

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de master en Génie de l'Environnement

Thème

*Etude comparative des procédés
d'élimination des colorants textiles.*

Présenté par : BELOUETTAR Ahlam-Hana

Sous la direction de : Mme L. DIDAOU

Présenté et soutenu publiquement le 04/07/2017

Composition du Jury :

Président	A. CHERGUI	Professeur	ENP
Promotrice	L. DIDAOU	Professeur	ENP
Examinatrice	S. AROUA	MCB	ENP

ENP 2017

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de master en Génie de l'Environnement

Thème

*Etude comparative des procédés
d'élimination des colorants textiles.*

Présenté par : BELOUETTAR Ahlam-Hana

Sous la direction de : Mme L. DIDAOU

Présenté et soutenu publiquement le 04/07/2017

Composition du Jury :

Président	A. CHERGUI	Professeur	ENP
Promotrice	L. DIDAOU	Professeur	ENP
Examinatrice	S. AROUA	MCB	ENP

ENP 2017

ملخص:

تلوث الموارد المائية، وذلك أساسا من حيث الجودة، هو المشكلة التي هي حادة في الوقت الحاضر. وهذه هي نتيجة الاستخدام المكثف للملوثات العضوية وغير العضوية من الزراعة والمناطق الحضرية والصناعية. وهكذا، والأصباغ الاصطناعية المستخدمة في صناعة النسيج، وهذه الملوثات. في ظل هذه الظروف، ويرجع ذلك أساسا إلى خروجها في الأنهار التلوث. للحفاظ وتحسين نوعية المياه، وقد تم تنفيذ تقنيات المعالجة التقليدية بالفعل في الماضي. أنها تنطوي على العديد من العمليات الفيزيائية مثل الامتزاز على أنواع مختلفة من الدعم الصلبة (الكربون النشط، الطين...)، والأكسدة الكيميائية (الكالور وثاني أكسيد الكلور والأوزون، على سبيل المثال)، والتلبد / التخثر والتحلل البيولوجي

الكلمات الدالة معالجة، الاصباغ، نسيج، تحلل

Abstract:

The contamination of water resources, mainly in terms of quality, is a problem that is becoming acute today. It is the result of the massive use of organic and mineral pollutants of agricultural, urban and industrial origin. Thus, synthetic dyes used in the textile industry represent this type of contaminants. Under these conditions, the contamination is mainly due to their discharge into the rivers. In order to preserve and improve the quality of these waters, conventional treatment techniques have already been implemented in the past. They involve several physico-chemical processes such as: adsorption on different types of solid supports (activated carbon, clays ...), chemical oxidation (chlorine, chlorine dioxide and ozone for example), flocculation / coagulation and biodegradation

Key words: Elimination, dyes, textile, degradation.

Résumé :

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation.

Mots clés : Traitement, colorants, textile, dégradation.

Dédicace

Je dédie ce mémoire À :

*À ma très chère mère Rehanlia Zinuba
Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le
Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et
L'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et
De prier pour moi.
Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours
Pour mener à bien mes études.*

À mes frères : Baha et Ayoub

À ma chère sœur : Houda

À ma tante : Samia

À ma meilleure amie : Miral Naisi

À toute ma famille,

À toutes mes amies,

À toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin

À tous ceux que j'aime

Ahlan-Hana

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

En second lieu, nous tenons à saisir cette occasion et adresser nos profonds remerciements et nos profondes reconnaissances à :

***Mme L. DIDAUI** notre encadreur, pour ses précieux conseils, sa patience, et son orientation ficelée tout au long de notre recherche.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury **Mr A.CHERQUI** et **Mme S. AROUA** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner.*

Nous tenons à remercier nos familles et nos amis qui par leurs prières et encouragements, on a pu surmonter tous les obstacles.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire :

Liste des tableaux
Liste des figures
Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE	10
1. Généralités sur les colorants.....	13
1.1. Généralités sur les colorants textiles.....	13
1.2. Les colorants synthétiques.....	13
1.3. Les colorants textiles : Définition et structure.....	14
1.4. Classification des colorants	15
1.4.1. Classification chimique.....	15
1.4.2. Classification tinctoriale	15
1.5. Toxicité et impact environnemental	18
1.5.1. Toxicité sur la santé humaine	19
1.5.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels	19
1.5.3. Impacts environnementaux.....	19
Références Bibliographique	21
2. Procédés de traitement des colorants textiles.....	24
2.1. Généralités sur le traitement des colorants textiles.....	24
2.2. Méthodes d'élimination des colorants textiles	25
2.2.1. Méthodes biologiques	25
2.2.2. Méthodes physiques.....	26
2.2.3. Méthode physico-chimique.....	27
2.2.4. Traitements chimiques.....	27
Références Bibliographique	36
2.3. Etude comparatif des procédés et analyse critique	32
2.4. Exemples de travaux réalisés dans la littérature concernant l'élimination de quelques colorants	34
CONCLUSION GENERALE	39

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	15
Tableau 2: Classification tinctoriale des colorants synthétiques	16
Tableau 3: Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements.	33
Tableau 4: Quelques résultats concernant l'élimination des colorants par les procédés d'oxydation avancée et par adsorption.....	33

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.....	15
Figure 2: Les étapes de traitement des effluents textiles.....	24
Figure 3: Différents procédés d'oxydation avancée.....	29

Liste des abréviations

DBO : Demande biochimique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

UV : Ultraviolet.

