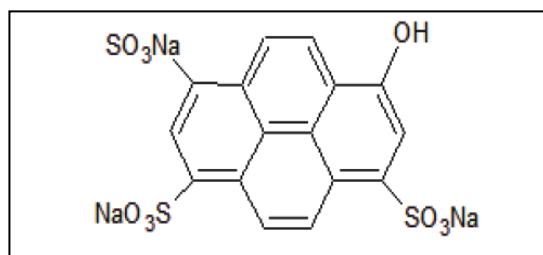


Figure I.6: Structure D&C Green 8(C.I. Acid Green9) (Gallard, H1998)

I.3.2.2.2. 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 passe 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.

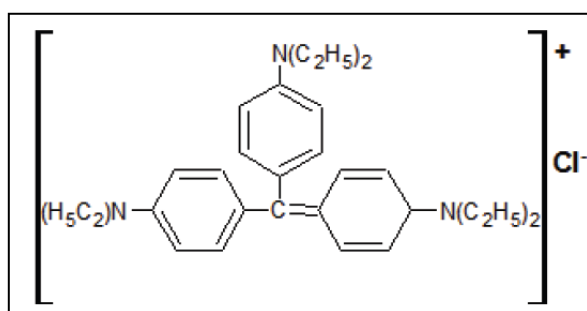


Figure I.7 : Structure du Basic Violet 4 (C.I.42.600) (Gallard, H1998)

I.3.2.2.3. 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.3.2.2.4. 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.3.2.2.5. 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.3.2.2.6. 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 de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

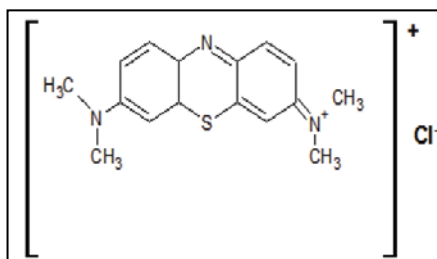


Figure I.8 : Structure du Bleu de Méthylène (C.I. 52015) (Gallard, H1998)

I.3.2.2.7. 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 ou copulant. 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.3.2.2.8. 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.

CHAPITRE II : LES PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS TEXTILE

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation une séparation solide-liquide.

II.1. Méthodes physiques :

II.1.1. Adsorption (sur charbon actif) :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs (Raghavacharya, C 1997), pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH (Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P.C.2000) et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets solides.

II.1.2. Filtration sur membrane :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après (TAYLOR et JACOBS 1996), 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, mais selon (CALABRO 2007), l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre

moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" (Van der bruggen2003) . L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension (Anselme, 1996) et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/ floculation.

II.2. Méthodes Chimiques :

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étapes de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations et des effluents chargés de constituants résistants aux méthodes de biodégradation. Les réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 , Cl_2 et O_3 . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant moyennement fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (Neyens 2003). Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. (Hamada *et al.*1998) ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium mais même si la molécule initiale est oxydée, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

II.3. Méthodes biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique s'effectuent en aérobiose et en anaérobiose. Ils sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherche ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique (Adnosinda, *et all* 2003). Si ces techniques sont adaptées à un nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison de fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînent 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, R.C. 1997), la biodégradabilité est favorable pour les eaux usées présentant un rapport $DBO_5/DCO > 0,5$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport devient inférieur à 0,2. Ce rapport,

appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

II.4. La Coagulation-floculation :

II.4.1. Généralité :

La coagulation – floculation est un processus physico-chimique par lequel des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés, à l'aide des coagulants et floculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les particules colloïdales sont déstabiliser tout d'abord par l'addition des sels tels que $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Les floculant facilitent l'agglomération des particules déstabilisées conduisant à la formation des floccs. Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués (Papic, *et all* 2000). Les coagulants inorganiques tels que l'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (*Barclay, et all* 2000) Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires. Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables.

La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation.

II.4.2. Principe :

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent d'accélérer la décantation gravitaire des particules en suspension dans l'eau. Ce processus est utilisé lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace (Desjardins (1990)). Une partie importante de ces solides non décantables peut être colloïdale. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes les autres et les empêche de

former des masses plus lourdes, appelées des floccs, et rend difficile leur décantation. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par filtration et/ou décantation. Ce procédé est fréquemment utilisé en traitement primaire dans les stations d'épuration, assurant notamment le traitement de la DCO colloïdale.

II.4.2.1.Optimisation de la Coagulation :

Lors de la coagulation, il faut chercher :

- La maximisation de la déstabilisation des particules et des colloïdes organiques pour faciliter leur agglomération et leur enlèvement subséquent, par un procédé de séparation solide-liquide;
- La minimisation de la concentration en coagulant résiduel;
- La minimisation de la production des boues;
- La minimisation des coûts d'opération.

La coagulation optimale correspond au dosage de coagulant et au pH qui assurent l'atteinte de tous ces objectifs (Edzwald et Tobiason, 1999).

II.4.2.2.Coagulants usuels :

Les coagulants usuels sont :

- **Sulfate d'aluminium hydraté (appelé communément alun):**
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; dosages moyens 15 à 40 mg/l, chaque ppm d'alun produit 0,26 ppm de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et consomme 0,5 ppm d'alcalinité;
- **Chlorure ferrique:** FeCl_3 ; moins sensible que l'alun au contrôle du pH, et meilleur dans le traitement de la couleur; chaque ppm de FeCl_3 produit 0,66 ppm de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et consomme 0,9 ppm d'alcalinité;
- Poly-alumino-silico-sulfate (PASS): $\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{SO}_4)_c(\text{SiO}_x)_d$;
- Aluminate de sodium: NaAlO_2

II.4.3.Théorie de la double couche

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent le phénomène (Bensadok, 2007).

- **Helmholtz:** Selon cette théorie, la totalité de la surface du colloïde est recouverte par les ions positifs assurant ainsi une électro-neutralité. .
- **Guy-Chapman:** La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde; la neutralité s'obtient à plus grande distance.
- **Stern** combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une double couche.

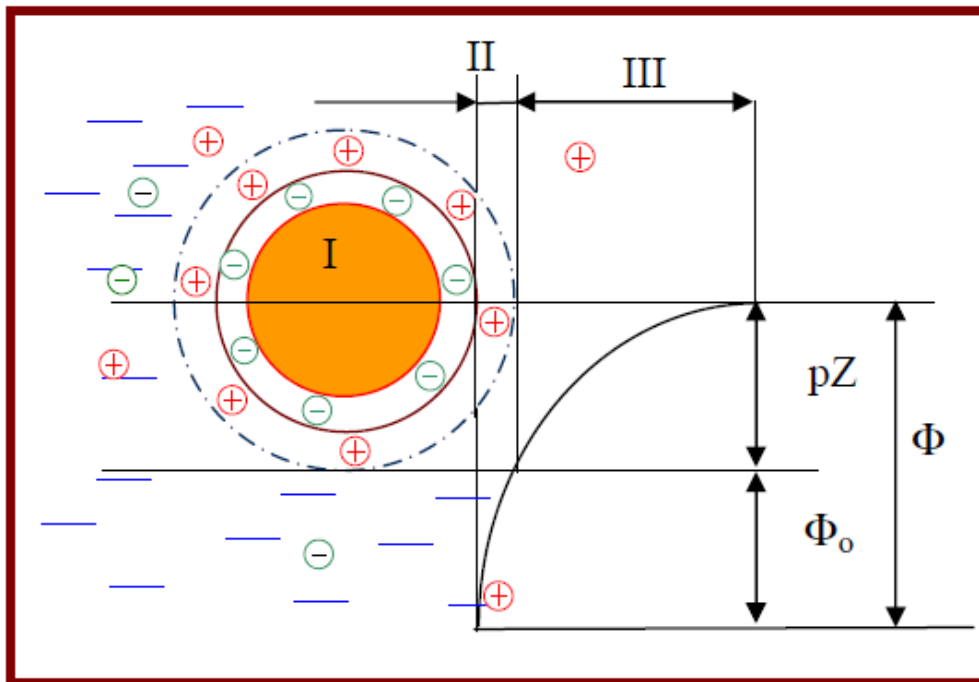


Figure II-1 : Potentiel électrique de particules colloïdales (Zongo, 2009)

- I : Particule colloïdale
- II : Couche adhérente de Stern
- III : Couche diffuse de Guy-Chapman
- Φ : Potentiel total à l'interface
- Φ_0 : Potentiel différentiel dans la couche adsorbée
- pZ : Potentiel zéta

Un colloïde se caractérise par deux potentiels:

- **Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst :** il est présent à la surface même du colloïde mais est malheureusement non mesurable par des méthodes simples.

- **Potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.** : il reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

$$\zeta = \frac{\kappa \cdot \mu}{\varepsilon} \cdot m \cdot e$$

Cette relation simple existe entre l'électrophorèse et le potentiel zêta (Zeta mètre) permettant de déterminer ce dernier.

II.4.4. Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation :

Les colloïdes sont, comme souligné précédemment, chargés négativement. Etant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent. Elles sont soumises à deux types de force de direction opposée :

- **Force d'attraction gravitationnelle de van der Waals (FA)**, liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu.
- **Force de répulsion électrostatique (FR)**, liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta (ζ).

Si $FA > FR$, l'agrégation se produit

Si $FR > FA$, il y a principalement la répulsion entre les particules colloïdales

L'énergie totale d'interaction (E) entre les particules colloïdales est la somme de l'énergie répulsive E_R due au potentiel électrique et l'énergie attractive E_A (figure I-2). E et F sont des grandeurs proportionnelles.

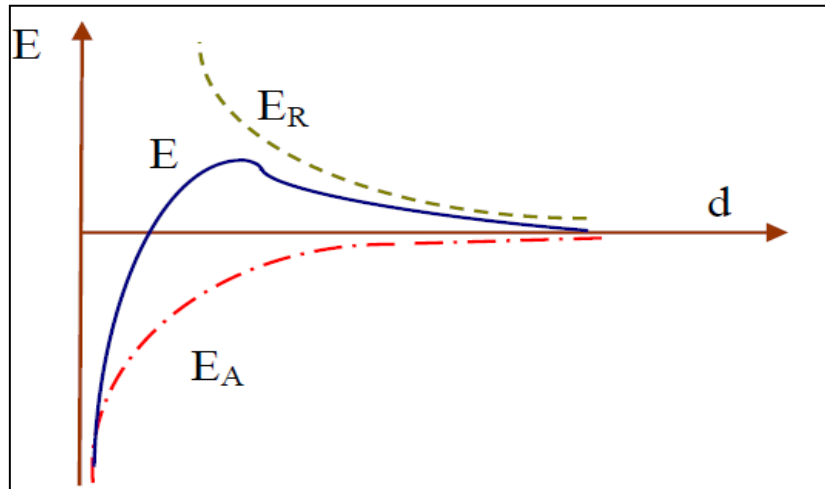


Figure II-2 : *Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule (Bensadok, 2007).*

II.4.5. Les étapes de l'agitation:

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern. Le potentiel zêta s'annule ou avoisine le zéro avec la neutralisation de toutes les charges avoisinantes. Il faudra donc que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en un temps court ou, en d'autres termes, utiliser un gradient de vitesse très élevé.

En régime turbulent, le gradient de vitesse est défini par la formule :

$$G = \left(\frac{P}{V\mu} \right)^{1/2} = \kappa \left(\frac{P}{V} \right)^{1/2}$$

Avec :

G = Gradient de vitesse moyen (s⁻¹)

P = Puissance mécanique dissipée (W)

V = Volume occupé par le fluide (m³)

μ = Viscosité dynamique (Pa.s)

L'agrégation se fait à travers trois phénomènes successifs que sont l'hydrolyse (formation des radicaux hydroxydes métalliques), la coagulation et la floculation (figure II-3)

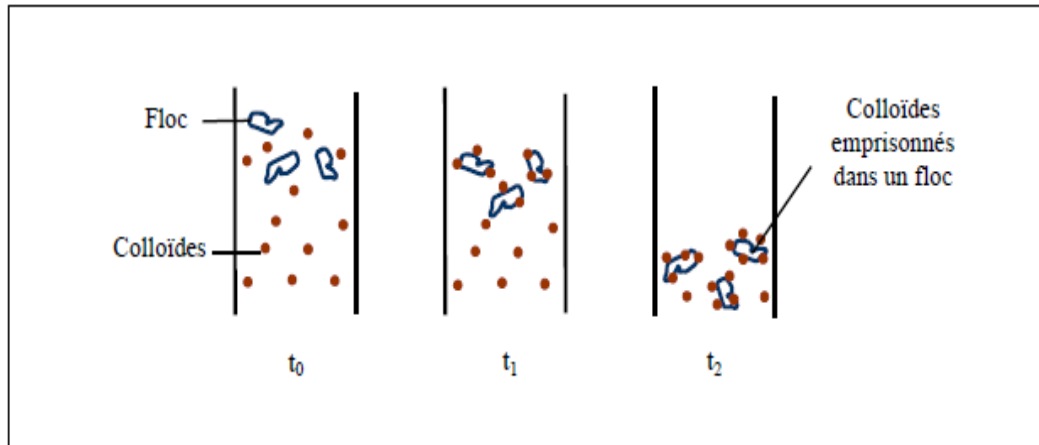


Figure II-3: *Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation* (FEDALA, 2012)

II.4.6. Applications :

Très récemment, plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement des colorants de textile par coagulation (Tan (2000) ; Georgiou (2003) ; Kim (2004) ; Yang (2005)), alors que d'autres ont couplé la coagulation avec les techniques d'oxydation et d'ozonation pour le traitement des rejets textile (Kang (2002) et Selcuk (2005)). Tulay (2002) a étudié le traitement des rejets textiles par coagulation, en utilisant les coagulants $Al_2(SO_4)_3$, $Fe(SO_4)_3$ et $FeCl_3$ avec et sans présence de chaux, un bon abattement de turbidité et de coloration ont été réalisés. Le sulfate d'alumine est le coagulant le plus largement utilisé (Edzwald (1993)) du fait de sa flexibilité avec différents types d'eau usée et de surface et son faible coût.

Golob (2005) a utilisé la coagulation floculation comme technique de traitement des eaux usées pour la décoloration des effluents de teinture résiduels contenant des colorants acides et réactifs. Il a été montré que la combinaison du sulfate d'aluminium et un flocculant organique cationique permet un traitement efficace pour les eaux usées de teinture résiduelle et assure une décoloration complète, le COT, DCO, AOX et la DBO sont réduits et la biodégradabilité augmente.

