

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



**LAVALEF**

Département de Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master  
Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Toxicité des colorants et différentes techniques de traitement  
des effluents**

Ghizlène FERNANE

Sous la direction de : M. A. SELATNIA Professeur  
Mme Y.TCHOULAK MAA

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2017)

**Composition du Jury :**

Président	M. C.E. CHITOUR	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme F. MEZIANI	MAA	ENP
Examinatrice	Mme S. HADDOUM	MCB	ENP
Promoteur	M. A. SELATNIA	Professeur	ENP
Promotrice	Mme. Y. TCHOULAK	MAA	ENP

ENP 2017



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



**LAVALEF**

Département de Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master  
Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Toxicité des colorants et différentes techniques de traitement  
des effluents**

Ghizlène FERNANE

Sous la direction de : M. A. SELATNIA Professeur  
Mme Y.TCHOULAK MAA

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2017)

**Composition du Jury :**

Président	M. C.E. CHITOUR	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme F. MEZIANI	MAA	ENP
Examinatrice	Mme S. HADDOUM	MCB	ENP
Promoteur	M. A. SELATNIA	Professeur	ENP
Promotrice	Mme. Y. TCHOULAK	MAA	ENP

ENP 2017

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes chers parents, qui m'ont tout donné, qui ont toujours veillé à ce que je ne manque de rien. Pour leurs efforts, leur présence, leur soutien et leur amour...*

*A mon petit frère, à qui je fais la promesse de décrocher un jour la lune,*

*A ma seconde famille : Lyes, Fella, Naziha, Khaled, moh, Racha..*

*A mes amies Yasmine, Radia, Meriem et Amina sans qui l'aventure polytechnicienne n'aurait pas pu être la même.*

*A ma chère binôme, pour tous ces moments passés ensemble à rire ou à pleurer notre sort, et aux cotés de qui le travail a toujours semblé plus agréable.*

*Aux "ingénieurs", au "club d'activités polyvalentes", et enfin au Département du génie chimique*

# *Remerciements*

*J'adresse mes sincères remerciements au Pr.C.E CHITOUR qui nous fait l'honneur d'être notre président de jury.*

*Je remercie également Mme MEZIANI et Mme HADDOUM pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie mes encadreurs, Mme TCHOULAK et M. SLATNIA, pour leur disponibilité, leur soutien et leur aide précieuse.*

*Je souhaiterai également exprimer ma profonde reconnaissance à l'ensemble des professeurs du département du génie chimique pour leurs efforts, leur enseignement de qualité et les valeurs qu'ils ont tenté de nous inculquer le long de notre cursus au sein du département.*

*Enfin, j'adresse un merci particulier à toute ma promotion du génie chimique, avec qui j'ai partagé tant de moments mémorables.*

## ملخص

صناعة الغزل والنسيج جزء من الفروع الصناعية التي تولد أكبر تدفق للنفايات الصناعية. وتحمل النفايات السائلة الناتجة عن هذا النشاط جسيمات من الأصباغ، ومعظمها سامة. إن إزالتها بالطرق التقليدية تكون غير كافية في بعض الأحيان بسبب قلة قابليتها للتحلل البيولوجي. هذه التصرفات الملونة تشكل مشكلة "جمالية"، ولكن أيضا مشكلة صحية، لأن العديد من هذه الأصباغ سامة، و مصدر للتدهور البيئي، وبالتالي يتطلب العلاج المناسب. وتحقيقا لهذه الغاية، والهدف من هذا الماجستير هو إثبات سمية الأصباغ وتأثيرها على البيئة ووصف الطرق المختلفة للقضاء عليها والعلاج، بما في ذلك الكيميائية والفيزيائية والكيميائية والعضوية.

الكلمات المفتاحية : انتهت وان هُتبت، والأصبيغ، و طشق ان عُنجت

## Abstract :

The textile industry is part of industrial branches generating the largest flow of industrial waste. The effluents resulting from this activity are charged with particles of dyes, most of which are toxic. Their removal by conventional methods is sometimes insufficient due to their low biodegradability.

To this end, the aim of this Master is to demonstrate the toxicity of dyes and their impact on the environment and describe the different ways of their elimination and treatment, including chemical, physico-chemical and organic.

**Keywords :** pollution, pollutants, dyes, treatment methods

## Résumé

L'industrie textile fait partie branches industrielle générant le plus grand flux de rejets industriels. Les effluents issus de cette activité sont chargés de particules de colorants pour la plupart toxiques. Leur élimination par les procédés conventionnels s'avère parfois insuffisante due à leur faible biodégradabilité.

A cet effet, ce Master a pour objectif de mettre en évidence la toxicité des colorants et leur impact sur l'environnement ainsi que la description des différentes voies d'élimination et de traitement de ces rejets, notamment les méthodes chimiques, physico-chimiques et biologiques.

**Mots clés :** pollution, polluants, colorants, méthodes de traitement

## Table de matières

Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
Introduction Général.....	9
Chapitre 01 : Généralités sur les colorants .....	10
1.1. Introduction.....	11
1.2. Les colorants synthétiques .....	11
1.3. Domaines d'application des colorants .....	12
1.4. Les colorants textile.....	12
1.4.1. Couleur et structure: .....	12
1.4.2. Classification des colorants .....	14
1.4.2.1. Classification technologique.....	14
1.4.2.2. Classification technique.....	14
1.4.2.3. Classification chimique .....	15
1.4.2.4. Classification tinctoriale .....	17
1.4.3. Mécanisme de fixation des colorants.....	18
Chapitre 02 : Toxicité des colorants et Impact environnemental .....	19
2.1. Toxicité des colorants:.....	20
2.1.1. Définition de la toxicité .....	20
2.1.2. Manifestation de la toxicité.....	20
2.1.3. Mesure de la toxicité .....	21
2.1.3.1. Tests " létaux" .....	21
2.1.3.2. Tests "sublétaux" .....	21
2.1.3.3. Le pouvoir mutagène.....	21
2.1.3.4. Les indices biotiques.....	22
2.1.4. Aspect toxicologique des colorants.....	22
2.1.4.1. Classement de la toxicité selon le domaine de nuisance .....	22
a. Toxicité sur la santé humaine.....	22
b. Toxicité sur les milieux aquatiques :.....	23
c. Toxicité sur les poissons : .....	23
2.1.4.2. Classement de la toxicité selon le type de colorant.....	23
a. Toxicité des colorants azoïques.....	23

b.	Toxicité des triphénylméthanés .....	24
c.	Toxicité des colorants indigoïdes .....	24
d.	Toxicité des colorants xanthènes .....	25
2.2.	Impact environnemental des effluents textiles .....	25
2.2.1.	Les dangers évidents .....	26
2.2.2.	Les dangers à long terme .....	27
Chapitre 03 : Les techniques de traitement des effluents .....		28
3.1.	Introduction.....	29
4.2.	Les procédés de traitement physiques .....	31
3.2.1.	La filtration sur membrane.....	31
a)	La microfiltration .....	31
b)	L'ultrafiltration.....	32
c)	La nanofiltration .....	32
d)	Osmose inverse .....	32
3.2.2.	Adsorption .....	33
➤	Adsorption sur charbon actif.....	33
3.2.3.	Coagulation-floculation .....	33
4.3.	Les procédés chimiques .....	35
3.3.1.	Procédés d'oxydation .....	35
a)	Procédé d'oxydation utilisant H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	36
b)	Procédé d'oxydation utilisant l'ozone .....	36
3.3.2.	Procédés d'oxydation avancés .....	36
a)	Les procédés d'oxydation homogène : cas du réactif de Fenton.....	38
b)	La photolyse homogène : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, O <sub>3</sub> /UV.....	38
c)	La photocatalyse hétérogène .....	39
d)	Les procédés électrochimiques d'oxydation .....	40
4.4.	Traitements biologiques.....	40
4.5.	Avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement .....	43
Conclusion générale .....		45
Bibliographie.....		46