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

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

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire et le textile [1].

L'industrie du textile est l'une des industries la plus consommatrice d'eau (par exemple pour teindre quelques 30 milliards de kilo de tissus/an, il faut consommer 4 milliards de tonnes d'eau/an) et génère des rejets constitués de molécules organiques récalcitrantes présentant généralement des problèmes de couleur, de concentrations élevées de DBO, de DCO, de matières en suspension, ainsi que de toxicité et de conductivité élevées. Selon la Banque mondiale, l'industrie textile est responsable de 17 à 20% de la pollution de l'eau dans le monde. En 2009, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an [2].

Ces colorants dans l'ensemble sont toxiques de par leur composition et leurs modes d'utilisation. Ils sont susceptibles d'induire chez l'Homme des dermatoses voire des cancers de la peau tant pour les personnes travaillant à la teinture des fibres textiles que via la transpiration pour les personnes portant les vêtements. De plus, les effluents non traités de ces colorants sont responsable après rejets de la dégradation de l'environnement (des eaux de surface et souterraines ; des sols voire de la végétation). Pour remédier à tous ces impacts négatifs, un traitement par décoloration de ces effluents s'impose avant tout rejet dans l'environnement [3].

Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physicochimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [4].

L'objectif de ce travail est de donner une rétrospective bibliographique concernant les procédés de traitement utilisés pour l'élimination des colorants textiles.

Le présent mémoire est structuré en deux parties :

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné des généralités sur les colorants ainsi que leur impact environnemental, nous exposerons également les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux différents procédés utilisés pour l'élimination des colorants. Dans cette partie, une étude comparative a été menée pour montrer les avantages et les inconvénients des différents procédés.

CHAPITRE 1 :

Les colorants textiles

1. Généralités sur les colorants

1.1. Généralités sur les colorants textiles

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.).

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. Les premiers colorants employés par l'Homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale [5].

1.2. Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX^e siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants [5].

1.3. Les colorants textiles : Définition et structure

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 [6].

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 chromophores, la molécule colorante étant le chromogène (**Figure 1**) [7].

Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense.

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (**Figure 1**) [5].

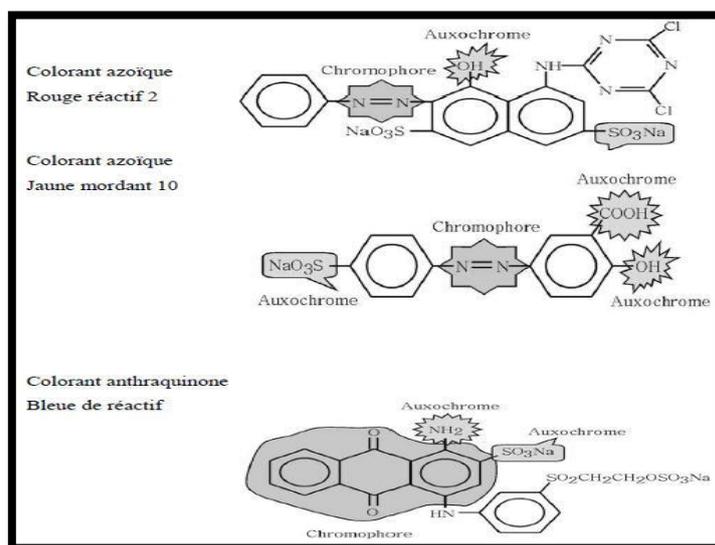


Figure 1: Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

1.4. Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) [8], d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) [9].

1.4.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (**Tableau 1**).

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupe auxochromes Groupe donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

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

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

Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.

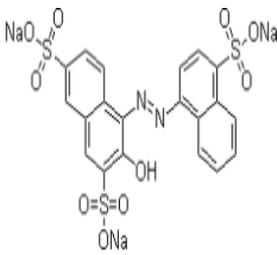
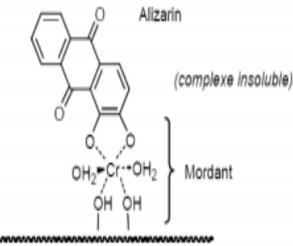
Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

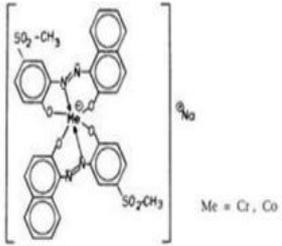
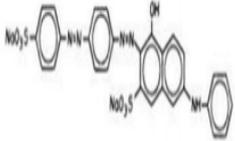
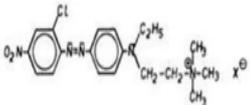
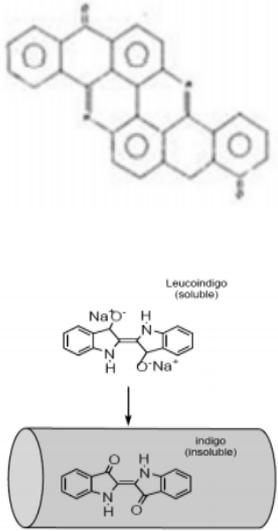
Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [5].