Sanghi (2006) a utilisé un coagulant naturel extrait à partir des plantes pour la décoloration d'une solution synthétique contenant des colorants de textile. La dose du coagulant, le pH et la structure chimique du colorant ont une influence importante sur la coagulation.

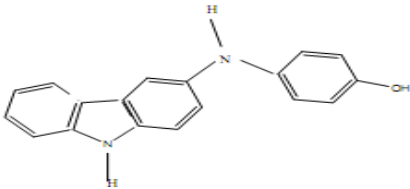
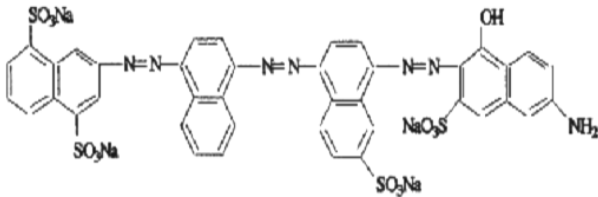
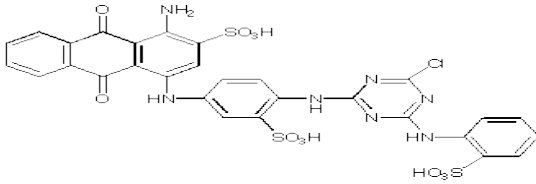
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Matériels :

III.1.1. Caractéristiques des colorants utilisés :

- Les colorants utilisés dans cette étude sont le **Bleu Hydron** , **Bleu Solophenyl** et le **Bleu Cibacron**. 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 caractéristiques chimiques de ces colorants sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques des colorants chimiques employés

Nom chimique	abréviation	structure	Classe chimique	λ max (nm)
Bleu Hydron	BH		Au soufre	620
Bleu Solophenyl GL (Direct Blue 71)	BS		Direct	600
Bleu Cibacron	BC	 Cibacron Blue 3G-A	Direct	600

III.1.2. Caractéristiques de coagulant utilisé :

Au cour de nos essais, nous avons utilisé comme réactif coagulant le sulfate d'aluminium en poudre 18 fois hydraté ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) d'une masse molaire 666 g mol^{-1} et d'une pureté entre 95-105% d'une marque PANREAC préparé par dissolution dans l'eau distillée. Une solution mère de 5g/l est préparée périodiquement.

III.1.3. Produits chimique utilisés :

- Les produits chimiques utilisés au cours cette étude (Tableau II.2) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau III.2 : *Produits chimiques utilisés dans cette étude.*

Produit	formule	Pureté
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98%
Acide Chlorhydrique	HCl	99%

III.1.4. Dispositif expérimental :

Les expériences sont réalisés dans un Jar tester de type Wise Stir composé de 06 béchers d'un litre mené chacun d'un bras équipé de pale capable de générer une vitesse de rotation maximale de 300 Tr/min et équipé d'une lampe à la base qui nous permet de visualiser les floccs formés.



Figure III.1 : *le dispositif expérimental le Jar test*

III.1.5. Mode opératoire:

Les expériences ont été effectuées en utilisant le dispositif décrit dans le paragraphe III.2 à

Température ambiante:

- Préparer les béchers de 1 litre (06 béchers) en y versant 1 litre de solution à traiter est préparée à partir d'une eau distillée et de colorant; les différentes concentrations sont obtenues par dilution.
- 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 sulfurique H₂SO₄ à 1 N.
- Placer les béchers sur la rampe de floculation à $\frac{3}{4}$ de la profondeur leurs profondeurs.
- Ajouter simultanément le coagulant Al₂(SO₄)₃ à différentes concentrations.
- l'ajout de coagulant est suivi d'un mélange rapide en bécher à environ 200 Tr/min pendant 30 secondes. Afin d'obtenir des flocs plus gros et plus facilement décantables le mélange est **suivi** d'une période de 40 à 60 minutes durant laquelle la vitesse de rotation des pales est de 40 à 150 Tr/min
- des prélèvements sont effectués :
- 30 secondes juste après l'ajout du coagulant (après la phase de la forte agitation) ensuite chaque une minute pendant un intervalle de 10 minutes puis chaque 5 minute pendant un intervalle de 60 minutes
- Filtrer les prélèvements récupérés à l'aide d'un papier filtre N° 5
- Analyser par spectrophotomètre la solution filtrée et Caractériser les flocs récupérés

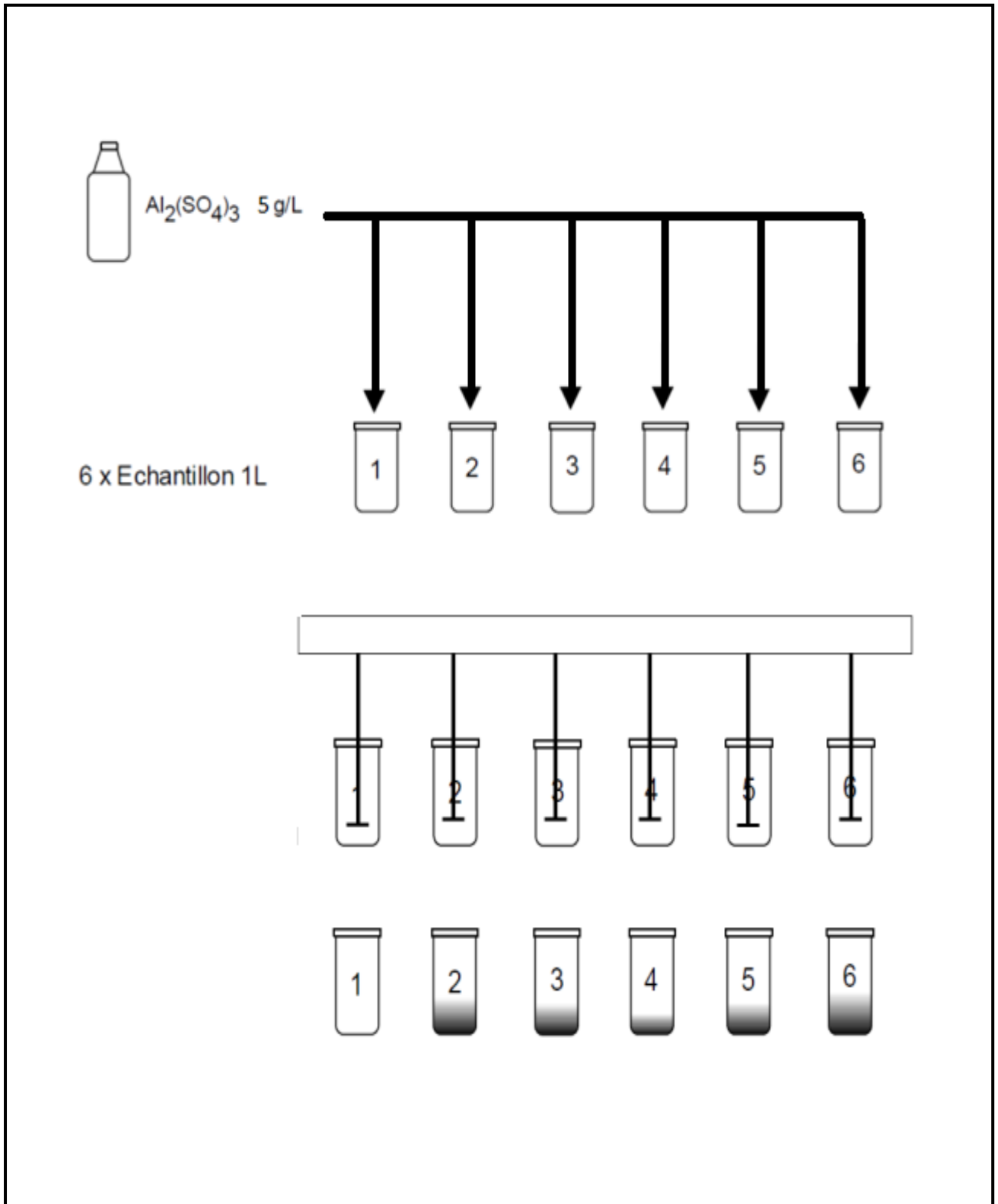


Figure III.2 : Le mode opératoire en Jar test

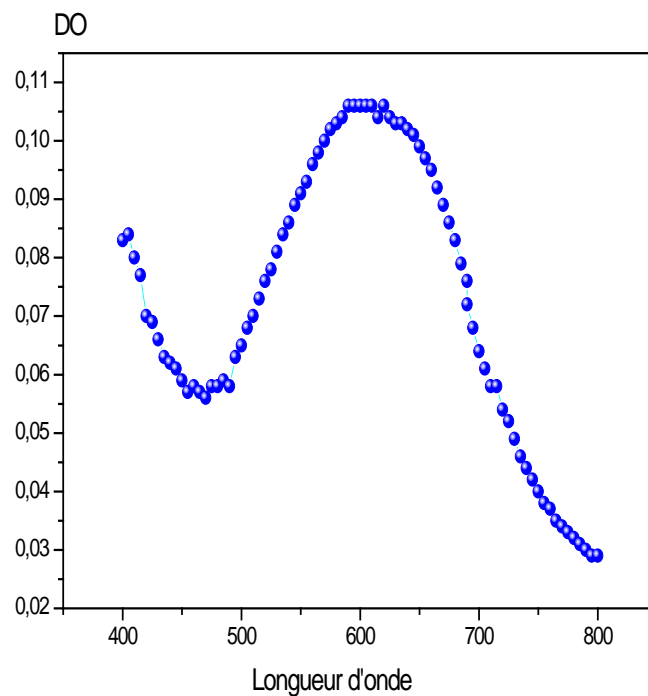
III.2. Méthodes :

III.2.1. Méthode d'analyse de colorant:

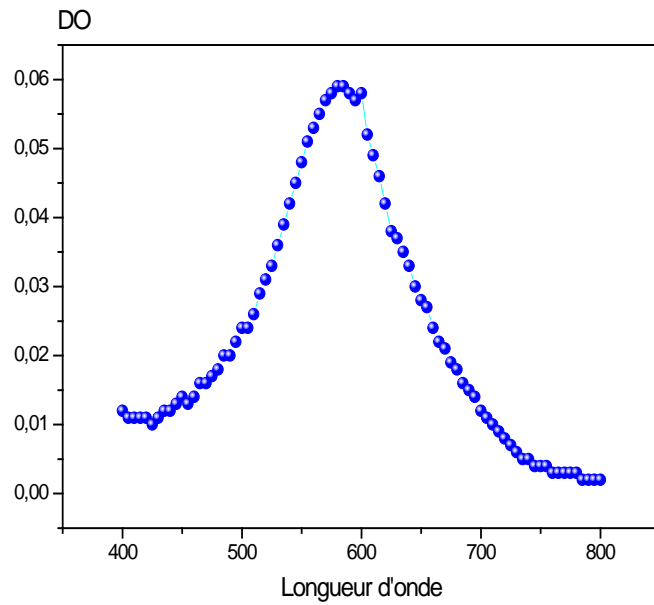
III.2.1.1. Spectrophotométrie :

Nous avons analysées nos échantillons par spectrophotométrie UV a une longueur d'onde déterminée au niveau de laboratoire par un spectrophotomètre UV de type SCHIMADZU; UV-VIS mini 1240 CE.

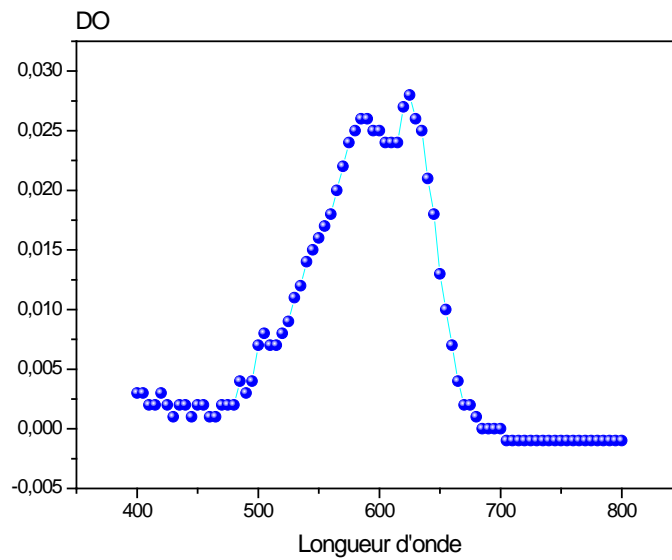
Le spectre a été obtenu par un balayage de la gamme de longueur d'onde allant de 190 à 800 nm, qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, ce qui a permis de déterminer la longueur d'onde optimale correspondant à leur absorbance maximale. Les spectres pour les concentrations initiales en chaque colorant de 50 mg. L⁻¹ ont été retenus et sont représentés sur la figure III.3



(a)



(b)



(c)

Figure III.3 : Les Spectres d'absorbance du :
 (a) Bleu Hydrone, (b) Solophényl et (c) Bleu Cibacron

A partir des différents spectres, nous avons enregistré les longueurs d'ondes optimales de 620 nm pour le Bleu Hydrone(BH) et 580 nm pour le Bleu Solophényl (BS) et le Bleu Cibacron.

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

III.2.1.2. Microscopie Electronique à Balayage

III.2.1.2.1. Principe :

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière.

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

III.2.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

III.2.1.3.1. Introduction :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

III.2.1.3.2. Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibrations et déformations angulaires des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse (R.Poilblanc, F.Crasnier, 2006)

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

VI.1. Mise en évidence des floccs formés :

Comme le montre la figure VI.1, l'ajout de sulfate d'aluminium comme coagulant associé aux étapes de coagulation, floculation et sédimentation produit des floccs susceptibles de contenir une partie du sulfate présent dans l'effluent traité en Laboratoire.