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 Groupe chromophore et auxchromes classés par intensité décroissante.....	13
Tableau 1.2 Classification chimique des colorants.....	15
Tableau 1.3 Classification chimique des colorants (suite).....	16
Tableau 1.4 Classification tinctoriale des colorants.....	17
Tableau 3.1 Les oxydants les plus puissants utilisés dans les procédés d'oxydation .....	35
Tableau 3.2 : Quelques études sur la réduction de colorants azoïques par des bactéries aérobies incubées dans des conditions limitées en oxygène .....	42
Tableau 3.3 Avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement.....	43
Tableau 3.4 Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques classiques, procédés chimiques avancés. ....	44

## Liste des figures

Figure 1-1 Schéma de la structure colorant-fibre .....	18
Figure 2-1 Les dangers potentiels liés aux rejet textile.....	25

# Introduction Générale

L'eau est une molécule chimique particulière, elle est bien plus qu'un atome d'oxygène lié à deux atomes d'hydrogène, c'est la molécule responsable de la vie. Elle est dotée d'un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques qui la rendent indispensable à toute activité humaine, faisant d'elle la matière première la plus importante et la plus convoitée sur terre.

Malheureusement notre société de consommation s'est développée au détriment de cette ressource dont l'altération est à l'origine de la dégradation des écosystèmes. En effet 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 issues de l'activité industrielle principalement.

L'industrie textile figure parmi les principaux pollueurs industriels, de par la présence de colorants synthétiques dans ses eaux résiduelles qui constituent une menace sérieuse pour l'environnement en raison de leur stabilité et leur faible biodégradabilité. Leur évacuation directe dans l'environnement peut conduire à l'eutrophisation, la perturbation de la vie aquatique et l'accumulation de substances toxiques résultant de la transformation chimique ou biochimique des colorants.

Afin de pallier à cette pollution, différentes techniques de traitement ont été mises en place permettant de diminuer la toxicité des effluents avant leur déversement dans la nature. Ces traitements peuvent prendre différentes formes : processus physiques, chimiques ou biologiques. Le choix d'un procédé pour le traitement des rejets dépend d'un certain nombre de paramètres dont le plus important consiste en la composition de l'effluent.

Le présent travail consiste en une synthèse bibliographique qui abordera les dangers liés au rejet de ces effluents dans la nature et les différentes techniques classiques et innovantes mises au point. Il sera réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre concernera des généralités sur les colorants
- Le deuxième chapitre traitera sur la toxicité des colorants et de l'impact environnemental des rejets.
- Dans le troisième seront abordées les différentes techniques de traitement des effluents.

# Chapitre 1

## **Généralités sur les colorants**

### 1.1. Introduction

Les peintures rupestres, les hiéroglyphes égyptiens, les décors corporels des populations primitives, les enluminures et étoffes du moyen âge, tous, attestent de l'importance de la couleur dans toutes les époques de l'histoire .

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

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.

### 1.2. Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> 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 [1].

La mauve, le premier colorant synthétique fut découvert 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 [1].

Depuis de plus en plus de colorants commencèrent à paraître sur le marché. On dénombre aujourd'hui plus de 8 000 colorants synthétiques chimiquement différents [2], il a donc été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'Index des couleurs (en anglais *Colour index* noté C.I.). Il a été mis au point par la "*Society of Dyers and Colorists*"(UK) et par l'"*American Association of Textile Chemists and Colorists*". Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom générique de "*colour Index*" (C.I.) qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que: formules chimiques, couleur et nuance, résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, à différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation[3].

les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les

colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple : B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou G ou J = jaunâtre [4]).

Ils sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en oeuvre des préparations liquides est plus aisée, en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau [4].

### **1.3. Domaines d'application des colorants**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines qui sont les suivants:

- textiles: 60%;
- papetiers: 10%;
- matière plastiques et élastomères: 10%;
- cuirs et fourrures: 3% .

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [3].

Le domaine des textiles supplante largement les autres activités faisant appel au procédé de coloration. C'est aussi un milieu qui participe pleinement à la pollution industrielle de par la grande quantité d'effluents colorés rejetés dans la nature qu'il génère. Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène

### **1.4. Les colorants textile**

#### **1.4.1. Couleur et structure:**

La propriété de teindre que possèdent certains colorants résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre . 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 [5].

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. Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons  $\pi$  délocalisés), conjugués (liaisons  $\pi$ ), comportant des doublets non liants (électrons  $n$ ) 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. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. Quelques groupes chromophores classés par intensité décroissante figurent dans le Tableau 1.1. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

**Tableau 1. 1 Groupe chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [6]**

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
<b>Azo (-N=N-)</b>	Amino (-NH <sub>2</sub> )
<b>Nitrozo (-NO= ou -N-OH)</b>	Méthylamine (-NHCH <sub>3</sub> )
<b>Carbonyl (=C=O)</b>	Diméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<b>Vinyl (-C=O)</b>	Hydroxyl (-HO)
<b>Nitro (-NO<sub>2</sub> ou NO<sub>3</sub>)</b>	Alkoxy (-OR)
<b>Sulfures (&gt;C-S)</b>	Groupements donneurs d'électrons

### **1.4.2. Classification des colorants**

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

#### **1.4.2.1. Classification technologique**

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index"

#### **1.4.2.2. Classification technique**

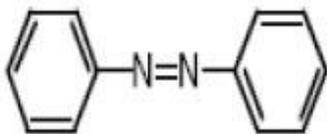
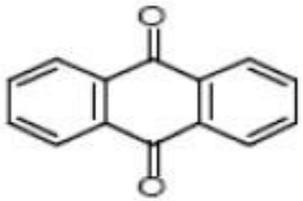
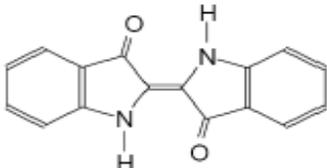
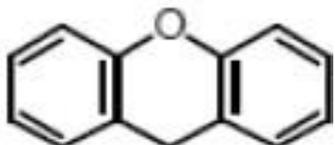
Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [7]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels;
- Colorants synthétiques.