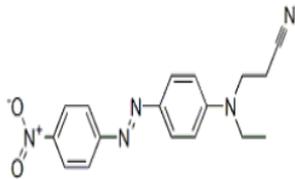
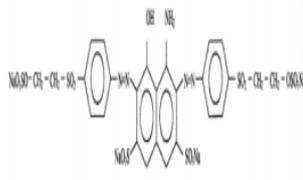
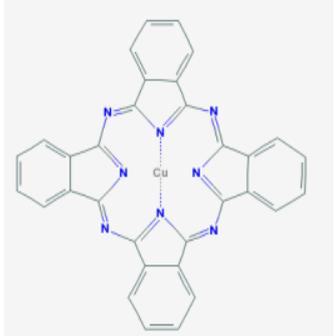
1.4.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Classification tinctoriale des colorants synthétiques [10].

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
Acide	-polyamide (70 à 75 %) -laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	Azoïques	
Mordant	-laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	

<p>Métallifères</p>	<p>-fibres polyamides</p>	<p>Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni,Cu)</p>	
<p>Directs</p>	<p>-viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton</p>	<p>Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose</p>	
<p>Basiques (cationiques)</p>	<p>-fibres: acryliques, polyamide</p>	<p>Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire</p>	
<p>Au Soufre</p>	<p>-coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie</p>	<p>structure chimique exacte n'est pas toujours connue</p>	
<p>De Cuve et leurs Leuco-esters</p>	<p>- teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques</p>	<p>Indigoïdes et anthraquinoniques</p>	
<p>Dispersés</p>	<p>-Polyester fibres cellulosiques</p>	<p>- Azoïques 50% -Anthraquinoniques (25 %), + méthine,</p>	

	fibres de polyamide et d'acrylique	nitro et naphthoquinone. Caractéristiques: l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible	
Réactifs		Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile	
Pigments	-utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd , Cr.	

1.5. Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

1.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [11]. En effet, des chercheurs [12] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [11].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelate de rouge). Les colorants de synthèse à base

d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [12].

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [13]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [14].

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [15]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [12]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [16].

1.5.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [17]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes,...etc.) [18].

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la cote Est des U.S.A [19].
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. - la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement [20].
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [21].
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [19].

- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation [22].

1.5.3. 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 [23]. 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 produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [24].

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 [25].

Références Bibliographique

- [1] Bouchrite N, (2016), Traitement des colorants textiles par couplage : Fenton-Enzyme. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [2] Mansour H.B, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R ,(2010), Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Vol 24, Page: 238.
- [3] Brigitte M, (2014), Dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procédé fenton en utilisant la latérite. Burkina Faso.
- [4] Pokhed T, Viraraghavan, (2004), Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, Science of the Total Environment, Vol 333, Page: 37-58.
- [5] Ben Mansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L Et Mosrati R, (2014), Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement.
- [6] Pagga U, Brown D, (1986), The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests.
- [7] Barka N, (2008), L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporte .Université Ibn Zohr, UFR : Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués. Page: 149.
- [8] Seyewetz A, Sisley P, (1996), Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de Médecine (Éditeur), Paris Masson, France.
- [9] Venkataraman K, (1901), The analytical chemistry of synthetic dyes. National Chemistry Laboratory, Poona, India .
- [10] Chebli D, (2012), Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Université Ferhat Abbas .
- [11] Abouzaid A, (2001), Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc. Page : 52-62.
- [12] Desoille H, Scherrer J, Truhauter R, (1987), Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson. Page : 838-845.
- [13] Bliefert C, Perraud R, (2004), Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, Page: 10.
- [14] Han R, Ding D, Xu Y, Zou W, Wang Y, Li Y, Zou L, (2008) , Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, Bioresour. Technol, Vol 99, Page: 2938–2946.
- [15] Norseth T, (1981), The carcinogenicity of chromium, Environ. Health prospect, Vol 15, Page: 255-270.
- [16] Chatterjee S, Chatterjee B P, Guha A K, (2007) , Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Page: 146–152.
- [17] Rais A, Rajeev K, (2010), Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon, Applied Surface Science, Vol 257. Page: 1628–1633.