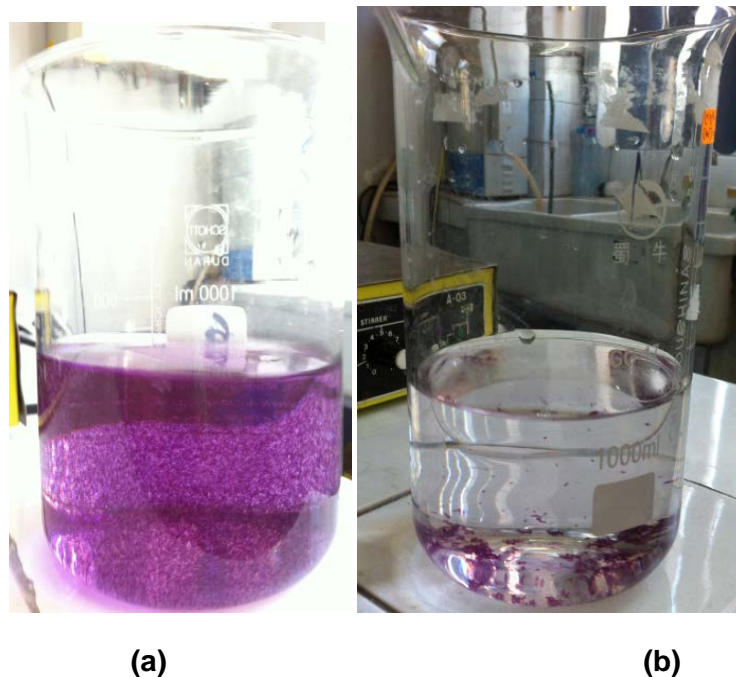


Figure VI.1 : La solution de colorant (a) avant traitement, (b) après traitement

VI.2. Optimisation des conditions opératoires :

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'étude des cinétiques de réaction coagulation floculation des colorants en fonction de la dose du coagulant et du temps de la concentration initiale constante a été réalisée.

VI.2.1. Influence de la concentration du coagulant :

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude de l'influence de la charge en coagulant sur les trois colorants étudiés. Pour ce faire nous avons établi une série d'essais, nous avons fait varier les concentrations en allant de 2.5 à 20 mg/l, ces teneurs sont celles qu'on retrouve dans la bibliographie. La teneur en colorant a été fixée à 5 mg /l. Le volume réactionnel est de 1000 ml. Le pH initial est de 7.5

Les résultats obtenus sont représentés sur Figure VI.2 respectivement le Bleu Cibachrome (BC), le Bleu Hydron (BH), le Bleu Sulphonyl (BS).

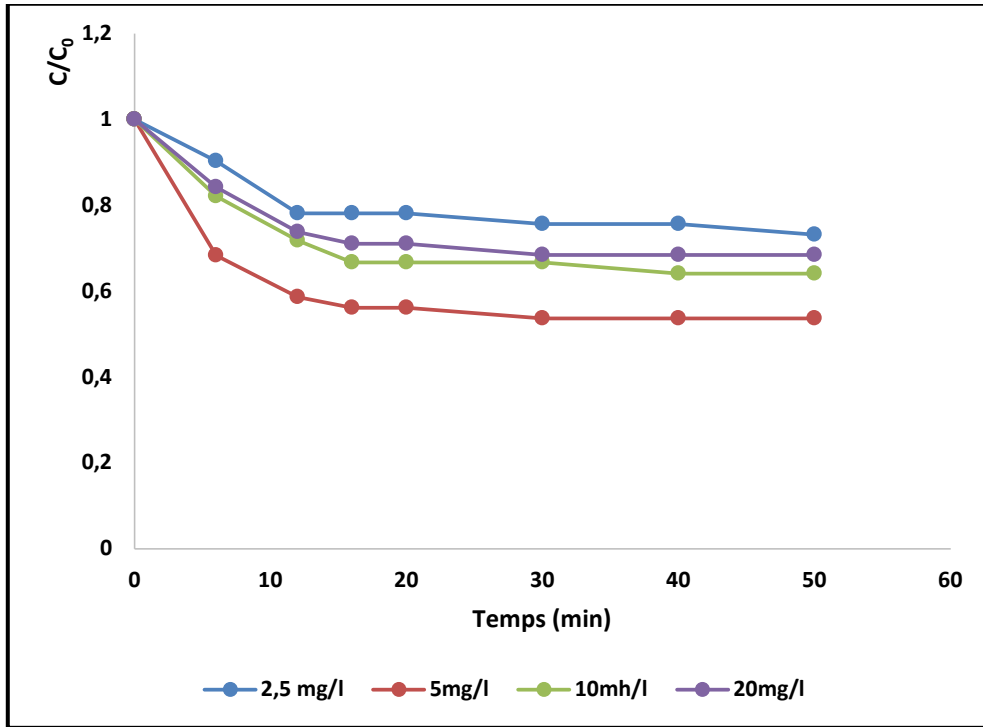
De chaque graphe précédent, nous avons extrait les données relatives à un temps de traitements de 30 minutes. Cette dernière durée est choisie de façon à respecter le temps de coagulation communément utilisé en industrie qui est de 20 à 30 minutes. Ces données nous les avons portés en fonction de la charge en coagulant utilisée (les graphes IV.1.b ; VI.2.b et VI.3.b). Ces types de graphes permettent une meilleure visualisation des optima.

On peut constater sur les graphes (IV.1 à I.3) qu'une décoloration partielle est obtenue pour les trois colorants étudiés cependant avec des performances très variables, Pour les colorants BC & BH, les meilleurs taux d'abattement se situent aux environs de 45 % , par contre pour le colorant BS, les meilleures performances sont autour de 77%.

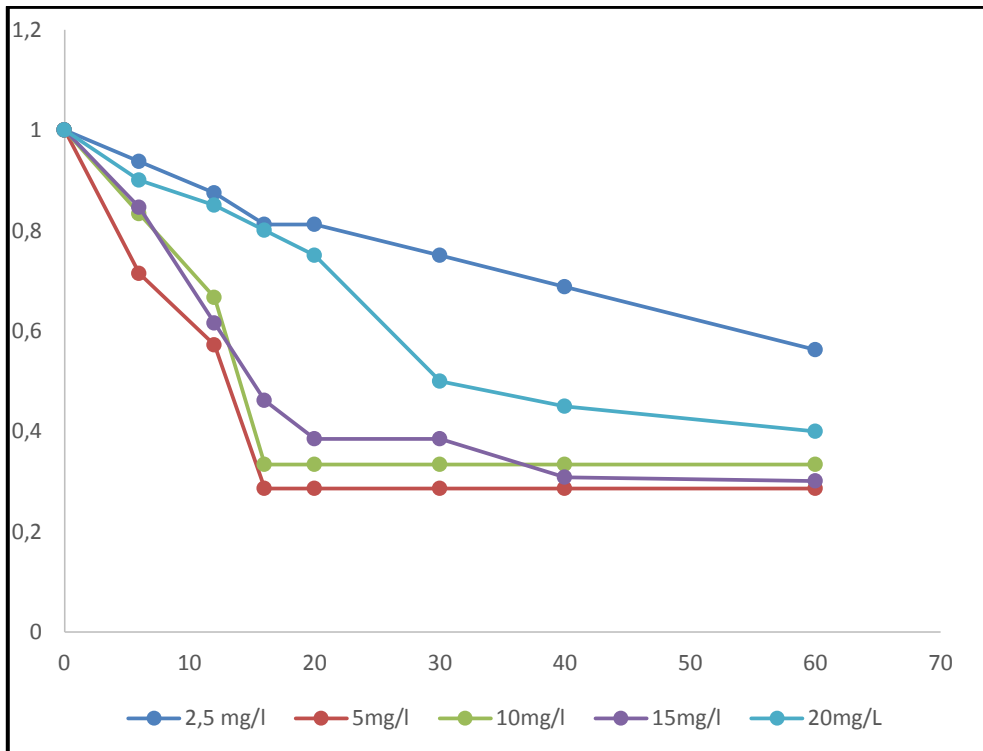
On rappelle que les solutions des cations métalliques des sels d'aluminium créent des liaisons avec six molécules d'eau environnante. La force de ces liaisons est telle qu'une des liaisons O-H d'une molécule d'eau s'en trouve fragilisée et l'ion H⁺ est relargué dans la solution. Il se crée alors un groupement hydroxyde qui réduit la charge du cation métallique. Ce procédé de dissociation des molécules d'eau est connu sous le nom d'hydrolyse. Il est important de mentionner que l'apparition de H⁺ provoque obligatoirement une baisse de pH (4.5 dans notre cas) et une consommation d'alcalinité.

La vitesse de la réaction d'hydrolyse, tout comme la nature des espèces formées, dépend étroitement de la concentration des sels d'aluminium en solution et du pH du milieu. Les produits d'hydrolyse regroupent des monomères cationiques, des polymères cationiques complexes, des microcristaux et un précipité d'hydroxyde de l'ion métallique.

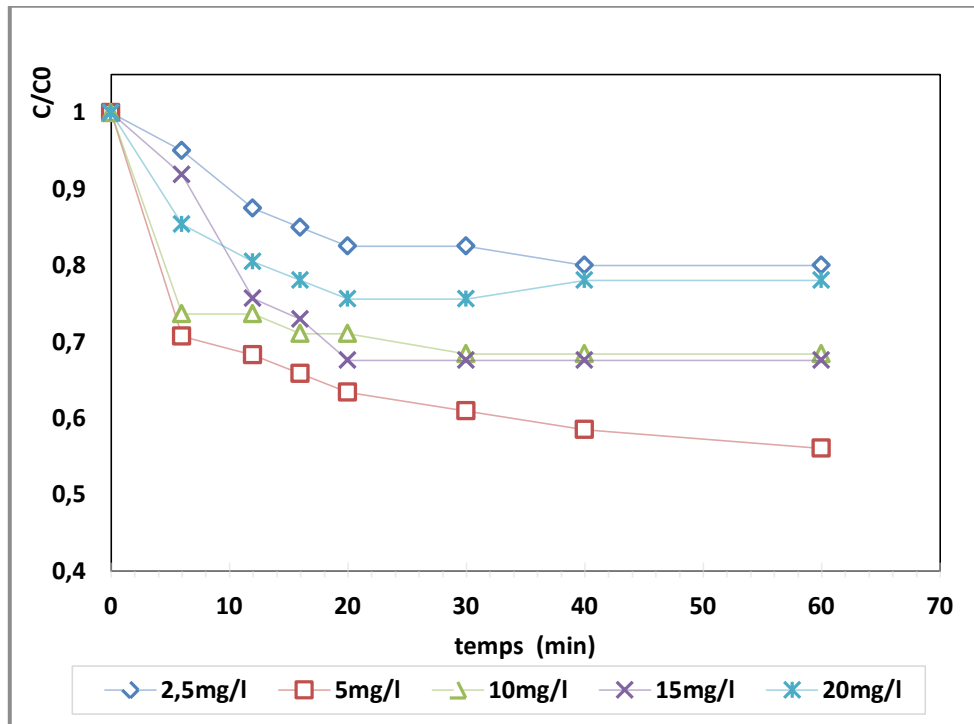
Aux faibles concentrations et dans des conditions de pH favorables, la coagulation par les sels d'aluminium se fait par neutralisation des charges de surface des particules en suspension. Les monomères cationiques solubles issus de l'hydrolyse s'adsorbent à la surface des particules (minérales et organiques) de signe contraire et provoquent une neutralisation de leurs charges de surface. L'adsorption de ces produits d'hydrolyse est plus forte que celle de l'ion métallique (Al^{3+}). Dans de telles conditions, on retrouve dans la suspension des monomères cationiques solubles et des hydroxydes cationiques précipités qui participent activement à la phase de coagulation floculation. Ces deux espèces participent donc à la neutralisation des charges de surfaces des particules en suspension suivant un modèle appelé « Precipitation Charge Neutralization ». Ce mode de coagulation est caractérisé par l'existence d'un dosage optimum de coagulant appelé concentration critique de coagulation (CCC) et que nous allons déterminer dans le cadre de cette étude. L'ajout d'excès de coagulant conduit à une inversion des charges de surfaces des particules qui deviennent positives et se rentabilisent.



(a)



(b)



(c)

Figure VI.2 : Variation de la concentration du coagulant en fonction du temps
(a) BH, (b) BS, (c) BC

➤ **Discussion :**

Sur les graphes IV.4 à IV.6 où sont portées les teneurs résiduelles (exprimées et rapportés aux concentrations initiales C/C_0) en fonction de la charge en coagulant et ce pour une durée de traitement de 30 minutes, on retrouve les profils habituels en coagulation (floculation. En effet, on peut voir sur les premières parties des courbes ($< 5 \text{ mg/l}$), une amélioration de la coagulation correspondant à l'ajout des charges positives graduelles conduisant à la neutralisation des charges des particules (colorants). Pour le cas du colorant BC, la teneur est de 5 mg/l en coagulant représente la dose optimale et c'est celle qui correspondrait à la neutralisation des charges des particules ou leur pZ doivent être nulle.

Les floes formés durant cette phase sont de volume réduit mais par contre très compacts. Au-delà de la dose optimale, on constate une restabilisation des particules peu prononcées ou prononcées conduisant à une efficacité moindre. Durant cette étape, les floes formés sont de volumes plus grands mais peu compacts, le phénomène de sweepflow est constaté.

On peut toutefois expliquer la restabilisation des particules colloïdales (dans notre cas, les colorants) par l'hypothèse émise par Desjardins (1989) qui suppose que les charges issues du surplus du coagulant sont adsorbées à la surface des particules. Les particules ainsi rentabilisées possèdent alors une charge inversée ce qui est contraire au but recherché.