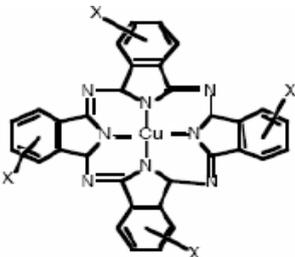
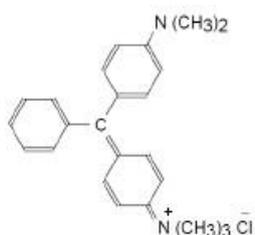
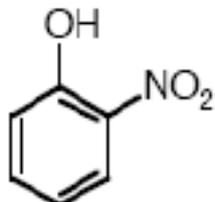
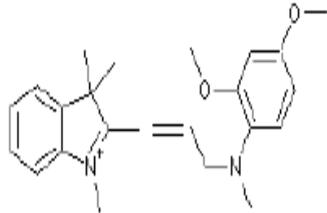
**1.4.2.3. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

**Tableau 1. 2 Classification chimique des colorants [8]**

Description	Colorants
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Deux noyaux benzéniques reliés par un groupement azoïque (-N=N-);</li> <li>-50% de la production mondiale de matières colorantes ;</li> <li>-10 à 15% de pertes durant les procédures de teinture, évacués sans traitement préalable dans les effluents ;</li> <li>-Cancérigènes, réfractaires aux procédés de traitements, très résistants à la biodégradation.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Azoïque</b></p> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Deux noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones ;</li> <li>-23 % de la production des colorants synthétiques ;</li> <li>-Très bonne stabilité à la lumière et aux agents chimique ;</li> <li>-Permet l'obtention des nuances : Orange, rouge, brun, vert et bleu.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Anthraquinoniques</b></p> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Résistance remarquable aux traitements de lavage ;</li> <li>-Solidité à la lumière très moyenne.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Indigoïdes</b></p> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Intense fluorescence ;</li> <li>-Utilisé en tant que marqueur lors d'accidents maritimes et traceur d'écoulement pour des rivières souterraines.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Xanthène</b></p> 

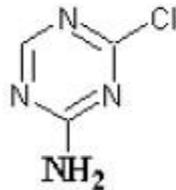
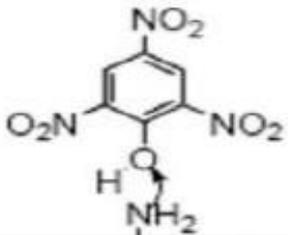
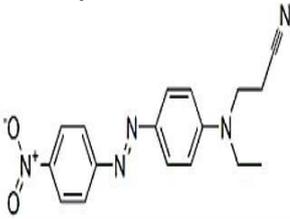
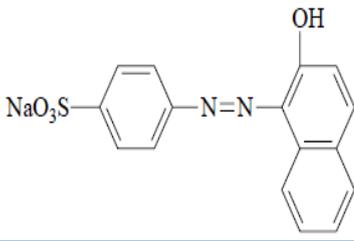
**Tableau 1. 3 (suite) Classification chimique des colorants**

Description	Colorants
<p>-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ;</p> <p>-Très stable et très utilisés.</p>	<p><b>Phtalocyanines</b></p> 
<p>-Plus ancienne classe des colorants synthétiques ;</p> <p>-Couvre la totalité de la gamme des nuances.</p>	<p><b>Triphénylméthanes</b></p> 
<p>-Ancienne classe de colorants, limitée en nombre ;</p> <p>-Structure moléculaire simple ;</p> <p>-Prix modéré.</p>	<p><b>Nitrés et nitrosés</b></p> 
<p>-Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique ;</p> <p>-Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</p>	<p><b>Polyméthiniques</b></p> 
<p>-Structure basée sur les aryles substitués de n-quilonéine et n-quilondiamine.</p>	<p><b>Quinoléique</b></p>

**1.4.2.4. 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.

**Tableau 1. 4 Classification tinctoriale des colorants [8]**

Description	Colorants
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Dernière classe de colorant apparue sur le marché ;</li> <li>-Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine.</li> </ul>	<p><b>Réactifs</b></p> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Caractères anioniques ;</li> <li>-Contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres ;</li> <li>-Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.</li> </ul>	<p><b>Directs</b></p> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Non-ioniques, insolubles dans l'eau ;</li> <li>-Donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques ;</li> <li>-Essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide.</li> </ul>	<p><b>Dispersés</b></p> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates ;</li> <li>-Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).</li> </ul>	<p><b>Acides ou anioniques</b></p> 

### 1.4.3. Mécanisme de fixation des colorants

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre comme suit [9].

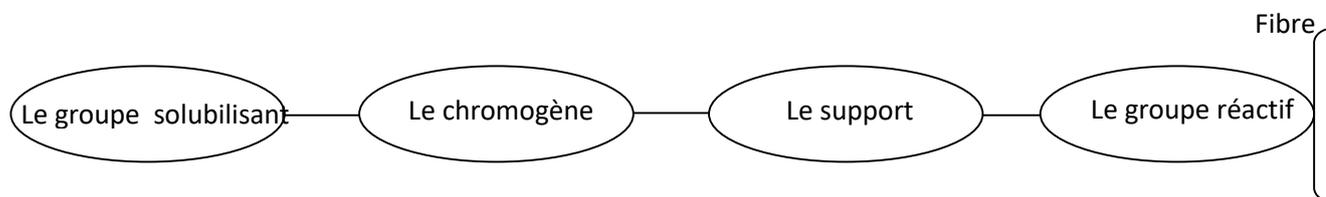


Figure 1-1 Schéma de la structure colorant-fibre

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ses constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [11].

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude austique- carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. Le pourcentage de fixation des

## Chapitre 02

# **Toxicité des colorants et Impact environnemental**

### 2.1. Toxicité des colorants:

#### 2.1.1. Définition de la toxicité

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes et mauvais pour la santé ou la survie chez toute forme de vie (animale telle qu'un être humain, végétale, fongique, bactérienne), qu'il s'agisse de la vitalité de l'entité ou d'une de ses parties (ex. : foie, rein, poumon, cœur, chez l'animal) [13]. La toxicité dépend de la structure atomique ou moléculaire du composé, et donc de son interaction avec la matière vivante [14].

La science qui étudie les substances toxiques est appelée toxicologie quand elle concerne l'Homme et écotoxicologie quand elle concerne les espèces et écosystèmes [13].

#### 2.1.2. Manifestation de la toxicité

La toxicité peut se manifester de deux façons:

a) **Directement au niveau d'une espèce** : on distingue alors :

- **La toxicité aiguë**, c'est-à-dire en cas d'administration massive et en une fois du xénobiotique (empoisonnement). Les effets sont alors immédiats ;
- **La toxicité subaiguë**, due à une absorption chronique pendant plusieurs mois (alcool). Les effets n'affectent en général que certains organes ;
- **La toxicité chronique ou à long terme**, où il y a sommation des doses absorbées jusqu'à atteindre la dose seuil, dans le cas de produits cumulatifs comme le plomb. Il se peut aussi qu'il y ait sommation des effets comme dans le cas des substances irritantes (tabagisme passif) ou mutagènes [14].

b) **Par accumulation tout au long d'une chaîne alimentaire (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, 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.

### 2.1.3. Mesure de la toxicité

#### 2.1.3.1. Tests "létaux"

Les mesures de toxicité aiguë sont les plus courantes. En toxicologie médicale, on utilise la notion de dose toxique. On calcule en particulier la "DL 50" (dose létale qui tue 50 % de la population). Dans les milieux aquatiques, cette notion n'est pas utilisable et on préfère celle de concentration toxique = CL 50 [15].

#### 2.1.3.2. Tests "sublétaux"

Dans les tests de toxicité sur l'eau, on recherche parfois une inhibition de la mobilité et non un effet létal difficile à mesurer. Le test daphnies mesure par exemple la concentration immobilisant 50 % de la population de ces petits crustacés en 24 h. = CI 50.-24h. Les truitotests sont également utilisés dans certaines usines de traitement d'eaux de surface pour la production d'eau potable.

Il est également possible de réaliser des tests d'inhibition de croissance d'algues unicellulaires : la croissance de cultures d'algues soumises à toxiques est mesurée (par numération au compte cellule ou spectrophotométrie) sur 3 à 5 jours et comparée à une culture témoin. On calcule la concentration qui diminue la croissance de moitié = CE 50. Les espèces les plus utilisées sont :

- *Scenedesmus subspicatus*,
- *Selenastrum capricornutum*,
- *Chlorella vulgaris*.