- [18] Kebiche O, (1996), Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain. Djasser. Université Mentouri Constantine. Page : 22-29.
- [19] Walsh G E, Bahner L H, Houninig W B, (1980), Env. Pollut. Ser, Vol 21, Page :169-179.
- [20] Baghriche O, (2005), Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse,, Université mentouri constantine, Page : 24-35.
- [21] Meink F, Stoof H, Kohschuter H, (1977), Les eaux résiduaires industrielles, Masson 2ème édition, Page:14-15.
- [22] Milano J C, (1995), Environ. Technol, Vol 16, Page: 329-341.
- [23] Chowdhury A K, Sarkar A D, Bandyopadhyay A, (2009), Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, Clean, Vol 37, Page: 581–591.
- [24] Bouafia S, (2010), Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Université PARIS-EST, Page : 75-101.
- [25] Nait Merzoug. N , (2014), Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.

CHAPITRE 2 :

Procédés de Traitement des Colorants Textiles

2. Procédés de traitement des colorants textiles

2.1. Généralités sur le traitement des colorants textiles

Le traitement des eaux polluées par les colorants représente un véritable défi environnemental pour les collectivités. Epurer des effluents de plus en plus pollués représente également un défi technologique et économique dont l'objectif commun est de préserver la biodiversité et protéger les ressources en eau, tout en garantissant le confort des riverains.

Pour accompagner les collectivités locales dans leur développement, il existe des filières de traitement plus ou moins complexes, en fonction de la qualité des effluents à dépolluer et de la sensibilité du milieu récepteur.

Plusieurs étapes de traitement sont généralement nécessaires pour épurer les effluents textiles, à savoir :

- ❖ Le prétraitement.
- ❖ Le traitement primaire.
- ❖ Le traitement secondaire.
- ❖ Le traitement tertiaire.
- ❖ Le traitement des boues

Les différentes étapes de traitements des effluents textiles sont données sur la Figure.

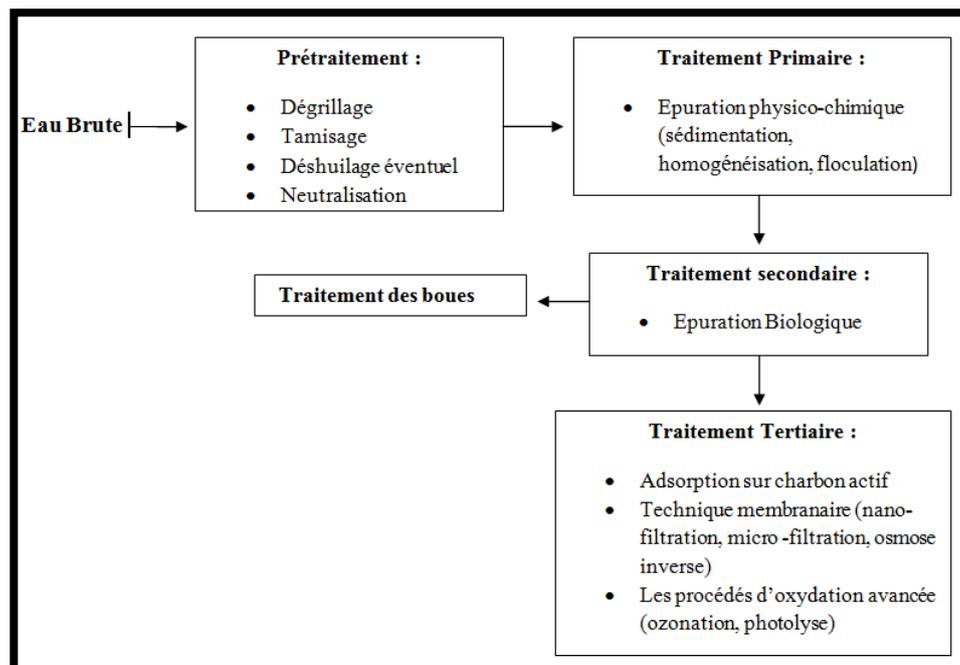


Figure 2: Les étapes de traitement des effluents textiles [1].

Le traitement des eaux polluées par les colorants est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. La mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants,

qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux, font donc l'objet d'un nombre considérable de travaux.

En effet, 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 (**Figure 2**).

- 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 solide/liquide.
- Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [1] et Kurbus et al [2] et se divisent en trois types :

- **Biologique**

- **Physique:**
 - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation).
 - Adsorption (sur charbon actif).
 - L'échange d'ions : méthode de séparation.

- **Chimique:**
 - Procédés d'oxydation avancée (Réactif de Fenton H_2O_2/Fe^{+2} , l'ozonation, peroxonation).

Dans ce qui suit, nous donnerons les un aperçu sur les différentes techniques de traitement des effluents textiles citées précédemment.