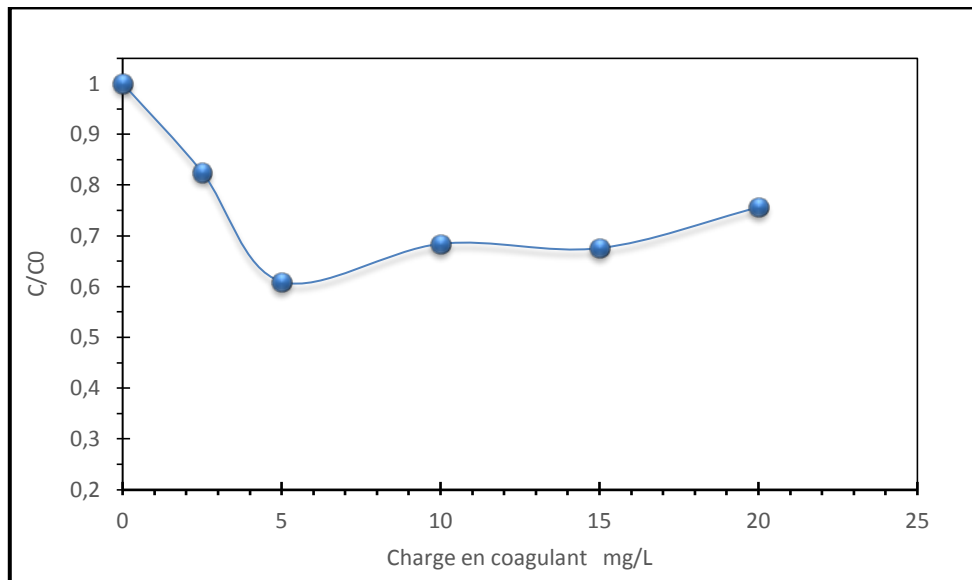


Figure VI.3 : Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 30 minutes (Cas du colorant BC)

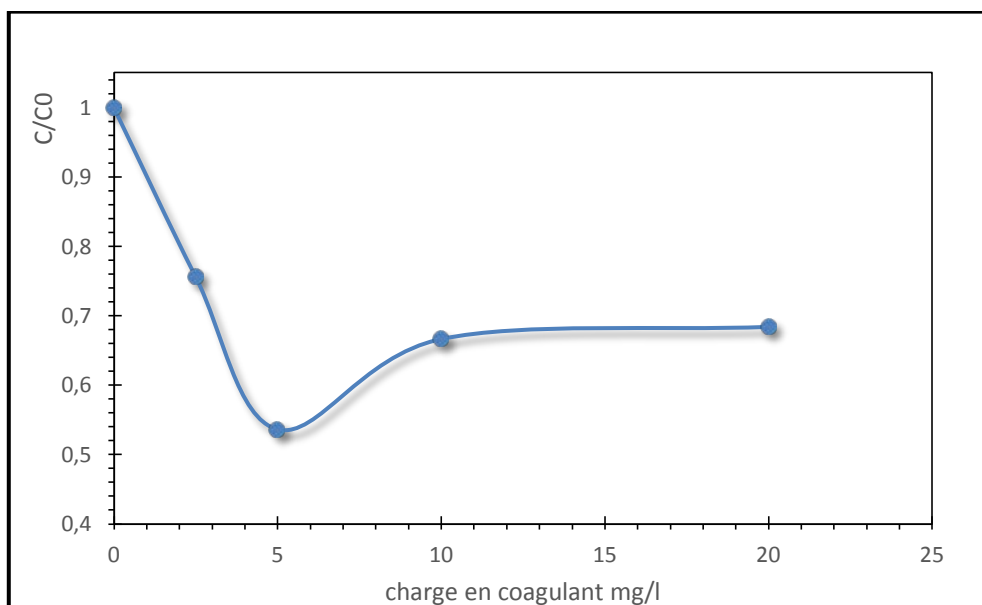


Figure IV4: Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 30 minutes (Cas du colorant BH)

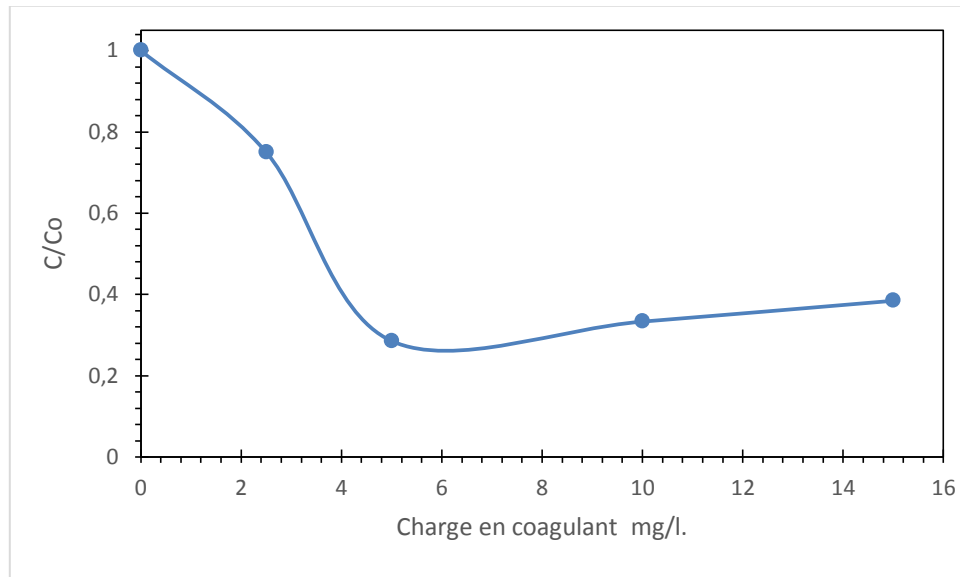


Figure IV.5 : Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 30 minutes (Cas du colorant BH)

VI.2.2. Influence de la vitesse d'agitation :

En second lieu, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation et du temps d'agitation, et ce pour les trois colorants étudiés. Pour ce faire nous avons établi trois séries d'essais, nous avons fait varier la vitesse d'agitation des pales du jar test de 20 à 160 rpm, ces vitesses sont celles qu'on retrouve dans la bibliographie. La teneur en colorant a été fixée à 150 mg/l. Le volume réactionnel est de 1000 ml. Le pH initial est de 7.5

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures VI.6 a/b/c respectivement pour le Bleu Cibachrome (BC), le Bleu Hydrone (BH), le Bleu Sulphonyl (BS). De même, nous avons extraits les données relatives à un temps de traitement de 30 minutes que nous avons portés sur les graphes VI.8 a :b :c ; ces derniers graphes nous permettent une meilleure lecture des optima.

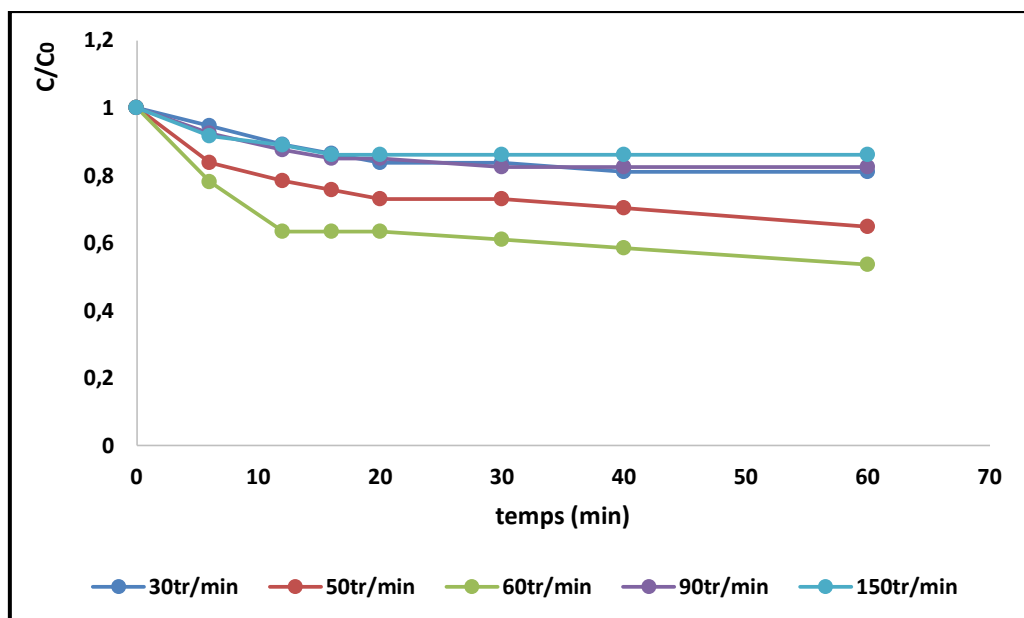
Les résultats obtenus nous montrent que tout d'abord un temps de traitement supérieur à 30 minutes n'est pas nécessaire (cas du colorant CB) ou un temps supplémentaire n'apportera que des gains non significatifs (cas des colorants BH et BS) et ce pour les vitesses de rotation utilisées

Les meilleurs rendements de décoloration sont obtenus à une vitesse 50tr/min (cas du colorant BC) et 60tr/min pour les colorants BH et BS. Ces vitesses assez réduites nous permettraient un gain d'énergie dissipée d'une manière mécanique et donc le gradient de vitesse imposé lors de la phase orthocinétique a une influence sur les performances du procédé.

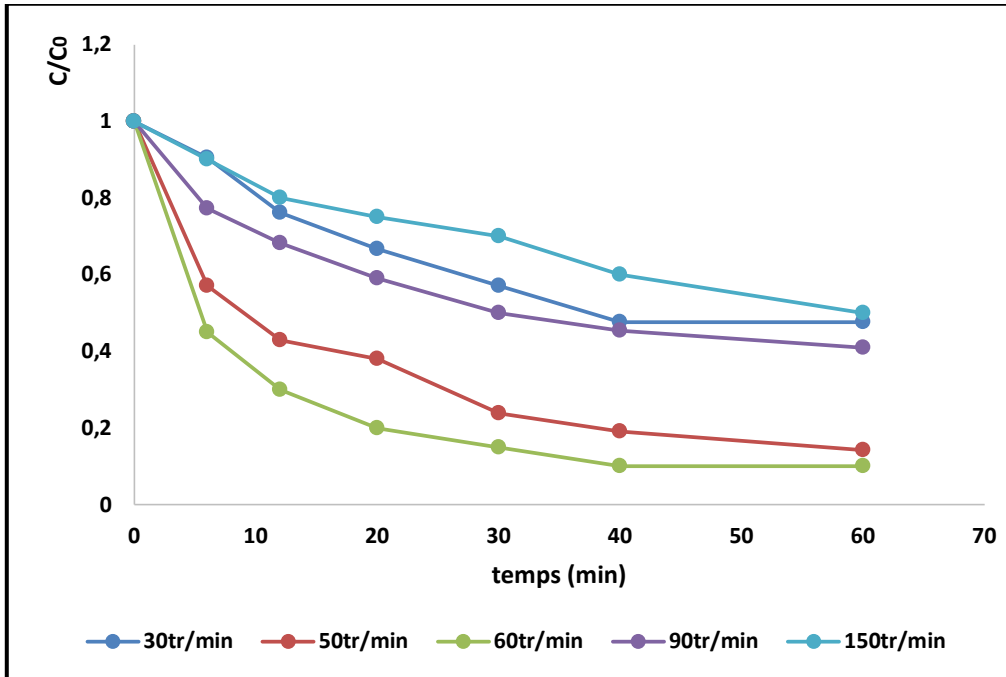
Il est à noter que les auteurs négligent souvent l'optimisation de cette étape en mettant l'hypothèse qu'elle aurait peu d'influence sur l'élimination de la matière organique. C'est ce qui expliquerait le peu d'intérêt accordé par les chercheurs à l'optimisation des paramètres d'agitation lente.

Semmens et Field (1980) aboutissent à la conclusion assez vague qu'aucune amélioration n'est observée lors de l'élimination de composés organiques dissous par floculation au sulfate ferrique, au-delà d'un temps d'agitation de 10 heures.

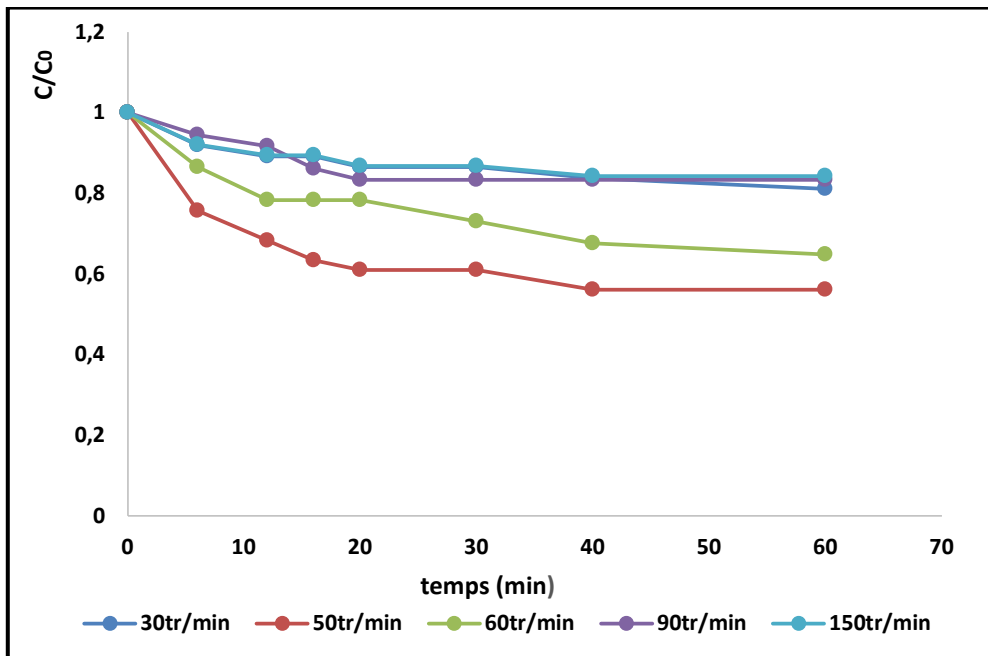
Lefebvre et Legube (1990) concluent, par ailleurs, assez hâtivement, en testant des temps de 10 à 30 minutes et une vitesse de 30 tr/min., que l'étape d'agitation lente n'influe pas sur la floculation des colorants.