#### 2.1.3.3. Le pouvoir mutagène

En biologie, un mutagène est un agent qui change le génome (en général l'ADN) d'un organisme et élève ainsi le nombre de mutations génétiques au-dessus du taux naturel d'arrière-plan. Les mutagènes sont en général des composés chimiques ou des radiations [16].

Le test d'Ames est une des méthodes permettant de déterminer le pouvoir mutagène d'un produit chimique. On parle de risque CMR de certains produits chimiques : cancérigène, mutagène et reprotoxique.

Quelques exemples peuvent être cités :

- le benzopyrène, présent dans la fumée de cigarette et autres résidus de combustion incomplète ;
- le bromure d'éthidium, substance très utilisée en laboratoire de biologie moléculaire ;
- le dichlorométhane, solvant ;
- le diéthylpyrocarbonate, autre produit très utilisé en laboratoire de biologie moléculaire ;
- l'éthanal ;

- le trichloréthylène, solvant très utilisé [16].

Nous pouvons cité également d'autres tests de mesure du pouvoir mutagène tel que: le SOS Chromotest, ou le test micronoyau triton.

### **2.1.3.4. Les indices biotiques**

Ils recensent différentes espèces indicatrices ou bioindicateurs présentes dans le milieu naturel. On s'intéresse dans ce cas à l'impact des toxiques à long terme sur la faune et la flore. Ces indices constituent une bonne base pour évaluer la qualité des cours d'eau.

### **2.1.4. Aspect toxicologique des colorants**

La toxicité des différents types de colorants a été l'objet d'un grand nombre de travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries...etc) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires [17].

Nous pouvons classer quelques résultats de ces recherches comme suit :

#### **2.1.4.1. Classement de la toxicité selon le domaine de nuisance**

##### **a. Toxicité sur la santé humaine**

Certaines recherches ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Ces effets avec manifestation d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [18].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge) [19].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [19]

D'autres recherches [21] ont montré que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. 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 [22].

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 [19].

La granulomatose pulmonaire fut observée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [19].

### **b. Toxicité sur les milieux aquatiques :**

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [23].

La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [24]. Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions dont résulte souvent une diminution de la capacité de réaération des cours d'eau retardant ainsi l'activité de photosynthèse [25].

### **c. Toxicité sur les poissons :**

En général, le poisson renseigne bien sur la toxicité d'une colorant, il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, et est aussi source d'alimentation importante de l'homme. Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1 mg/l, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane [26]. Le colorant "noir de luxanthol G" utilisé pour la teinture de la viscosse, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/l [24]. Par contre, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à 100 mg/l [27].

#### ***2.1.4.2. Classement de la toxicité selon le type de colorant***

##### **a. Toxicité des colorants azoïques**

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [28]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal.

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [28] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérogènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [29]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (Agence américaine de protection de l'environnement), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [28].

### b. Toxicité des triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [30,31]. Des chercheurs ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour le mammifères.

La nature cancérogène des triphénylméthanés se manifeste principalement par voie bactérienne [32] ou levure [33,34]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [35]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [38]. Ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérogènes et mutagènes [39]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

### c. Toxicité des colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques et leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigüe [38].

On a également établi que ces colorants provoquent des tumeurs à l'emplacement de leur application [39]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [40,41]. Il peut également causer des irritations gastrointestinales avec nausées, vomissements et diarrhée [40,42]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [43] et une toxicité à court terme chez le porc [44].

### d. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont toxiques pour un large spectre d'insectes [45,46]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins et al. [47] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tétraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième stade des larves (L3) de ces parasites. Plus récemment, les colorants xanthènes ont été utilisés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [48].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [43], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [49,50].

### 1.1. Impact environnemental des effluents textiles

Les colorants rejetés par les industries textiles, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent une nuisance visuelle dans les eaux contaminées contribuant ainsi aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger certain pour l'homme et les écosystèmes. Ces dangers sont mis en évidence dans la figure 2-1.

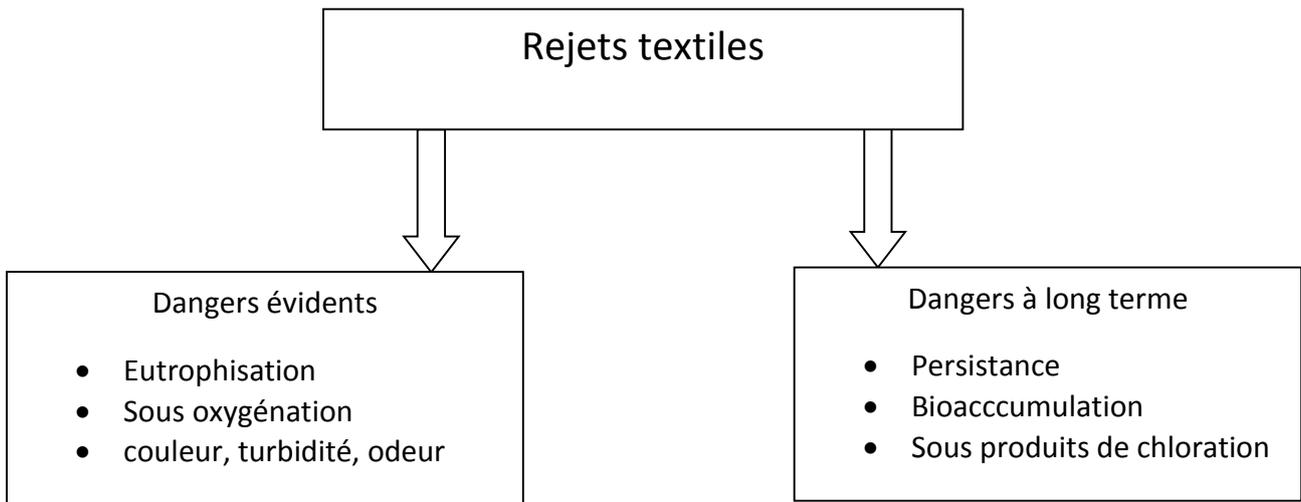


Figure 2-1 Les dangers potentiels liés aux rejets de l'industrie textile

### 2.2.1. Les dangers évidents

Parmi les dangers évidents liés aux rejets de colorants dans les eaux résiduaires des industries textiles, on distingue :

- **L'eutrophisation :**

L'eutrophisation est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques .

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 la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à la modification des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau, à la disparition ou à la forte réduction du nombre d'animaux et de certains végétaux ainsi qu'à la réduction de la teneur en oxygène [51].

- **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 [52] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganisme suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **La couleur, la turbidité, l'odeur :**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. WILLMOTT et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5 µg/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 [53].

### 2.2.2. Les dangers à long terme

- **La persistance :**

les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle [54]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

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

- **La bioaccumulation :**

Désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

- **Le cancer**

si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [55]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques [56] et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [57].

- **Les sous produits de chloration (SPC) :**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes [58] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [58,59].

## Chapitre 03

# Techniques de traitement des effluents

### 3.1. Introduction

Le secteur textile fait partie des branches d'activités générant une grande part des flux industriels de pollution. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très colorés et difficiles à traiter.