2.2. Méthodes d'élimination des colorants textiles

2.2.1. Méthodes biologiques

L'avancée technologique a permis la conception des systèmes de traitement biologique perfectionnés en se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux. Ces procédés biologiques se font selon deux modes : traitements en aérobie (en présence de l'oxygène) et traitement en anaérobie (les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène). Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la transformation microbienne des colorants. La plupart des colorants azoïques sont très stables et non biodégradables. Beaucoup d'études ont démontré la biodégradation partielle ou complète de certains colorants par voie biologiques. Même si ces techniques sont adaptées à un nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents textiles industriels en raison de fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînent la destruction des microorganismes ou des boues biologiques à traiter [3].

2.2.2. Méthodes physiques

➤ 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 concentré qui reçoit les impuretés organiques [4].

Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [5] et l'osmose inverse reste la plus répandue [6]. 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 ».

Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [7].

➤ Adsorption (sur charbon actif) :

Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs [8]. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus en décharges et des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

➤ L'échange d'ions : méthode de séparation

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenue dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tel que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocif.

Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations d'ions métalliques en entrée sont relativement faibles (< 500 mg/l), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0,05 à 0,1 mg/l. en pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la

décarbonatation des effluents ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates [9].

2.2.3. Méthode physico-chimique

➤ Coagulation – floculation :

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [10].

Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer [11].

2.2.4. Traitements chimiques

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination des polluants réfractaires aux traitements biologiques sont des méthodes physiques de transfert de masse : en général, la floculation et l'adsorption sur charbon actif. Mais, d'une part, ces méthodes déplacent simplement la pollution dans les grandes quantités de boues ainsi créées et, d'autre part, elles ne sont pas suffisamment actives pour résoudre les problèmes liés à la coloration. La coagulation et la floculation sont, par ailleurs, inefficaces en ce qui concerne les colorants basiques, et la récupération des colorants de cuve par adsorption sur charbon actif est médiocre [11].

C'est pourquoi les méthodes physiques sont remplacées par des procédés chimiques de destruction. Ces derniers sont basés sur l'oxydation des colorants par des agents chimiques qui sont généralement des systèmes générateurs de radicaux libres, en particulier du radical hydroxyle [11].

Dans la littérature, les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées :

- ❖ Pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations
- ❖ En prétraitement avant des procédés biologiques,
- ❖ Pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation

- ❖ En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés. Ceux-ci sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques. Les principaux procédés de production du radical hydroxyle sont présentés [11].

2.2.4.a) Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Dans l'optique de limiter l'arrivée des divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA. Ces différents procédés sont donnés sur la **Figure 3**.

Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)
- Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV);
- Procédés d'oxydation sonochimique,
- Procédés d'oxydation électrochimique.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents textiles (**Figure 3**). Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons $-\text{C}=\text{C}-$ et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires.

Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels. La plupart de ces technologies n'ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres, par contre, comme le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ont fait leur preuve à l'échelle industrielle [12].

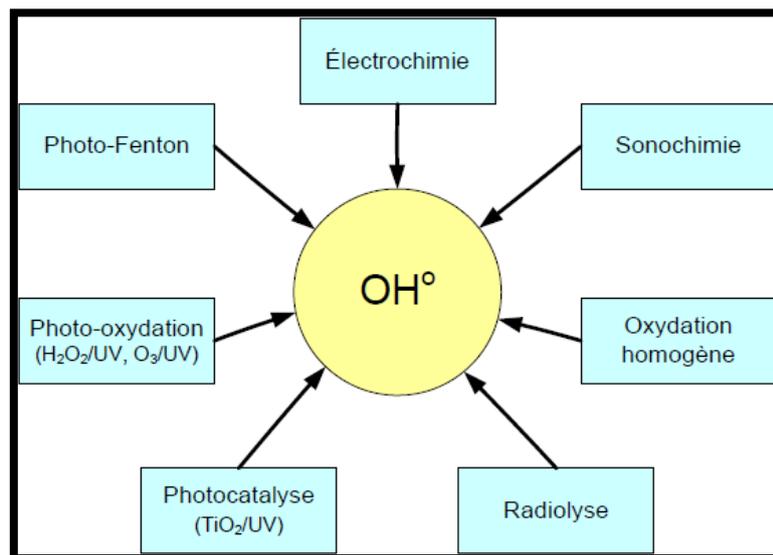


Figure 3: Différents procédés d'oxydation avancée [12].

2.2.4.b) Les radicaux d'hydroxyles

➤ Description et caractéristiques d' $\text{OH}\cdot$:

Le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [12].

➤ Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [12]. Les équations (1) et (2) ont été proposées par STRIOLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1^{er} cas : addition du radical $\text{OH}\cdot$ sur le composé organique R



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



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation).