(a)

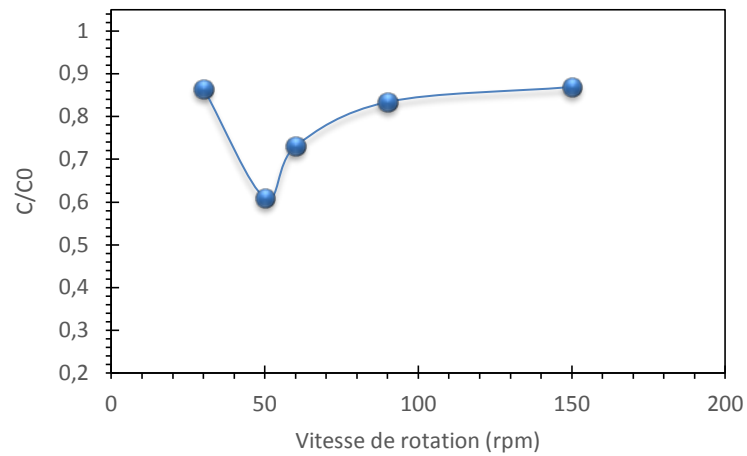


(b)

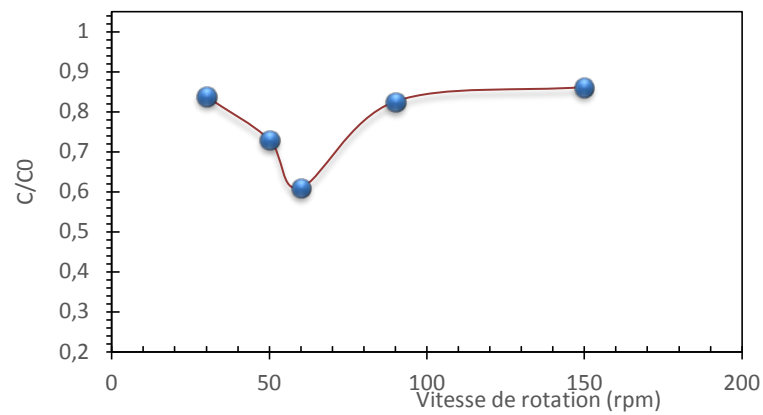


(c)

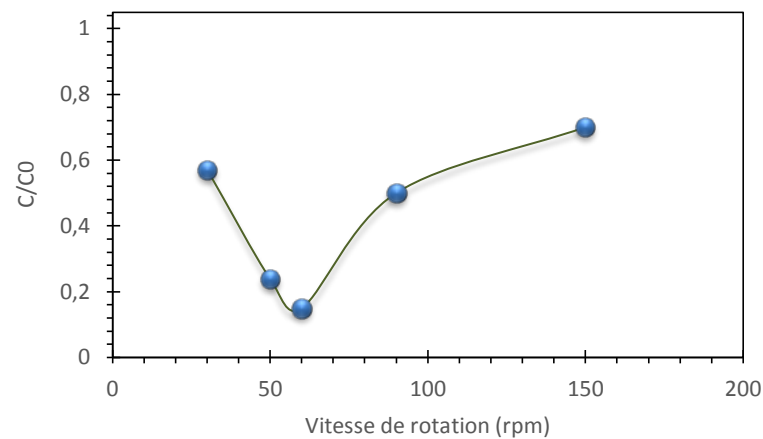
Figure VI.6: L'influence de la vitesse et du temps d'agitation (a) BH, (b) BS, (c) BC



(a)



(b)



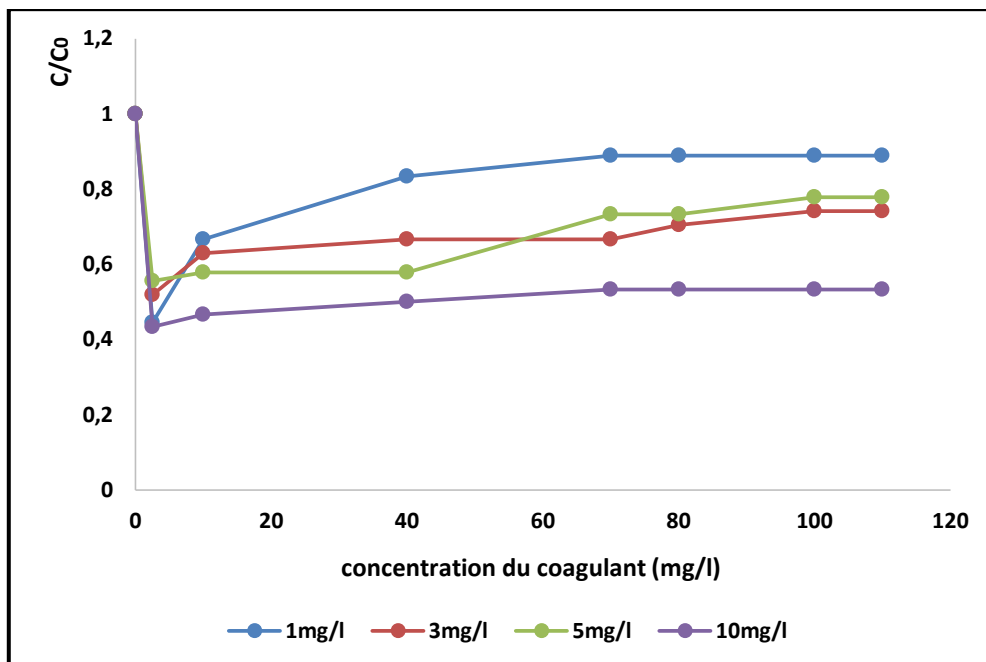
(c)

Figure : IV.7 Influence de la vitesse d'agitation sur les taux concentrations résiduelles (exprimées en C/co) dans les cas de coagulation floculation des solutions colorées BC (a) ; BH (b) ; c(BS)

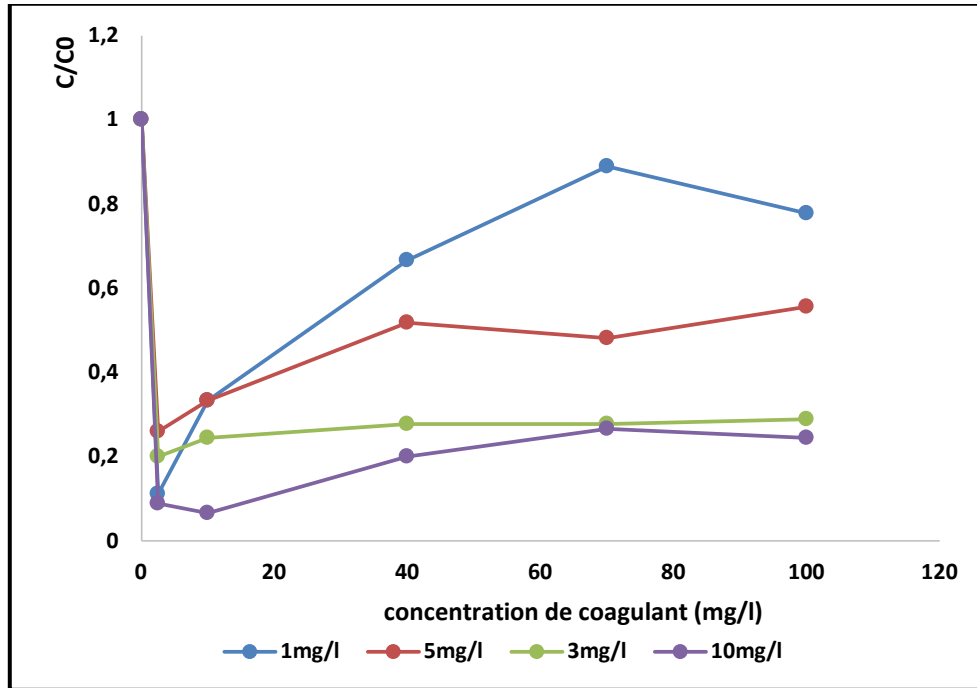
➤ **Discussion :**

L'agrégation des particules déstabilisées par neutralisation de charge est un procédé lent, notamment pour des suspensions de faible concentration. En effet, bien que ce mécanisme augmente l'efficacité des collisions, il n'est d'aucune influence sur leur fréquence donc sur la vitesse d'agrégation. Sur le plan pratique, les enjeux de ce mode de coagulation reposent sur le choix des barèmes d'agitation lors de la déstabilisation et le degré d'agrégation des particules en suspension, du temps de décantation pour une élimination suffisante des particules déstabilisées, et du choix des paramètres et des équipements pour mesurer et contrôler la coagulation

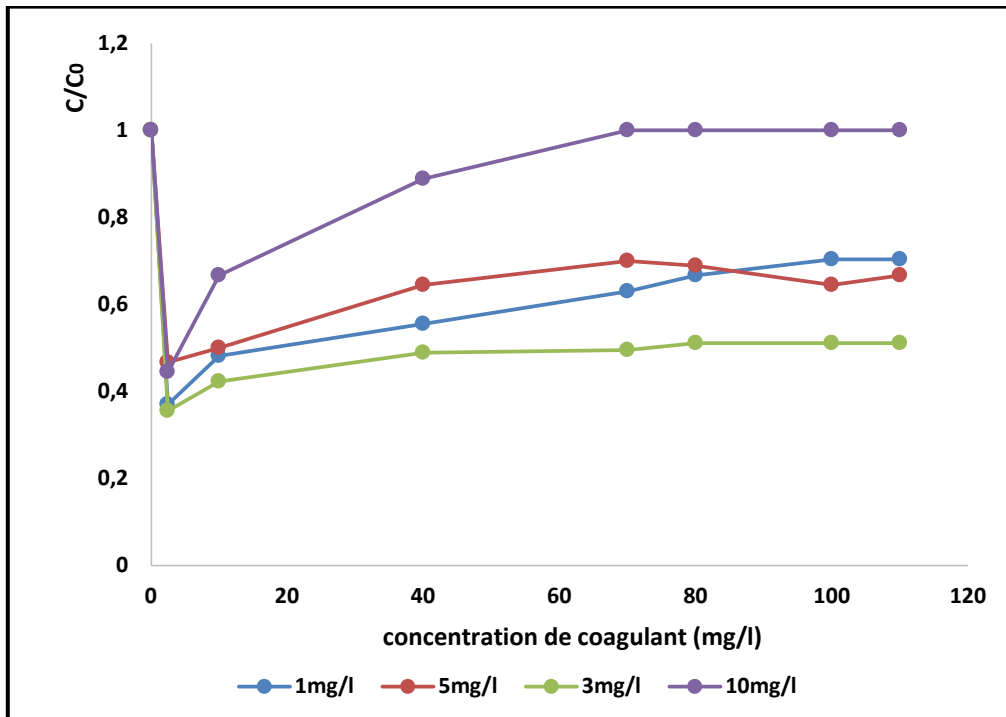
VI.2.3. Etude de l'influence de la dose du coagulant et du colorant dans la variation simultanée de la charge en colorant et en coagulant :



(a)



(b)



(c)

Figure VI.8 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination de différentes concentrations des colorants (a) BH, (b) BS, (c) BC

➤ **Discussion :**

Il en ressort que, quel que soit la concentration initiale des composés simples et la dose de coagulant, l'élimination de ces composés reste faible et les rendements d'élimination varient entre 44 et 50% pour le BH et 60 à 65% pour le BC et 75 à 80% pour le BS. Ce dernier semble légèrement mieux éliminé que les deux autres colorants mais d'une façon générale les rendements d'élimination semblent peu influencés par le taux de coagulant introduit.

Les résultats obtenus ne permettent pas, par ailleurs, de mettre en évidence une stœchiométrie entre la dose de coagulant et la concentration initiale de colorant. Contrairement aux composés simples, les rendements sont élevés et peuvent dépasser 80% pour les fortes concentrations en colorants.

Nous pouvons également constater que, pour toutes les teneurs en colorants testées, il existe toujours une dose optimale de sulfate d'aluminium à partir de laquelle l'élimination se stabilise.

Notons également que le suivi du pH des solutions floculées a montré une diminution progressive au fur et à mesure de l'accroissement de la dose de coagulant introduit (pH variant globalement de 6,0 à 4,0). Ce qui était prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium.

La coagulation par neutralisation de charge est donc un procédé lent et délicat à mettre en œuvre qui nécessite des moyens de contrôles onéreux pour des applications de traitement des eaux à l'exemple du zétamètre. Dans la pratique, les opérateurs contournent ces inconvénients en utilisant des quantités de sels d'aluminium très élevées, au-delà de la solubilité des hydroxydes amorphes.

Il s'en suit une précipitation intense d'hydroxydes donc une augmentation de la concentration de la suspension et par conséquent de la vitesse d'agrégation. Ce procédé, par lequel les particules de la suspension (dans notre cas le colorant) s'adsorbent aux particules d'hydroxydes précipitées, s'appelle « coagulation par

entraînement ». Elle produit des floccs plus gros et plus denses que ceux obtenus par neutralisation de charge. Le principal avantage de ce type de coagulation est son indépendance par rapport à la nature des particules en suspension. Dans ce mode de coagulation, le dosage optimal correspond à la concentration en coagulant qui donne la plus rapide précipitation d'hydroxyde.

VI.2.4. Influence du pH de la solution :

Le quatrième paramètre étudié est le pH. Le taux de dégradation est en fonction du pH. Les résultats de ces tests (graphe montrent qu'un meilleur rendement de la coagulation floculation est obtenu en milieu basique de la solution avant l'ajout de coagulant, et on remarque qu'après l'ajout le pH de la solution est acide, car le pH du coagulant est acide avec une dose de coagulant de 5ppm. Les résultats sont représentés par Figure VI.5, en notant que les pH après l'ajout du coagulant sont respectivement égale à : 2, 2.5, 2.75, 3, 3.5, 4.5

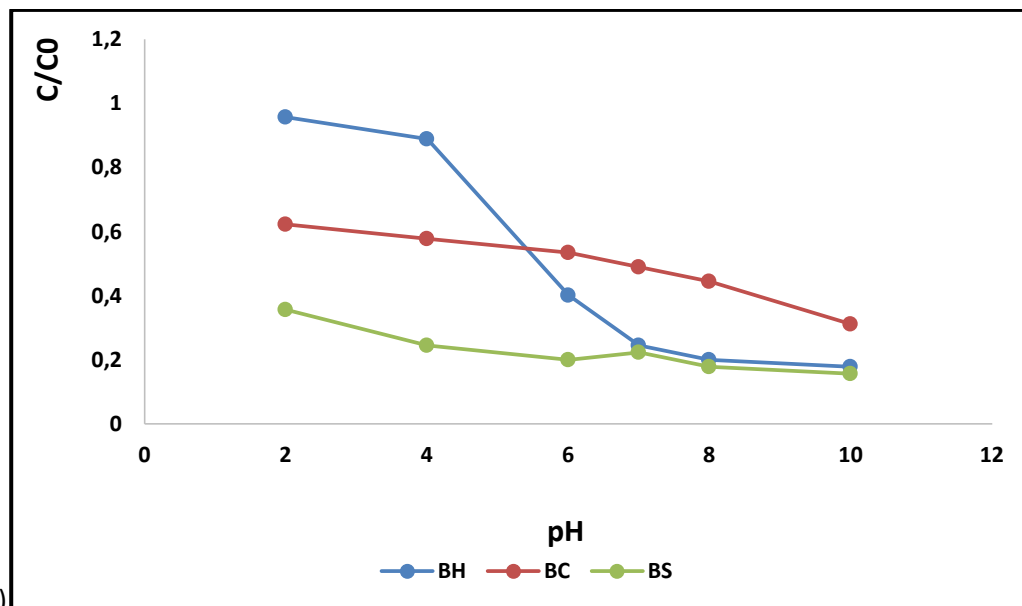


Figure VI.9: Le taux d'élimination des colorants en fonction de pH du milieu

➤ **Discussion :**

L'interprétation de l'effet du pH semble être délicate en raison de la complexité du mécanisme réactionnel de la coagulation-floculation qui dépend à la fois de pH et la dose et vitesse et éventuellement du caractère acido-basique du colorant suivant le pH du milieu (Capon, *et all* 1999)

Vu qu'on a utilisé un coagulant à pH acide (pH=2), le milieu réactionnel se trouve toujours acide, on déduit que les résultats sont obtenues en pH acide et on peut expliquer cela par le fait, qu'en milieu acide la solution devient chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption des colorants sur le coagulant.