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Plusieurs paramètres sont pris en compte pour l'évaluation de la qualité des eaux et sont essentiels pour le choix des méthodes de traitement, parmi eux, on compte:

- **Certains paramètres physiques** : PH, température, salinité ;
- **Les matières en suspension (MES)**: paramètre (exprimé en mg/L) qui correspond à la pollution insoluble particulaire, c'est-à-dire à la totalité des particules solides de nature minérale ou organique véhiculées par les eaux résiduaire ;
- **La demande chimique en oxygène (DCO)**: représente la consommation d'oxygène (exprimée en mgO<sub>2</sub>/L) dans les conditions d'une réaction d'oxydation par le bichromate de potassium, en milieu sulfurique à chaud et en présence d'un catalyseur, de l'ensemble des matières oxydables (sels minéraux oxydables et la majeure partie des matières organiques);
- **La demande totale en oxygène** : mesure de la consommation d'oxygène (exprimée en mgO<sub>2</sub>/L) par une technique instrumentale qui réalise l'oxydation directe des matières organiques par une combustion catalytique à 900°C.
- **Demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)** : quantité d'oxygène consommée (exprimée en mgO<sub>2</sub>/L) dans les conditions d'essai (incubation à 20 °C et à l'obscurité après un laps de temps de 5 jours) pour assurer par voie bactérienne l'oxydation biologique des matières organiques dites biodégradables;
- **Azote global (NGI)** : quantité (exprimée en mgN/L) qui correspond à l'azote organique et ammoniacal et aux formes oxydées de l'azote (nitrites et nitrates);
- **Phosphore total (PT)** : quantité (exprimée en mgP/L) qui correspond à la somme du phosphore contenu dans les orthophosphates, les polyphosphates et les phosphates organiques [60].

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, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques. Le prétraitement est destiné à

retenir les particules solides (les débris solides volumineux, les sables), la pollution non miscible (les huiles, les graisses) ainsi que toutes les matières en suspension (MES). Il est considéré comme une étape importante à mettre en application afin de garantir ensuite un traitement performant.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types : physiques, chimiques et biologiques.

Physique ou physicochimique :

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- adsorption (sur charbon actif),
- osmose inverse, filtration,
- incinération

Chimique:

- oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- réduction (NaSO<sub>4</sub>),
- méthode complexométrique,
- résine échangeuse d'ions

Biologique:

- traitement aérobie,
- traitement anaérobie.

Après les traitements physico-chimique ou biologique, l'effluent issu de l'industrie textile ne peut, dans la plupart des cas, être rejeté en milieu naturel, tant que la matière organique n'a pas été réduite et ne répond pas aux normes en DCO qui sont de plus en plus strictes. C'est pourquoi un traitement tertiaire s'impose, afin d'améliorer la qualité de l'eau rejetée.

### 3.2. Les procédés de traitement physiques

Les procédés physiques permettent de séparer des molécules ou des espèces ioniques indésirables de leur environnement liquide mettant en œuvre diverses techniques séparatives n'impliquant généralement pas de réaction chimiques.

#### 3.2.1. La filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est aussi largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la nature des matériaux constitutifs on parle de:

- **membrane organiques:** fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polyamides...etc).
- **membranes minérales:** composées de corps minéraux tels que la céramique, qui peuvent travailler dans les conditions extrêmes de température et d'agressivité chimique. Xu a comparé les membranes organiques aux membranes céramiques et a montré que ces dernières ont une performance de nettoyage et de régénération exceptionnelle.
- **Les membranes composites :** qui sont apparues il y a une dizaine d'années sont caractérisées par une superposition de plusieurs couches et beaucoup plus fines que les membranes classiques.

Selon le diamètre de leurs pores, et donc des particules retenues, on trouve des membranes de microfiltration (MF) qui retiennent des particules de diamètre compris entre  $1\mu\text{m}$  et  $0.1\mu\text{m}$ ; des membranes d'ultrafiltration (UF) de  $0.1\mu\text{m}$  à  $0.01\mu\text{m}$ , des membranes de nanofiltration (NF), de  $0.01\mu\text{m}$  à  $0.001\mu\text{m}$  et des membranes d'osmose inverse (OI) aux alentours de  $0.0001\mu\text{m}$ .

membranes de MF,UF,NF, et OI sont généralement associées à d'autres procédés physico-chimiques tel que: la coagulation floculation, l'adsorption sur charbon actif et les techniques d'oxydation avancées comme la photocatalyse; soit biologiques comme les réacteurs à boues activées.

#### *a) La microfiltration*

La microfiltration élimine efficacement les particules, les algues, les protozoaires et les bactéries. Une partie de la contamination virale est retenue par ce procédé, bien que la taille des virus soit plus petite que les pores de la membrane de microfiltration car ils peuvent se lier au bio-film bactérien. La microfiltration peut être mise en oeuvre dans beaucoup de procédés de traitements différents lorsque des particules ayant un diamètre supérieur à  $0.1\mu\text{m}$  ont besoin d'être éliminées.

### ***b) L'ultrafiltration***

Peu applicable au traitement des eaux de surface, elle est essentiellement utilisée pour traiter les eaux souterraines à turbidité épisodique. Elle est également appliquée dans plusieurs domaines dans le cadre de traitement des effluents industriels, entre autres, l'industrie alimentaire et l'industrie du textile. L'ultrafiltration peut aussi être appliquée comme prétraitement de l'eau avant une nanofiltration ou une étape d'osmose inverse.

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

### ***c) La nanofiltration***

La nanofiltration est une technique qui a prospéré au cours des dernières années. Aujourd'hui la nano-filtration est principalement utilisée dans les procédés de purification d'eau, tels que l'adoucissement, la décoloration, et l'élimination de micropolluants. Dans les procédés industriels, la nano-filtration est utilisée pour éliminer des composants particuliers comme des agents colorants. Elle s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire. Cette technique est principalement utilisée pour l'élimination des substances organiques, telles que les micropolluants, et les ions polyvalents. Les membranes de nano-filtration ont une rétention modérée des sels monovalents.

### ***d) Osmose inverse***

Le phénomène d'osmose inverse peut être observé lorsque deux solutions de concentration différente sont séparées par une membrane semi-perméable, l'eau allant toujours de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée, pour tenter d'égaliser les concentrations dans les deux compartiments.

Le principe de l'osmose inverse est le suivant : si l'on applique à une solution aqueuse, en contact avec une membrane semi-perméable, une pression supérieure à la pression osmotique, de l'eau pure traverse alors la membrane. La perméabilité de la membrane peut être suffisamment petite pour permettre de filtrer quasiment toutes les impuretés, sels, ainsi que bactéries et virus.

Parmi les quatre types de procédés cités ci-dessus, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [61], cependant l'osmose inverse reste la plus répandue [62]. 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" [63].

### 3.2.2. Adsorption

L'adsorption phénomène de fixation superficielle sur un corps solide appelé adsorbant, d'un soluté appelé adsorbat. L'adsorption en phase liquide utilisée en traitement d'eaux résiduaires, essentiellement en finition, permet l'élimination de composés organiques peu ou pas biodégradables constituant la DCO « dure » par ailleurs souvent à l'origine de la coloration.

#### ➤ *Adsorption sur charbon actif*

Le Charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour réduire la couleur des effluents. Le charbon actif est un matériau poreux à haute capacité d'adsorption. Il est produit à partir de matières carbonées d'origine végétale ayant subi un traitement thermique appelé activation. Toutes les matières carbonnées peuvent être utilisées, mais différents critères économiques réduisent le choix aux : bitume, tourbe, houille de bois, coque de noix de coco.