2.2.4.c) Quelques procédés d'oxydation avancée

➤ Réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) :

Fenton avait décrit à la fin du XIX^e siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [13]. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} , nommée « réactif de Fenton », était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment les phénols, les pesticides, les aromatiques polycycliques et des colorants, en particulier les azoïques [14]. Quarante ans plus tard, **HABER et WEISS (1934)** identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton (équation 3) :



La vitesse de décomposition de H_2O_2 par le $\text{Fe}(\text{II})$ augmente lorsque le pH augmente (≤ 5) car, dans cette gamme de pH, la forme prédominante $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est beaucoup plus réactive que l'ion Fe^{2+} [15].

Les micropolluants organiques, notamment les colorants synthétiques, sont ensuite oxydés par le radical hydroxyle selon une cascade réactionnelle complexe. Les principaux paramètres déterminant la réaction d'élimination d'un micropolluant sont bien connus : temps de contact, température, concentration en peroxyde d'hydrogène et en sulfate de fer et le pH [16].

- La dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

L'étude de dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton a été révélée très efficace et plusieurs études ont montré que le taux de minéralisation des colorants synthétiques augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction.

Le rapport des réactifs $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ et le rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{colorant}]$ jouent aussi un rôle important sur la vitesse de dégradation de colorants de départ et sur le taux de minéralisation [17].

Le procédé Fenton est considéré aujourd'hui comme le procédé le plus utilisé dans le monde pour le traitement d'effluents industriels textiles, mais ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur qui nécessite généralement un apport constant en

réactifs et qui contraint de ce fait à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène coûteux.

- Plusieurs paramètres gouvernant ou influençant la cinétique de réaction de Fenton ont été étudiés :
 - Température, pas d'influence notable de la température sur la vitesse de réaction [18].
 - Source d'irradiation [19].
 - Présence de consommateurs des radicaux hydroxyles (inhibiteur) [20].

➤ L'Ozonation (O₃)

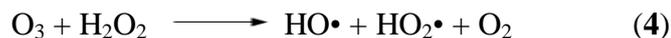
L'ozone, oxydant puissant, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement « *in situ* » grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec. L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [21].

Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer [22]. Alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Bien que le pouvoir oxydant de l'ozone soit élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [23].

Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre un investissement et des coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à la maintenance, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques. De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O₃ dans l'eau: environ 0,1 mM à 293 K et son transfert de masse est un facteur limitant [24].

➤ Peroxonation (O₃/H₂O₂)

Les radicaux hydroxyles, principaux intermédiaires oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (équation 4):



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation pour de nombreux substrats organiques, notamment pour les colorants, son efficacité reste limitée par la vitesse de la réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation [25].

En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage, par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

➤ **Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV-H₂O₂)**

Sous irradiation ultraviolette, la molécule de peroxyde d'hydrogène subit une coupure homolytique pour conduire à deux radicaux hydroxyles (équation 5):



La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et la peroxonation et son application est moins complexe, mais son efficacité est moindre en raison du faible coefficient d'extinction de H₂O₂ dans l'UV. Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde. De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique. Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux [26].

Selon SHU et HUANG (1995), les colorants acides se dégradent plus facilement selon ce type de procédé mais l'efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques. Cependant, la dégradation des colorants de type réactif jaunes ou verts nécessite un temps de contact très important alors que pour certains autres, comme ceux de type direct, métal - complexe et disperse, la décoloration est très rapide.

➤ **Photocatalyse de peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂) :**

L'efficacité de la dégradation photochimique est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés, l'oxyde de titane (TiO₂) présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants [27]. L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur crée des trous déficitaires en électrons dans les couches de valence, aboutissant à la formation du radical hydroxyle et de l'anion superoxyde.

La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène. Le principal inconvénient est le manque de connaissance des produits de dégradation générés, les produits finaux pouvant être plus toxiques que les colorants de départ [28].

2.3. Etude comparatif des procédés et analyse critique

Bien que les méthodes physiques, chimiques, physico-chimiques et biologique soient très rapides, elles se sont avérées très coûteuses et peu efficaces compte tenu des normes exigées. En effet, plusieurs études ont montré que ces méthodes sont, d'une part, efficaces contre certaines des molécules colorantes et pas sur d'autres et, d'autre part, qu'elles chargent le milieu naturel avec des polluants organiques parfois plus toxiques que les molécules

d'origines [29]. Il est à noter aussi que ces méthodes sont très coûteuses et nécessitent un équipement bien sophistiqué [30]. Ce constat a permis aux chercheurs et aux industriels de s'orienter vers la recherche d'autres systèmes de traitement qui soient plus efficaces: ce sont des systèmes de traitement combiné par exemple : l'ultrafiltration/coagulation-floculation, POA/traitement physico-chimique, POA/traitement biologique.

Dans le **Tableau 3**, sont donnés quelques principaux avantages et inconvénients des techniques les plus utilisées dans le traitement des colorants [31].

Tableau 3: Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements.