Notons que le pH peut lui-même être influencé par la température du milieu, ce qui aura un impact sur la solubilité des formes de l'aluminium et la dissociation des colorants.

VI.3. Caractérisation des floes formés :

VI.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage :

Nous avons caractérisé les floes avant et après traitement par microscopie électronique à balayage afin d'obtenir le maximum d'information sur l'état de la surface et sur l'homogénéité des floes formés .Les figures **VI.5 -VI.7** représentent les différentes morphologies en surfaces des floes avant et après traitement

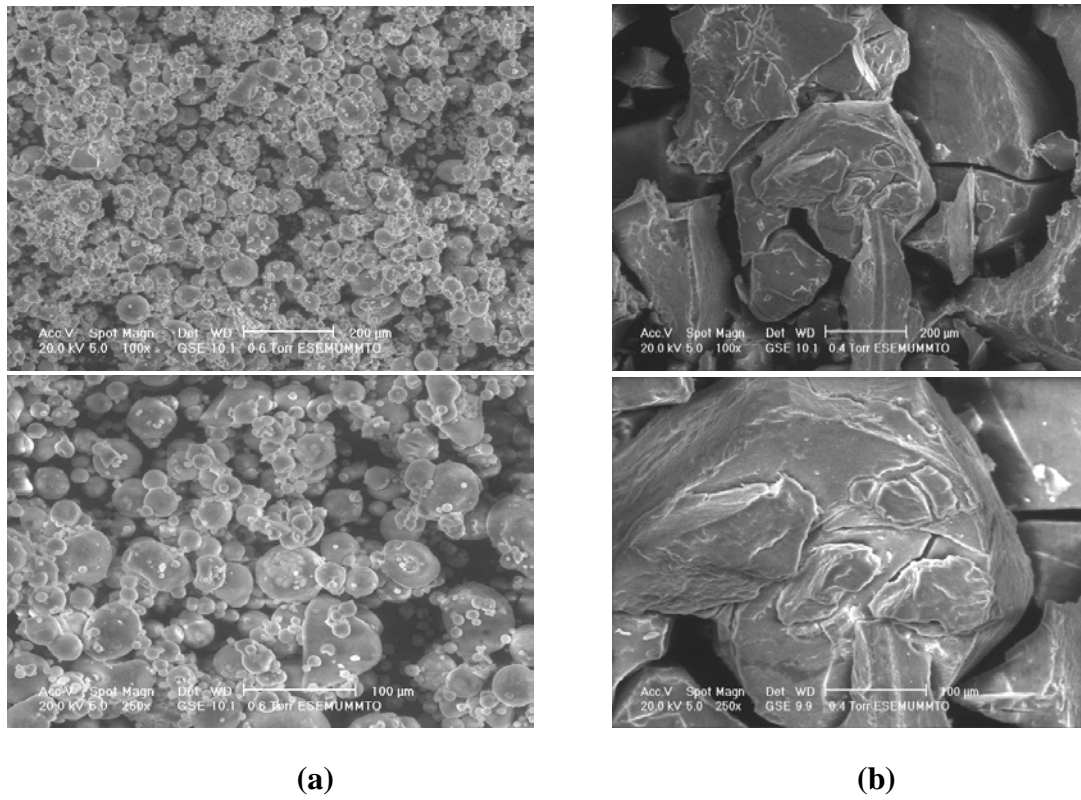


Figure VI.10 : Morphologie des flocs du colorant BH (a) avant traitement, (b) après traitement

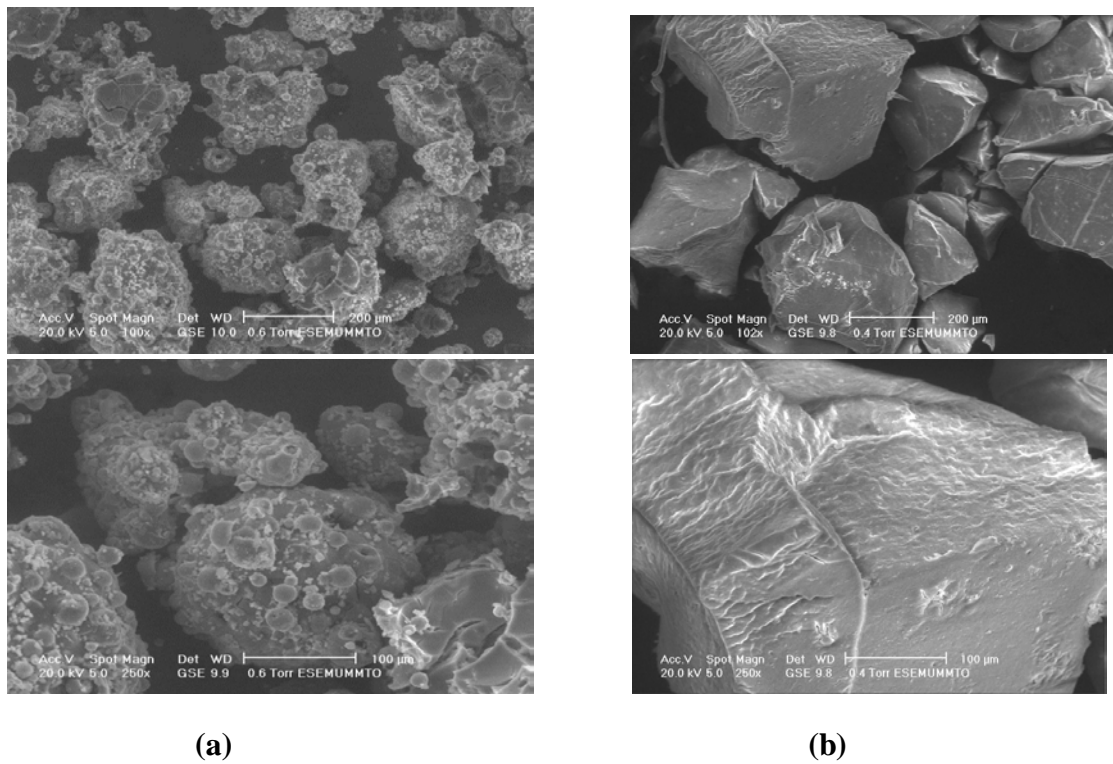


Figure VI.11 : Morphologie des flocs du colorant BC (a) avant traitement, (b) après traitement

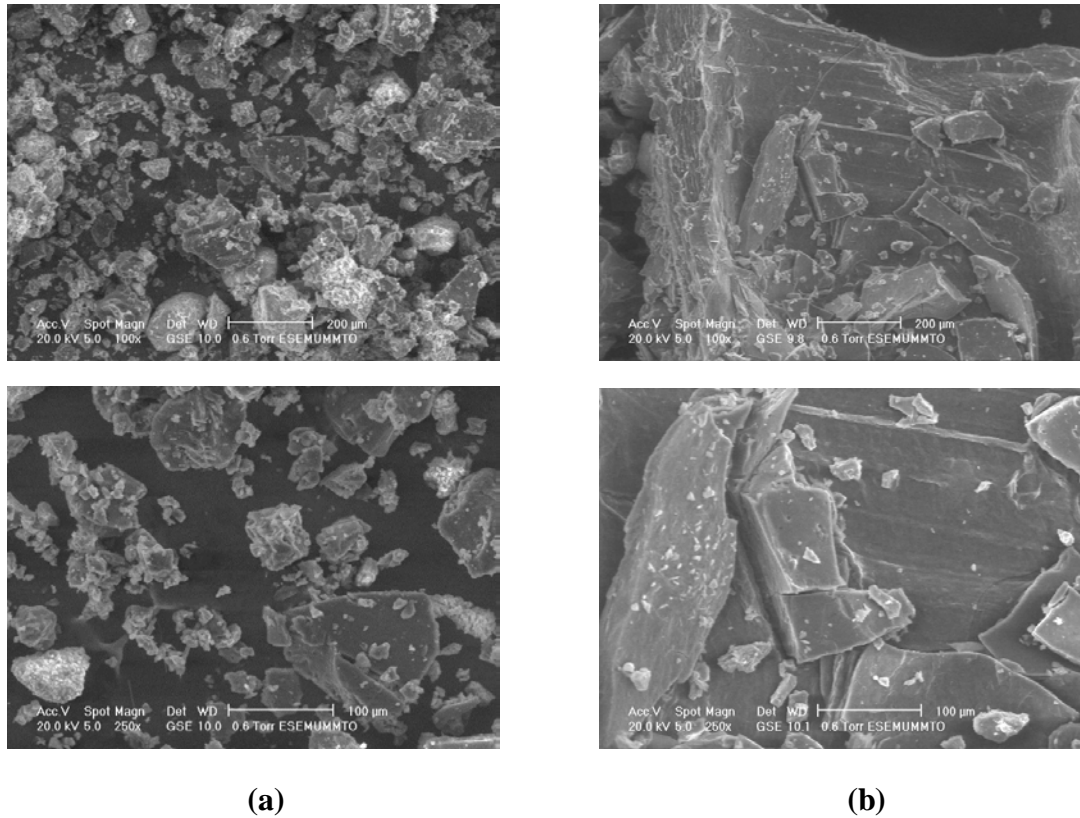


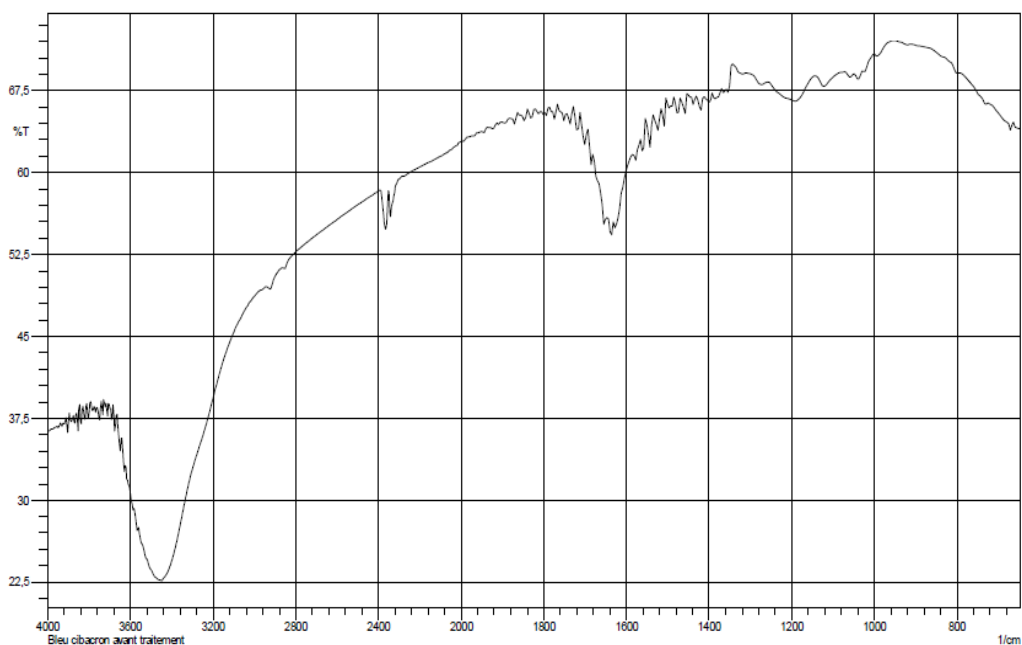
Figure VI.12 : *Morphologie des floes du colorant BS(a)avant traitement, (b) après traitement*

➤ **Discussion :**

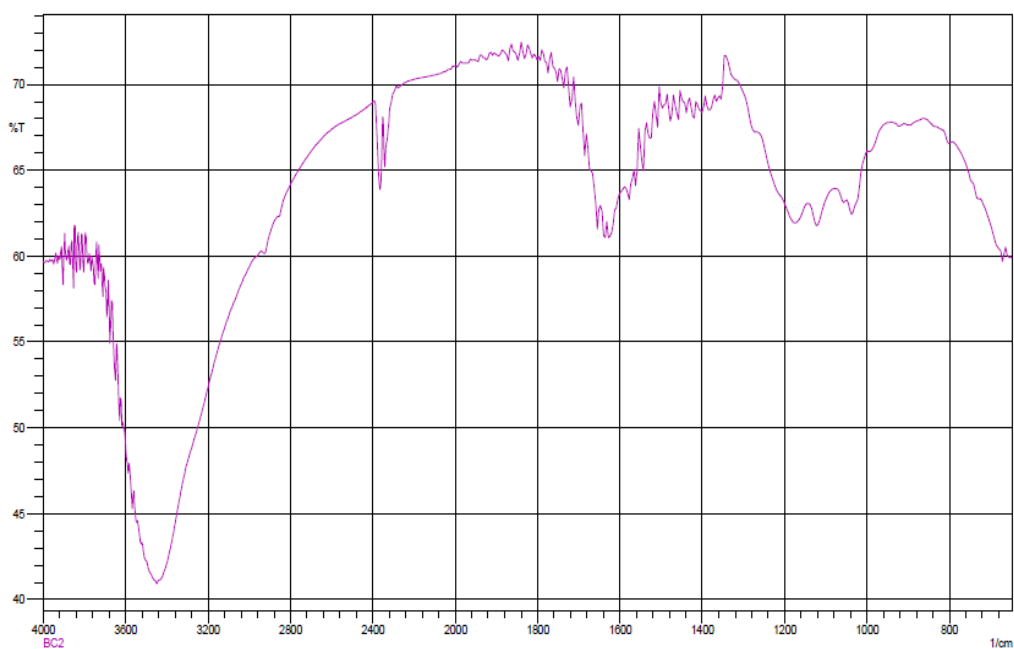
Les images prises avant traitement montrent des cristaux dispersés de colorant par contre les images prises après traitement montrent la formation des floes homogènes ce qui explique l'interaction forte entre les molécules du coagulant et le colorant cela peut confirmer que le piégeage du polluant (colorant) par le coagulant est irréversible ce qui donne une meilleure élimination du polluant.