Pour produire du charbon actif, deux procédés sont utilisés:

- Physique: carbonisation, puis activation (à 800/1000°C sous atmosphère contrôlée, en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau) avec un rendement de 10 à 15%.
- chimique (surtout à partir de bois): déshydratation par un agent chimique, carbonisation et activation (à 400/600°C) simultanées avec un rendement de 40%.

### 3.2.3. Coagulation-floculation

La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1m peut être de plusieurs années. La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. 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 décantation et/ou filtration.

#### a. La coagulation :

C'est un phénomène physicochimique d'agrégation des particules colloïdales d'une solution qui, grâce à l'ajout d'une substance chimique appelé coagulant, permet de supprimer les forces répulsives entre particules (ou répulsions intercolloïdales) par des mécanismes de déstabilisation et de neutralisation de leur charge, ce qui induit à la formation de floccs, qui vont davantage croître lors de l'étape

de floculation. Parmi Les coagulants les plus communément employés dans la pratique [64], on peut citer:

- Le Sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$
- Le Polychlorure d'aluminium  $Al_nOH_mCl_{3n-m}$ ,
- Le Chlorure ferrique  $FeCl_3$ , sulfate de fer  $FeSO_4 \cdot nH_2O$
- Le Sulfate ferrique  $Fe_2(SO_4)_3$ .

Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique.

### b. La floculation

La floculation est un mécanisme physicochimique d'agglomération de particules colloïdales déstabilisées qui, grâce à l'ajout d'une substance chimique appelée « flocculant », permet aux particules de s'agglutiner entre-elles pour former un floc (ou agglomérat de colloïdes) et facilitera ainsi leur décantation.

Les flocculants peuvent être distingués par leur nature (minérale ou organique), leur origine (synthétique ou naturelle) et le signe de leur charge électrique (anionique, cationique, non ionique). Parmi les flocculants, on peut citer : les flocculants minéraux et les flocculants organiques.

La silice activée est le premier flocculant minéral employé, c'est encore actuellement celui qui peut donner les meilleurs résultats, en particulier quand il est utilisé conjointement avec du sulfate d'aluminium. Il existe d'autres flocculants minéraux tels que certaines argiles, le carbonate de calcium précipité, le charbon actif en poudre, le sable fin...etc.

En ce qui concerne Les flocculants organiques, certains sont obtenus à partir de produits naturels : ce sont les alginates (extraits d'algues), les amidons (extraits de graines végétales), certains dérivés de la cellulose, certaines gommés...etc.

D'autres flocculants sont entièrement synthétisés. On distingue d'une part, les polyacrylamides à longue chaîne et à haute masse molaire, et d'autre part, les polyamines qui ont en général des chaînes plus courtes et des masses molaires plus basses.

La séparation solide-liquide du floc formé et de l'eau peut se faire par filtration, par décantation ou flottation [65,66]. La coagulation-floculation permet d'éliminer jusqu'à 90 % des matières en suspension et 75 % de la DBO.

Selon une étude menée par plusieurs chercheurs, les coagulants inorganiques tels que l'alumine 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. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau [67,68,69,70].

**3.3. Les procédés chimiques**

Les procédés physiques ayant des limites inhérentes à leur nature même il est nécessaire de faire appel à des procédés chimiques pour parfaire les traitements.

**3.3.1. Procédés d'oxydation**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont plus ou moins inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter.

Les oxydants puissants basés sur l'oxygène sans halogène (car ils ont la possibilité de créer des organohalogénés qui sont très nocifs) et sans métal sont attractifs pour les traitements des eaux parce qu'ils répondent à certains critères techniques: ils sont simples à manipuler, non corrosifs, et n'induisent pas de pollution secondaire. On peut citer parmi ces oxydants, le radical hydroxyle (OH• ), l'oxygène atomique (O), ozone (O3) et le peroxyde d'hydrogène (H2O2), [8]. Il faut toutefois noter que O3 et H2O2 sont fortement toxiques pour les microorganismes. Les oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux de surface ou industrielles sont résumés dans le Tableau 3-1 .

**Tableau 3. 1 Les oxydants les plus puissants utilisés dans les procédés d'oxydation**

Equation redox
$XeF + e \leftrightarrow Xe + F^-$
$2OF_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow O_2 + 4 HF$
$OH + H^+ + e \leftrightarrow H_2O$
$OH + e \leftrightarrow OH^-$
$O_3 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow O_2 + H_2O$
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_3O_2^+$
$HClO_2 + 3 H^+ + 4e \leftrightarrow Cl^- + H_2O$
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
$HO_2 + H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O_2$
$Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2 Cl^-$
$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$

### a) Procédé d'oxydation utilisant $H_2O_2$

Il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés,  $E^\circ = 1.76$  (V/ESH) à pH=0 et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.

### b) Procédé d'oxydation utilisant l'ozone

L'ozone, oxydant puissant ( $E^\circ = 2.07$  V/ESH à pH=0), dégrade les produits organiques par réaction très sélective, mais son efficacité est augmentée s'il est utilisé avec une irradiation UV, [60] L'ozone se décompose en  $O_2$  et O atomique selon les Équations énoncées ci-dessous, [61] cet oxydant ne minéralise pas complètement les produits récalcitrants [62]



L'ozone réagit avec certains composés toxiques comme les hydrocarbures aromatiques et les produits azotés  $NH_3-N$ , provoquant une oxydation incomplète des composés. Une autre limitation de l'utilisation de l'ozonation seule est la forte consommation d'énergie couplée à une courte durée de demi-vie (15-25 min), [63]. En raison du coût élevé de la production d'ozone, dans le cadre du traitement de composés organiques, l'application d'une dose élevée d'ozone en raison de sa plus faible réactivité avec certains sous-produits n'a pas d'intérêt économique, [64]. Malgré son coût élevé comme agent oxydant et sa faible solubilité dans l'eau, [65], il est employé dans des études sur le traitement des effluents chargés en produits récalcitrants tels que les colorants, et dans le traitement des eaux usées urbaines, [66]. Il a été observé que l'oxydation chimique n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

### 3.3.2. Procédés d'oxydation avancés

Le développement de ces méthodes est en plein essor, car elles permettent la minéralisation totale des polluants contenant des composés toxiques réfractaires, persistants et non-biodégradables. Ces techniques peuvent être employées soit en prétraitement conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels [67].

Le principe de base de ce type de procédés est représenté par un mécanisme radicalaire où l'entité radicalaire centrale est le radical hydroxyle  $\text{OH}\cdot$  ( $E^\circ = 2.8 \text{ eV}$ ); cette dernière est l'espèce oxydante la plus réactive que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux usées, et elle peut réagir sur les molécules organiques soit par substitution d'un atome d'hydrogène, soit par addition sur une double liaison éthylénique, soit encore, par transfert d'électron [68].

Les procédés d'oxydation avancée ont déjà prouvé leur efficacité dans le traitement des eaux renfermant des polluants organiques et semblent constituer une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques, ainsi qu'à la dégradation de diverses entités polluantes, telles que les tensio-actifs, accompagnant ces colorants dans les effluents textiles [69].

En effet, ces méthodes fournissent une solution complète à l'abattement de la pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc...). De plus, ces méthodes fonctionnent à température et pression ambiante et sont capables de traiter des débits et compositions variables. Cependant, les procédés d'oxydation avancés demandent souvent un investissement et des coûts opérationnels plus élevés que pour un traitement biologique. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc.

Les procédés d'oxydation avancée regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  au moyen du rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène [70].