Procédé	Techniques	Avantages	Inconvénients
Coagulation-floculation	Chaux, FeCl ₃ Polyélectrolyte	Simple. Economiquement faisable.	Formation de boues.
Biodégradation	Aérobie Anaérobie	Traitement acceptable et économique	Procédé long et nécessite une maintenance rigoureuse.
Adsorption	Charbon actif	Grande capacité d'adsorption	Inefficaces pour les colorants dispersés. Coûteux.
Séparation membranaire	Osмосe inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Produit un effluent de haute qualité	Nécessite de fortes pressions. Ne traite pas de grands volumes. Coûteux.
Résines échangeuses d'ions	Cationique Anionique	Régénération possible	Inefficace pour les colorants dispersés. Coûteux.
Oxydation chimique	Ozone Réactifs de Fenton	Traitement de gros volumes Décoloration rapide et efficace et oxydant puissant.	Coûteux et efficacité limitée pour certains colorants. Produits d'oxydation inconnus. Produits d'oxydation inconnus.

2.4 Exemples de travaux réalisés dans la littérature concernant l'élimination de quelques colorants

Dans le **tableau 4**, nous avons donné quelques résultats obtenus dans la littérature concernant l'élimination de quelques colorants par différents procédés, en l'occurrence, les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption.

Tableau 4: Quelques résultats concernant l'élimination des colorants par les procédés d'oxydation avancée et par adsorption.

Colorants	Procédés	Résultats	Références
Colorant azoïque	Fenton	- Elimination de 76%	Neamtu et al [31].
Cristal violet	H ₂ O ₂ /UV - réactif de Fenton	- dégradation efficace - pas d'influence du pH - cinétique d'ordre 1 - PO ₄ ³⁻ ralentissent la décoloration (Fenton)	Fatema et al [32].
Vert de malachite	H ₂ O ₂ /UV	- génère du CO ₂ et des composés aromatiques et aliphatiques difficilement dégradables.	J.C. Milano [33].
Orange de méthyle	lumière solaire/TiO ₂	- Aucune dégradation.	S. Al Quaradawi et al [34].
SG blé 155	irradiation directe UV et par photocatalyse	- 1 ^{er} voie : dégradation efficace aux faibles concentrations - 2 ^{eme} voie : bons rendements d'élimination à des concentrations élevées.	C. Gomes Da silva et al [35].
Rouge acide 14	TiO ₂ /UV	- Aucune dégradation en photolyse directe UV (254 nm) ou en adsorption sur le TiO ₂ . - Bons résultats pour des concentrations de 40 ppm pour TiO ₂ et 20 ppm pour le substrat (pH 2).	JN.Daneshvar et al [36].
Safira HEXL (colorant azoïque utilisé dans le textile)	photocatalyse	- Le colorant n'est pas photolysable directement - il n'est pas sensible au peroxyde d'hydrogène - son adsorption dépend fortement du pH.	T.Sauer et al [37].
Bleu de méthylène	Adsorption sur charbon actif	- Capacité d'adsorption 194,73 mg.g ⁻¹	M. Abbas [38].
Bleu de méthylène	photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	- Elimination de 95,3%. - le pH favorable pour la dégradation du bleu de méthylène est le pH = 2. - À des pH supérieurs à 2, il y aura lieu la formation d'un précipité après un certains temps de traitement.	F.Z. SAIDI [39].

D'après les données regroupées dans le **Tableau 4**, on peut dire que les procédés d'oxydation avancée ainsi que l'adsorption donnent des résultats très intéressants concernant l'élimination des colorants.

Chaque procédé d'élimination des colorants présente des avantages et des inconvénients, notre recherche bibliographique a montré que :

- Un procédé de traitement idéal adapté à la dégradation de tous les métaux lourds n'existe pas.

- Le choix d'un procédé se fera en fonction de son efficacité vis-à-vis des métaux lourds à éliminer, de sa simplicité de mise en œuvre, et surtout par rapport à son coût.