VI.3.1. Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier:

La caractérisation et l'étude qualitative des floes formés ont été effectuées par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier, les figures (IV.8 – IV.10) représentent les spectres FTIR des avant et après traitement.

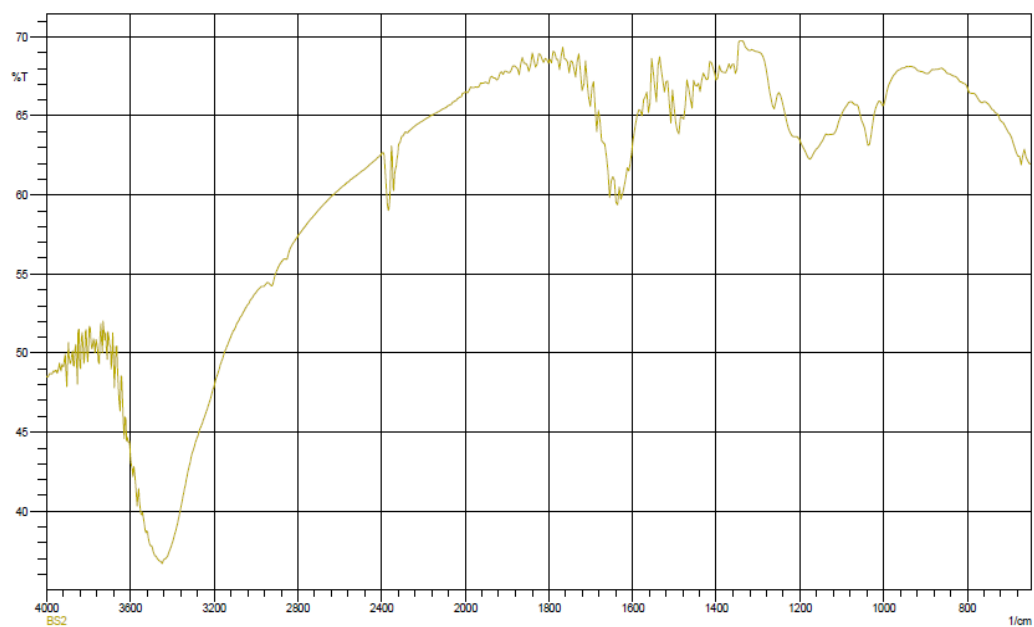


(a)

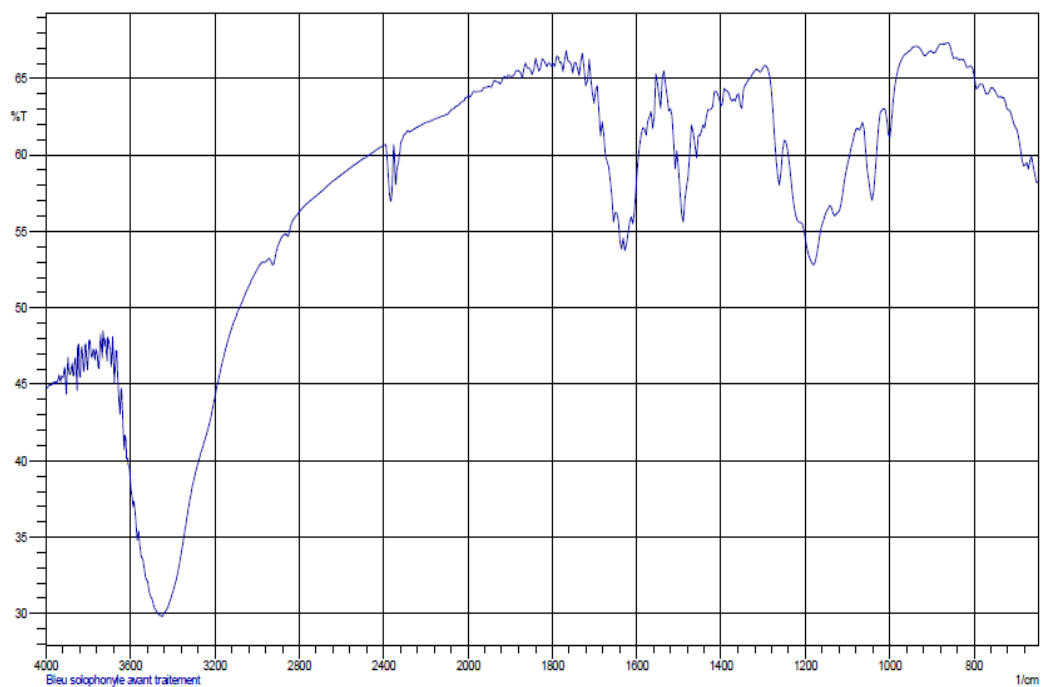


(b)

Figure VI.13: Spectre FTIR du Bleu cibacron (a) avant et (b) après traitement

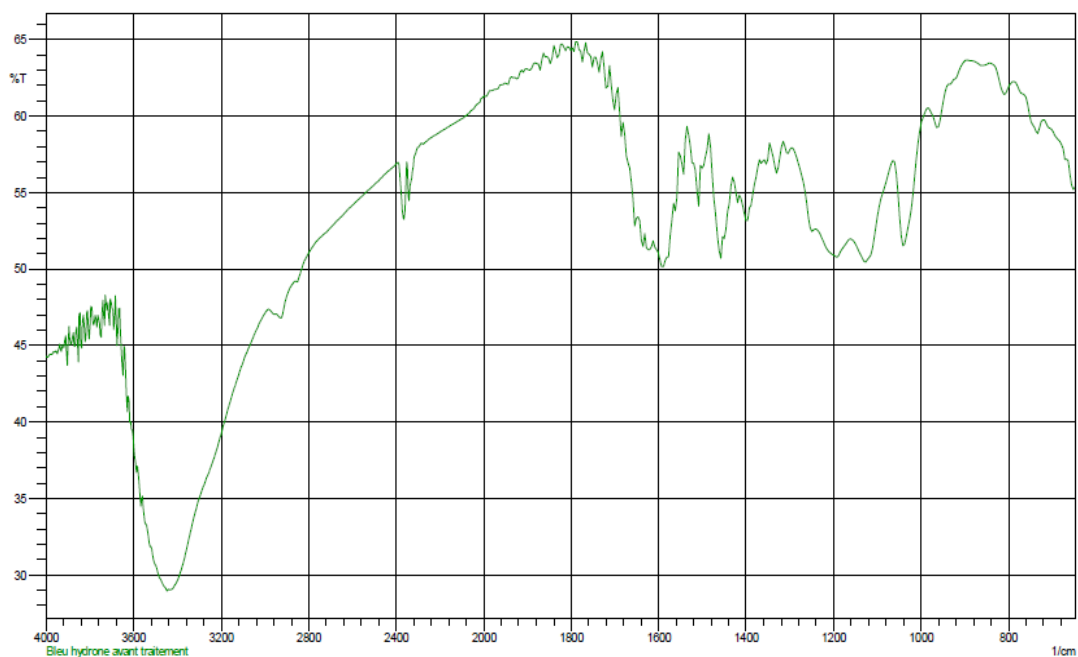


(a)

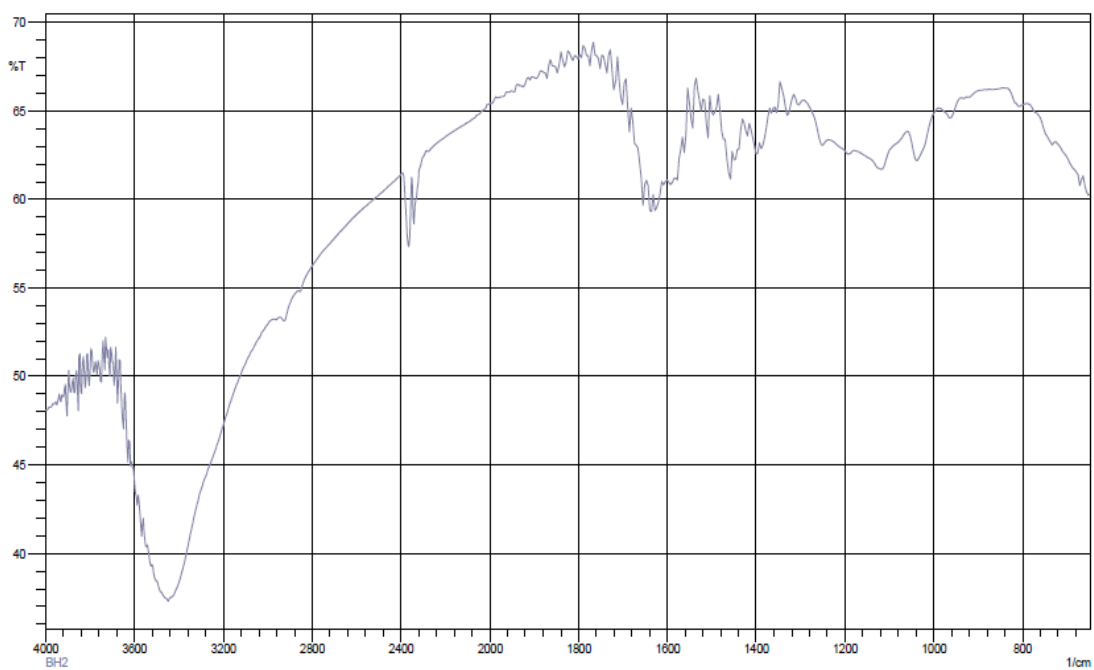


(b)

Figure VI.14 : Spectre FTIR du Bleu solophonyl (a) avant et (b) après traitement



(a)



(b)

Figure VI.13: Spectre FTIR du Bleu hydrone (a) avant et (b) après traitement

➤ **Discussion :**

Nous remarquons la présence de tous les groupements fonctionnels des colorants dans les spectres avant traitement et l'apparition de nouvelles zones dans les spectres après traitement qui correspond aux groupements fonctionnels du coagulant. Ce résultat confirme que les floes formés englobent le colorant et le plastifiant.

VI.4. Comparaison entre les trois colorants :

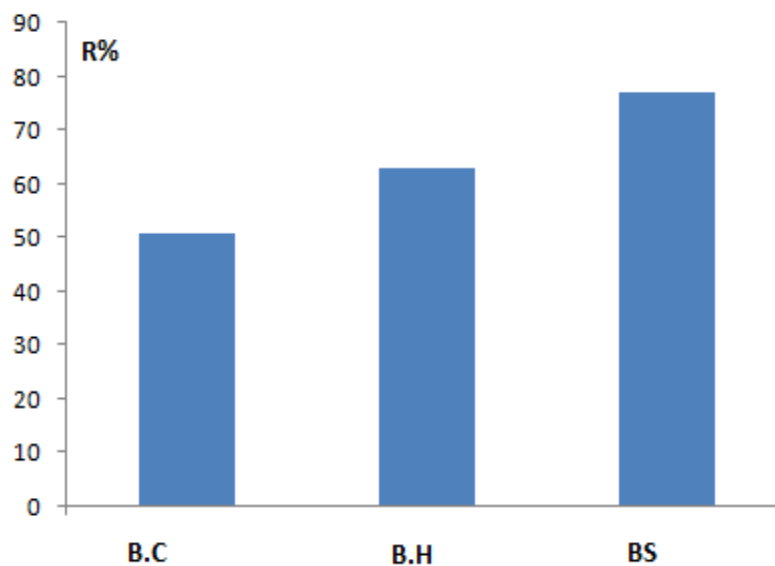


Figure VI.15 : *Histogramme représente une comparaison de rendement des trois colorants*

En optimisant les conditions (dose de coagulant, pH, vitesse d'agitation, concentration initial de colorant) pour les trois colorants on a pu remarquer que le BS est le colorant qui a un taux d'abattement important avec 77% par rapport au BH qui vient à 64% et le BC à 52% comme nous montre la figure IV.11.

La différence dans les taux d'élimination obtenus entre les trois colorants est particulièrement due à la différence de leur caractère de solubilité dans le milieu aqueux et leurs structures chimiques. En effet, le BS est peu soluble dans l'eau, donc plus facilement éliminable que le BC qui est très soluble. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le BS due à l'affinité accrue envers le coagulant utilisé.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail est le traitement des eaux polluées par les colorants textiles par le procédé de floculation-coagulation en utilisant le sulfate d'aluminium comme agent coagulant. Cette technique est basée sur la neutralisation des charges négatives des matières en suspension.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des molécules étudiées et du procédé floculation-coagulation. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant une optimisation des conditions opératoires telles que (la concentration initiale des colorants, le pH initiale, la concentration initiale du coagulant ainsi que la vitesse d'agitation) et une comparaison entre les taux de dégradation des trois colorants à savoir BH BS BC.

Après optimisation de ces paramètres, nous avons obtenue les résultats suivant :

- Des taux d'élimination relativement élevés à savoir, plus de 77% dans le cas du Bleu Solophonyl, 64% pour le Bleu Hydrone, et 54% dans le cas du Bleu Cibacron en un temps réactionnel court (20 minute).
- Pour toutes les teneurs en colorants testées, il existe toujours une dose optimale de sulfate d'aluminium à partir de laquelle l'élimination se stabilise.
- les rendements sont élevés et peuvent dépasser 80% pour les fortes concentrations en colorants et faible concentration en coagulant.
- le suivi du pH des solutions floculées a montré une diminution progressive au fur et à mesure de l'accroissement de la dose de coagulant introduit (pH variant globalement de 6,0 à 4,0). Ce qui était prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium.
- Les vitesses optimales varient entre 50 tr/min et 60tr/min pour les trois colorants et l'augmentation de la vitesse d'agitation au delà de 60 tr/min n'est pas favorable pour la floculation-coagulation car il ya possibilité de la reproduction du phénomène inverse.

Les floes formés ont été caractérisées par différentes techniques telles que : l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

- La caractérisation des floes formés par l'infra rouge à transformée de Fourier a montré que tous les pics caractéristiques des différentes fonctions relatives aux colorants et coagulant sont présents dans les spectres FTIR.
- L'analyse des floes par microscopie électronique à balayage a révélé que tous les floes formés sont homogènes.