Les POA regroupent différentes catégories, parmi lesquelles, on peut citer :

- Les procédés d'oxydation homogène : les radicaux sont générés par le procédé d'ozonation, le procédé de peroxonation  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ou alors par le réactif de Fenton.
- La photolyse homogène : les radicaux sont générés par photolyse UV du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou de l' $\text{O}_3$ , en solution homogène.
- La photocatalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ...
- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactif formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux.

### **a) Les procédés d'oxydation homogène : cas du réactif de Fenton**

Fenton avait décrit à la fin du XIXe siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [71]. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Fe<sup>2+</sup>, 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 [72]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [73] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :



La vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par le Fe(II) augmente lorsque le pH augmente ( $\leq 5$ ) car, dans cette gamme de pH, la forme prédominante Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> est beaucoup plus réactive que l'ion Fe<sup>2+</sup> [74]. 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. L'étude de dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton (système Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 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 [74].

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.

### **b) La photolyse homogène : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV [75]**

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O — O de la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm. Cette réaction conduit à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens [76].

La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique [77].

Le couplage des radiations UV avec le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone apporte un bénéfice dans le traitement de contaminants (composés persistants) qui nécessite des conditions d'oxydation élevées. La concentration en peroxyde d'hydrogène doit en outre être optimisée. L'efficacité de ces procédés dépend de la concentration en réactifs ( $O_3$  et  $H_2O_2$ ) et des longueurs d'onde appliquées [78].

### ***c) La photocatalyse hétérogène [75]***

La photocatalyse hétérogène apparaît comme une technique viable, qui ouvre des perspectives en matière de traitement de polluants dans des effluents gazeux et liquide. En effet, l'activation du semi-conducteur, sous une irradiation UV ( $\lambda < 400$  nm) permet la génération de radicaux libres  $OH^\bullet$  à partir de l'eau. Ces radicaux libres pourront alors réagir avec les polluants à dégrader.

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur, qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydo-réduction.

Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique.

En effet, 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 ( $H^+$ ) dans les couches de valences et libère des électrons libres ( $e^-$ ) dans la bande de conduction.

Les radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) sont produits par oxydation de l'eau ou des ions hydroxyle ( $OH^-$ ) obtenus à partir de l'eau adsorbée sur la surface du semi-conducteur irradié, alors que

les radicaux hydroperxoyles ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) sont obtenus à partir des radicaux anions superoxydes  $\text{O}_2^{\bullet-}$  [79].

### *d) Les procédés électrochimiques d'oxydation*

Les procédés électrochimiques constituent un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Généralement on rencontre deux catégories de procédés : électrochimie directe et électrochimie indirecte (Electro-Fenton).

Les procédés électrochimiques directs traitent les effluents industriels par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO<sub>2</sub> ; Ti/RuO<sub>2</sub>; Ti/SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Gr, etc.) sont couramment utilisées [80] [81] . Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables [60].

Les procédés électrochimiques indirectes (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer in situ le fer(II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, par réduction. Le peroxyde d'hydrogène est produit par réduction cathodique de l'oxygène, alors que les ions ferreux sont produits en solution par dissolution anodique d'une électrode de fer. Une fois dans le milieu, ces réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction Fenton.

### **3.4. Traitements biologiques**

On entend par épuration biologique des eaux, la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

#### *a) Traitement aérobie*

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

### ***b) Traitement anaérobie***

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de biotraitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Vences lau *et al* [83] ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [84]

Le tableau 3-2 présente les résultats d'études menées sur la réduction de colorants azoïques par bactéries anaérobie .

## Chapitre 03 : Techniques de traitement des effluents

**Tableau 3. 2 Quelques études sur la réduction de colorants azoïques par des bactéries aérobie incubées dans des conditions limitées en oxygène.**

Bactérie	Colorants	% de décoloration (temps d'action)	Référence
<i>Bacillus subtilis</i> IFO 3002	p-aminoazobenzene	80-90	[85]
<i>Bacillus subtilis</i> IFO 13719	2-carboxy-4-diméthylaminobenzène	100	[86]
<i>Aeromonas hydrophila</i> var 24B	Plusieurs colorants azoïques	50-90	[87]
<i>Aeromonas hydrophila</i> var 24B	Plusieurs colorants azoïques	40-100	[88]
<i>Sphingomonas xenophoga</i> BN6	Acide rouge 27; Acide orange 20; Acide orange 7; Acide rouge 14; Acide jaune 23; Acide noire 1	-	[89]
<i>Pseudomonas putida</i> mt-2	Acide violet 7 ; Acide orange 52 et acide jaune 17	100	[90]
<i>Enterococcus faecalis</i>	Orange II;	99.4	[100]
	Orange G;	95.1	
	Amarante	99.5	
	Acide jaune 23	4.0	
<i>Pseudomonas luteola</i>	Réactive rouge G	37.4	[101]
	Réactive RBB	93.2	
	Réactive RP2B	92.4	
	Réactive V2RP	88	
<i>Pseudomonas luteola</i>	Réactive rouge 22	90-99	[102]
<i>Pseudomonas GM3</i> <i>Pseudomonas Q3</i> <i>Pseudomonas Z1</i>	Acide violet 7	97,4; 94,2; 99,6	[103]
	Acide rouge 151	90,3; 91,4; 98,9	
	Réactive noire 5	91,1; 87,5; 94,6	
	Acide jaune 34	91,9; 90,0; 89,5	
<i>Pseudomonas pseudomallei</i> 13NA	Bleue directe 6	100	[104]
<i>Pseudomonas putida</i>	Acide orange 63 Acide rouge 114	-	[105]
	Acide orange 51		
<i>Pseudomonas sp. PR41-1</i>	Rouge de méthyle	-	[106]
	Rouge de Congo		
	Azobenzène		
	p-aminoazobenzène		

**3.5. Avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement**

Le tableau ci-dessous présente l'ensemble des techniques abordées dans ce chapitre, leur avantages, mais aussi leurs inconvénients.

**Tableau 3. 3 Principaux avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques et biologiques [85]**

Technologie	Avantages	Inconvénients
<b>Filtration sur membranes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Utilisation simple et rapide</li> <li>-Pas d'addition de produits chimiques</li> <li>-Faible consommation énergétique</li> <li>-Réduction de la couleur</li> <li>-Grands volumes traités</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Investissement important</li> <li>-Sélectif</li> <li>-Encrassement rapide des membranes</li> <li>-Pré et post traitement nécessaires</li> </ul>
<b>Adsorption</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Réduction efficace de la couleur</li> <li>-Technologie simple</li> <li>-Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Investissement et coût de fonctionnement élevés</li> <li>-Lent et limité en volume</li> <li>-Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible</li> <li>-Sélectif</li> <li>-Formation de boue</li> </ul>
<b>Coagulation/ Floculation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Equipement simple</li> <li>-Décoloration relativement rapide</li> <li>-Réduction significative de la DCO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Formation de boues</li> <li>-Adjonction de produits chimiques nécessaires</li> <li>-Fonctionnement onéreux</li> <li>-Coagulants non réutilisables</li> <li>-Réduction spécifique de la couleur</li> <li>-Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO</li> </ul>
<b>Procédés biologiques</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Aérobie</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Approprié pour les colorants Insolubles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Spécifique à certains colorants</li> <li>-Décoloration variable</li> <li>-Grandes quantités de boues générées</li> <li>-Besoins énergétiques Importants</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Anaérobie</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction</li> <li>- Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beaucoup de produits toxiques non dégradés</li> <li>- Nécessite de grands réservoirs d'aération</li> </ul>