Références bibliographiques

- [1] Kositzi M, Antoniadis A, Poulis I, Kiridis I, Malato S, Sol, (2004), *Energy* 77.
- [2] Oranusi NA, Ogugbue C. JJ, (2005), *Appl. Sci. Environ. Mgt.* Vol. 9, 39- 43.
- [3] Boulal A, Bouachema M, (2014), *Etude Cinétique De La Dégradation D'un Colorant Par oxydation*, Page: 14
- [4] Robinson T, McMullan G, Marchant R et Nigam P, (2001), *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, Vol77, Page: 247-255.
- [5] Taylor J.S, Jacobs E P, (1996), *Water treatment membrane processes*. New-York, NY, Page: 238.
- [6] Calabro V, Pantano G, Kang R, Molinari R et Drioli E, (1990), *Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents*. Vol 78, Page: 257-277.
- [7] Van der Zee F.P. et Villaverde S, (2005), *Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies*. Vol 39, Page: 1425-1440.
- [8] Hao O J, Kim H et Chiang P C, (2000), *Decolorization of wastewater*. Vol 30, Page: 449-505.
- [9] Szpyrkowicz L, Juzzolino C, Kaul S.N, (2001), *A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent*, *Water Res.* Vol 35, Page: 2129-2136
- [10] Vendevivere P.C, Bianchi R et Verstraete W, (1998), *Treatment and reuse from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies*. Vol 72, Page: 289-302.
- [11] Ben Mansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L Et Mosrati R, (2014), *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*.
- [12] Zaviska F, Drogui P, Mercier G, Blais J F, (2009), *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*, sciences de l'eau
- [13] Fenton H.J.H, (1894), *Oxidation of tartaric acid in the presence of iron*. *J. Chem. Soc.*, Vol 65, Page: 899-910
- [14] Benitez F.J, Acero J L, Real F J et Leal A I , (2001), *The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions*. *Water Res.* Vol35, Page:1338-1343
- [15] Desoille H, Scherrer J, Truhauter R, (1987), *Précis de médecine du travail*, 5ème Edition Masson, Page : 838-845
- [16] Norseth T , (1981), *The carcinogenicity of chromium*, *Environ. Health prospect*, Vol 15, Page 255-270.
- [17] Kuo W.G, (1992), *Decolorization dye wastewater with feteon's reagent*. *Water Res.* Vol26, Page: 881-886.
- [18] Sagawe G, Lehnard A, Lübber M, Bahnemann D, (2001), *The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations*. *Helv. Chem. Act.* Vol84, Page: 3742-3759

- [19] Rodriguez M, Sarria V, Esplugas S, Pulgarin C, (2002), Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol151, Page: 129-135.
- [20] Chen R.Z, Pignatello J.J, (1997), Role of quinone intermediates as electron shuttle in Fenton and photoassisted Fenton oxidation of aromatic compounds, *Environ. Sci. Technol.* Vol3, Page: 2399-2406
- [21] Neamtu M, Yediler A, Siminicanu I, Macoveanu M et Kettrup A, (2004), Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study. *Dyes Pigment*, Vol 60, Page: 61-68,
- [22] Solozhenko E.G., Soboleva N.M et Goncharuk V.V, (1995), Decolorization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. *Water Res.* Vol 29, Page: 2206-2210.
- [23] Szpyrkowicz L, Juzzolino C et Kaul S.N, (2001), A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent. *Water Res.* Vol 35, Page: 2129-2136,
- [24] Alvares A.B.C., Dlaper C et Parsons S.A, (2001), Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review. *Environ. Technol.*, Vol22, Page: 409-427,
- [25] Hernandez, R., M. Zappi, J. Colucci et R. Jones, (2002), Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard Mater*, Vol 92, Page; 33-50,
- [26] Slokar Y.M. et A.M. Le Marechal, (1998), Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments*, Vol 37, Page: 335-356
- [27] Bessekhoud Y., D. Roberto et J.V. Weber, (2003), Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, Vol 157, Page: 47-53.
- [28] Wang J., B. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Han et J. Wu, (2005), Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. *Ultrason. Sonochem*, Vol 12, Page: 331–337.
- [29] Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J , (2003), Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere*, Vol 52, Page: 967–973.
- [30] López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., (2004), Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* Vol 335, Page: 135–149.
- [31] Neamtu M., Zaharia C., Catrinescu C., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A. (2004), Feexchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine HEXL. Page: 287-294.
- [32] Fatema A., Alshamsi., Amna S., Albadwawi., (2006), *Dyes and Pigments*.
- [33] Milano J.C , (1995), *Environ. Technol.*, Vol 16, Page: 329-341
- [34] Al Quaradawi S., et Salaman R. S, (2002), *Photochem. Photobiol A : Chemistry*, Vol 148, Page:161- 168.
- [35] Gomes Da sliva C., Faria J.L., *Photochem J*, (2003). *Photobiol A : Chemistry*, Vol 155, Page:133-145

[36] Daneshvar N., Salari D., khataee A.R., J. Photochem, (2003), Photobiol A : Chemistry, Vol 157, Page:111-116,

[37] Sauer T. G., Gesconeto HJ.J., Moreira, (2002), R. F. P.M., Vol 49, Page : 147-154,

[38] Saidi F.Z, (2013), Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de MAGISTER.

CONCLUSION GENERALE

La production des colorants et leur utilisation génère des effluents fortement colorés, toxiques et cancérigène qui nécessitent un traitement pour la protection de notre environnement

Notre recherche bibliographique a montré que : un procédé de traitement idéal adapté à la dégradation de tout types de colorants n'existe pas.

Le choix d'un procédé se fera en fonction de son efficacité vis-à-vis des colorants à éliminer, de sa simplicité de mise en œuvre, et surtout par rapport à son coût.

Généralement le traitement secondaire et tertiaire des effluents colorés est réalisé par des procédés physico-chimiques ou biologiques.

Des traitements en systèmes combiné POA-traitement physico-chimiques ou traitement POA-traitement biologiques sont les plus efficaces et les plus économiques.