References

- **Alinsafi A., M. Khemis, M.N. Pons J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine,** Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing* 44 (2005) page 461–470
- **Azbar N., Yonar T., Kestioglu K.** Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55 (1) (2004) page 35-43
- **Bali U., Catalkaya E., Sengul F.,** Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study, *J. Hazard. Mater. B* 114 (2004) page 159-166
- **Bauer C., Jacques P., Kalt A.,** photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of tio₂. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 140 (2001) page 87-92
- **Beydilli M., Pavlostahis S.G. & Tincher W.C,** Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. *Water Sci. Technol.*, 38 (1998) page 225-232
- **Brown D. & Laboureur P.,** The degradation of dyestuffs: Part I – Primary biodegradation under anaerobic conditions. *Chemosphere* 12 (1983) page 397-404
- **Brown J.P.,** Reduction of polymeric azo and nitro dyes by intestinal bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 41 (1981) page 1283-1286
- **Brown M.A., Devito S.C.,** predicting azo dye toxicity. Critical review in *environ. Sc. And techn.*12 (1993) page 405- 414
- **Brown M.A., Devito S.C.,** predicting azo dye toxicity. Critical review in *environ. Sc. And techn.*12 (1993) page 405- 414

- **Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Buckley C.A, Mulholland D.A & Senior E.**, Anaerobic decolorisation of reactive dyes in conventional sewage treatment processes. *Water SA* 20 (1994) page 341-344
- **Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N.**, Microbial decolorisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA* 21 (1) (1995) page 61-69
- **Combes R.D., Haveland-Smith R.B.** a review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation research/reviews in genetic toxicology* 2 (1982) page 101-24
- **Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H.**, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. *Mutation research* 506-507 (2002) page 55-63
- **Desjardins R.**, *Le traitement des eaux*, 2^e édition revue et améliorée, Montréal, 1990
- **Edzwald J.K.**, Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Wat. Sci. Technol.*, 27 (1993) page 21
- **Encyclopaedia universalis**, 2003
- **EPA**, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may 1998
- **Ganesh R.** Fate of azo dye in sludges. *Th : Chim. : Virginia polytechnic institute and state university* : 1992, 193 p
- **Georgiou D., Aivazidis A., Hatiras J. and Gimouhopoulos K.**, Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate, *Water Research* 37 (2003) 2248-2250
- **Golob V., Vinder A., Simonic M.**, Efficacy of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents, *Dyes and Pigments* 67 (2005)93-97

- **Guivarach, E.**, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-vallée,(2004).
- **Hitz H.R., Huber W., Reed R.H.**, The absorption of dyes on activated sludges. *J. Soc. Dyers and colorists.* 94 (2) (1978) page 71-76
- **Jimenez B., Noyola A. & Capdeville B.**, Selected dyes for residence time distribution evaluation in bioreactors, *Biotechnol. Techniques* 2 (1988) page 77-82
- **Journal officiel**, réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. 2006
- **Kang S-F., Liao C-H., Chen M-C**, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere* 46 (2002) page 923-928
- **Kim T.H, Park C., Shin E.B and Kim S.**, Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride, *Desalination*, 161 (2004) page 49-58
- **Kudlich M., Hetheridge M.J., Knackmuss H-J. & Soltz A.**, Autoxydation Reactions of different aromatic o-Aminohydroxynaphtalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes, *Environmental Science Technology* 33 (1999)page 896-901
- **Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M.** The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II. *Dyes Pigments* 54 (2002) page 67-78
- **Lee Y.H, Matthews R.D & Pavlostathis S.G.**, Anaerobic biodecolorization of textile reactive anthraquinone and phthalocyanine dyebaths under hypersaline conditions. *Water Sci. Technol.*, 52 (1-2) (2005) page 377-383
- **Mallevalle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R.**, The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: *Water Treatment Membrane Process*, Chapitre 1, McGraw- Hill, 1996 10 p.

- **Marcucci M., Nosenzo G., Capannelli G., Ciabatti I., Corrieri D., Giardelli G.**, Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies, *Desalination* 138 (2001) page 75-82
- **Mills C., Bull R.J., Cantor K.P.**, Risques pour la santé liés à la consommation de sous- produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au canada*, (1998), 19, 3.
- **O'Neill C., Hawkes F.R., Esteves Sandra RR., Hawkes D.L., & Wilcox S.J.**, Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. *Journal of Chem. Technol. Biotechnol.*,74 (1999) page 993-999
- **Pagga U., Brown D.** The degradation of dyestuffs part ii: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15 (4) (1986) page 479-491
- **Pagga U., Taeger K.**, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Wat. Res.*, 28 (5) (1994) page 1051-1057
- **Rathi A., Rajor H.K., Sharma R.K.**, Photodegradation of Direct Yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺, *J. Hazard. Mater. B* 102 (2003) 231
- **Razo Flores E., Luijten M., Donlon B.A., Lettinga G. & Field J.A.**, Complete biodegradation of the azo dye azodisalicylate under anaerobic conditions. *Enviro. Sci. Technol.*, 31 (1997) page 2098-210
- **Sanghi R., Bhattacharya B., Dixit A. and Singh V.**, Ipomoea dasysperma seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions, *Journal of Environmental management* 81(1) (2006) page 36-41
- **Sani R.K., Banerjee U.C.**, Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye- stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and microbial Tech.* 24 (1999) page 433-437
- **Selcuk H.**, Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, *Dyes and pigments* 64 (2005) page 217-222

- **Shaul G.M., Holdsworth T.J., Dempsey C.R. & Dostal K.A.**, Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere* 22 (1991) page 107-119
- **Sojka-Ledakowicz J.**, Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse, *Desalination* 119 (1998) page 1-10
- **Sperandio, M.**, "Développement d'une procédure de compartimentation d'une eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées", Thèse de doctorat Génie des Procédés, INSA, Toulouse, 1998.
- **Tan B.H., Teng T.T and Mohd Omar A. K.**, Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Water Research* 34 (2000) page 597-601
- **Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H.**, the comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. *Mutation research* 465 (2000) page 11-26
- **Tulay A. Ozbelge, Onder H. Ozbelge & Songul Z. Baskaya**, Removal of phenol compounds from rubber-textile wastewater by physico-chemical methods, *Chemical Engineering and processing*, 41 (2002) page 719-730
- **Weber E., Wolfe N.L.**, Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) page 911-920
- **Willmott Nj, Guthrie Jt, Nelson G.** The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *JSDC*, 1998, 114, page 38-41
- **Xu L., Wenping, Shuqun Lu, Zhi Wang, Qixin Zhu, Yi Ling**, Treating dyeing wastewater by ceramic membrane in crossflow microfiltration, *Desalination* 149 (2002) page 199-203
- **Yang C.L., McGarrahan J.**, Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization, *Journal of Hazardous Materials* 127 (2005) page 40-47
- **Yu S., Gao C., Su H., Liu M.**, Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production, *Desalination* 140 (2001) page 97-100

Etablissement des courbes d'étalonnages :

Les solutions aqueuses des colorants Blue Solophonyl et Blue Hydrone, 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 10 mg/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.

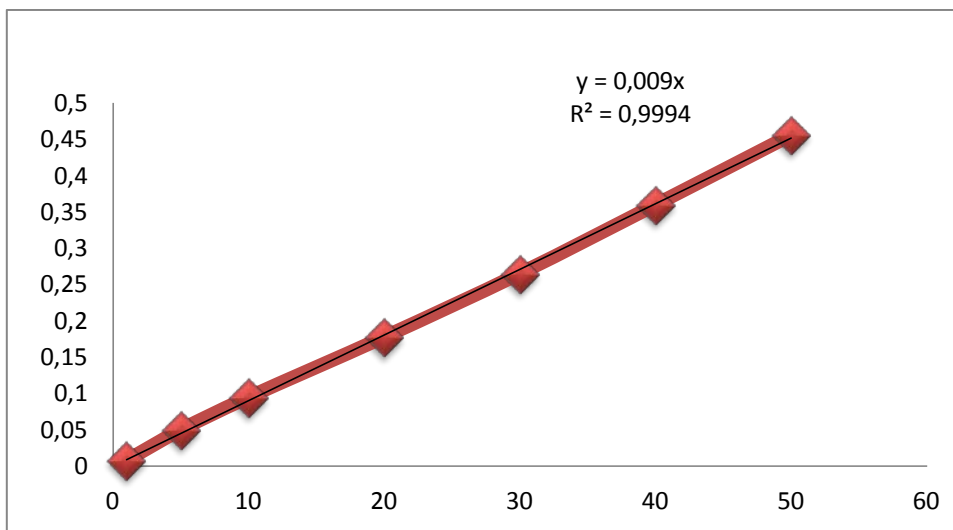


Figure 1 : Courbe d'étalonnage (Bleu hydrone)

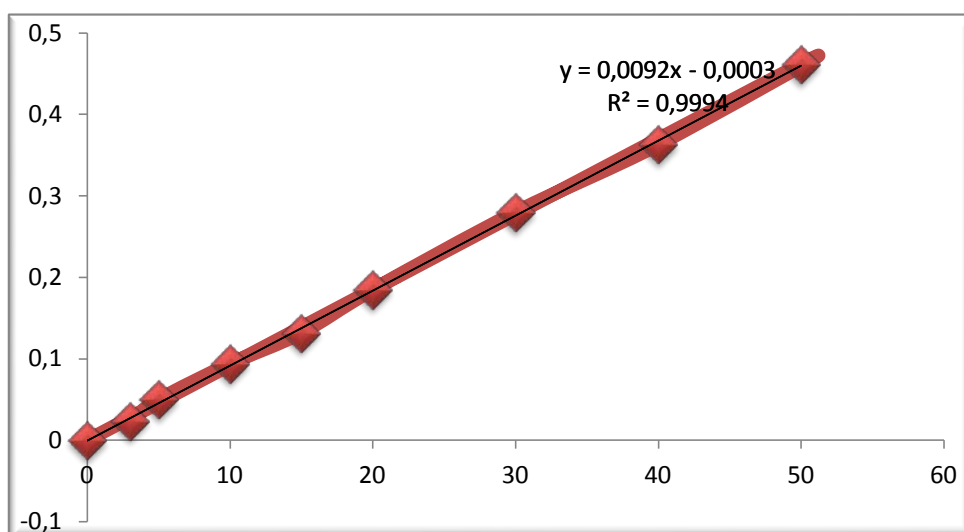


Figure 2 : Coure d'étalonnage (Bleu Cibarcon)

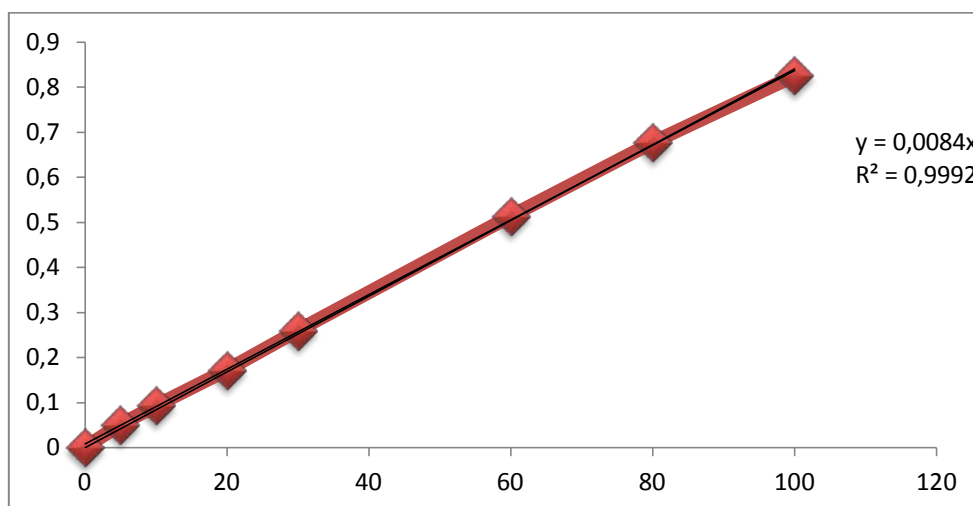


Figure 3 : Courbe d'étalonnage (Bleu Solophenyl)

ملخص :

تحقيقنا هو دراسة فعالية وقابلية تطبيق عملية فيزيائية وكيميائية تسمى التلبد التلبد لمعالجة النفايات من صناعة الغزل والنسيج الملوثة بواسطة أصباغ النسيج : أزرق سيباكر، أزرق صولوفنيل و أزرق ايدرون باستخدام $AL_2(SO_4)_3$ المخثر كما تم قياس أداء التلبد التلبد على نوعية المياه المعالجة عن طريق امتصاص الأشعة فوق البنفسجية و المسح الميكروسكوبي الإلكتروني والأشعة تحت الحمراء. تظهر النتائج كفاءة العملية مع تحقيق مردود أفضل من 77% و تقييم أفضل الشروط مثل درجة الحموضة جرعة المخثر وتركيز المحلول الأولى وسرعة التحريك.

كلمات مفتاحية : التلبد ، التلبد ، الملونات النسيجية ، $AL_2(SO_4)_3$

Résumé :

Notre investigation consiste à étudier l'efficacité et l'applicabilité d'un procédé physico-chimique appelé floculation coagulation pour le traitement des rejets de l'industrie textiles pollués par des colorants textile : Bleu Hydron (BH) , Bleu Solophényl (BS) et le Bleu Cibacron (BC) en utilisant $AL_2(SO_4)_3$ comme agent coagulant flocculant .la performance de la floculation coagulation sur la qualité d'eau traitée, a été évaluée par l'absorbance UV à différentes longueurs d'onde ainsi que la Microscopie électronique à balayage et l'infrarouge transformé de fourrier. Les résultats obtenus montrent l'efficacité du procédé avec un meilleur rendement de 77% tout en optimisant les différents paramètres (pH, la dose de coagulant, et la concentration des solutions initiales, et la vitesse d'agitation)

Mot clés : floculation coagulation, $AL_2(SO_4)_3$, colorants textiles.

Abstract:

Our investigation is to study the effectiveness and applicability of a physico-chemical process called floculation coagulation for the treatment of waste from the textile industry polluted by textile dyes: Blue Hydron (BH), Blue Solophényl (BS) and Cibacron Blue (BC) using $AL_2(SO_4)_3$ as coagulant flocculant. Performance of floculation coagulation on the quality of treated water was measured by UV absorbance at different wavelengths and the scanning electron microscopy and infrared transformed quartermaster. The results show the efficiency of the process with a better yield of 77% while optimizing parameters (pH, coagulant dose and the concentration of the initial solution, and the stirring speed)

Keywords: coagulation floculation, $AL_2(SO_4)_3$, textile dyes.