**Tableau 3. 4 Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques classiques, et procédés [85] chimique avancés**

Procédé	Avantages	Inconvénients
<b>Oxydation chimique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé simple et efficace utilisant un oxydant puissant</li> <li>- Génération d’ozone sur site (pas de risque de stockage)</li> <li>- Destruction effective des polluants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Investissement coûteux</li> <li>- Besoin important en énergie</li> <li>- Production, transport et gestion des oxydants (autre que l’ozone)</li> <li>- Prétraitement indispensable</li> <li>- Formation de composés intermédiaires (inconnus)</li> <li>- Production de boues</li> </ul>
<b>Procédé Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Oxydant impuissant pour quelques polluants</li> <li>-Applicable aux polluants liquide et solide</li> <li>- Simple mise en oeuvre du procédé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite un apport constant en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>- Régénération du catalyseur limitée</li> <li>- Sensible aux milieux anioniques</li> </ul>
<b>O<sub>3</sub>/UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxydant puissant</li> <li>- Production relativement simple</li> <li>-Formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Traitement très onéreux</li> <li>- Formation de sous-produits d’oxydation inconnus</li> <li>- Dégradation lente</li> </ul>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Source directe de radicaux hydroxyles (production in situ)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Nécessite des ajouts en produit chimique</li> <li>- Transport, stockage et manipulation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>- Coefficient d’adsorption du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> faible</li> </ul>
<b>Photocatalyse hétérogène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Installation simple à mettre en oeuvre</li> <li>- Elimination efficace des polluants organiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Récupération du photocatalyseur</li> <li>- Rendement relativement faible</li> <li>- Colmatage des filtres</li> </ul>

# Conclusion générale

L'eau, ressource indispensable à la vie, est sujette à différentes formes de pollution. à leur tête figure la pollution engendrée par les effluents industriels textiles..

Ces rejets colorés présentent une certaine persistance dans l'environnement due à la stabilité et la faible biodégradabilité des particules de colorantes qu'ils contiennent. Certains colorants peuvent être très toxiques, et leur persistance peut nuire gravement à la santé de l'homme, ainsi qu'aux écosystèmes aquatique .

Cette problématique a suscité les chercheurs à mettre en application plusieurs méthodes de traitement afin d'éliminer ces polluants organiques ou tout au moins de diminuer leurs impacts. Les méthodes de traitement peuvent être, physiques, chimiques, ou biologiques

Les traitements physico-chimiques traditionnels (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour la dépollution des effluents industriels; bien qu'elles soient rapides, ces méthodes s'avèrent généralement peu efficaces en regard des normes exigées sur les rejets. Elles sont très coûteuses et chargent les rejets finaux en nombreux produits chimiques. Il apparaît donc intéressant de mettre au point des traitements alternatifs, notamment par voie biologique, qui ont l'avantage d'être moins coûteux, moins polluants et plus efficaces car plus spécifiques

Une élimination efficace de certains colorants peut être atteinte par l'utilisation de procédés d'oxydation purement chimiques, en particulier la chloration et l'ozonation. Cependant ces méthodes sont peu répandues à cause de la formation de composés chlorés cancérigènes et des forts coûts d'équipement et de fonctionnement.

A cet effet, de nombreux progrès restent encore à faire pour développer des techniques plus efficaces d'élimination des colorants. C'est dans ce but, que les procédés d'oxydation avancée ont été mis au point, donnant des résultats plus encourageants.

Le choix d'un procédé de décontamination d'effluents pollués par les colorants est donc axé sur l'efficacité, l'utilisation ou non de produits chimiques et le coût des installations du procédé.

Ce travail de Master a consisté en une synthèse bibliographique concernant la toxicité des colorants et les dangers de leur présence dans les eaux résiduaires ainsi que les différentes voies de traitements ayant pour objectif l'élimination des colorants toxiques présents dans les eaux

## Bibliographie

- [1] H. Ben Mansour, O. Boughzalaa, D. Dradic, D. Barilliera, L. Chekir-Ghedirab, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau, Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) ISSN 0992-7158 (imprimé) 1718-8598 (numérique),2011
- [2] J.C Boeglin. Pollution industrielle de l'eau- Caractérisation, classification, mesure. Technique de l'ingenieur. ARTICLE / RÉF : G1210 V2.2007.
- [3] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, 1995
- [5] U. Pagga et D. Brown . The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15.
- [6] M. Capon., V. Courilleux et C. Valtte. Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN 2-9502444-2-4. 1999.
- [7] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris
- [8] Y. Ancer N. Gougam. Etude de l'adsorption de colorants textiles par un adsorbant d'origine minérale. Ecole Nationale Polytechnique. 2016.
- [9] T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Faculté de Virginie, Institut Polytechnique. 2001.
- [11] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.
- [12] N. Oubagh. Decontamination des eaux contenant des colotants textiles et des adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Université Mouloud mameri. 2011.
- [13] Toxicité , site internet : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Toxicit%C3%A9>
- [14] Toxicité, site internet : <http://www.futura-sciences.com/sante/definitions/medecine-toxicite-6517>
- [15] Toxicité, Site: [internet://www4.acnancymetz.fr/ia54circos/ienstmax/sites/ienstmax/IMG/pdf\\_La\\_toxicite\\_et\\_son\\_evaluation.pdf](http://www4.acnancymetz.fr/ia54circos/ienstmax/sites/ienstmax/IMG/pdf/La_toxicite_et_son_evaluation.pdf)
- [16] mutagène, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Mutag%C3%A8ne>.

- [17] S. Hammani. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Université Paris Est, Université Tnis EL Manar. 2008.
- [18] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat ? Université Chouaib Doukkali. Maroc. 2001.
- [19] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « Précis de médecine du travail ». 5ème Edition Masson , 838-845. 1987.
- [20] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de boeck, Bruxelles, 10. 2004.
- [21] L. Hansser, « Tartrazine on trial ». *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1019-1026. 1984.
- [22] T. Norseth, « The carcinogenicity of chromium ». *Environ. Health prespect*, 15, 255- 270. 1981.
- [23] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, « Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon ». *Langmuir*, 15, 5997-6003. 1985.
- [24] G. Bringmann, R. Kuhn, *Ges. Ing*, 80, 115-120. 1959.
- [25] V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Heal, « Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II ». *J. Water Wood Research*. 10, 926-935. 1978.
- [26] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, *Chem. Ind*, 12, 523. 1957.
- [27] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, *Chem. Ind*, 12, 1957, 523.
- [28] IARC (International Agency for research on cancer) , Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France . 1982.
- [29] S. Tsuda., N. Masusaka. H. Madarame. The comet assay in eight mouse organisms result with 24 azo compounds. *Mutations research* 465, 11-26. 2000.
- [30] R.D. Combes., R.B. Haveland-Smith. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) 101-243. 1982.
- [31] B.P. Cho., T. Yang., L.R. Blankenship, *Chem. Res. Toxicol.* 16, 285-294. 2003.
- [32] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour* 97, 166-168. 1981.
- [33] K. Kwasniewska., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34, 323-330. 1985.
- [34] J.A. Bumpus., B.J. Brock, *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1143-1150. 1998.
- [35] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enz. Microbioal Techn.* 22 .1998.
- [36] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enz. Microbioal Techn.* 22. 1998.

- [37] W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, *Mutation Research* 58, 269-276. 1978.
- [38] C.L. Jenkins, *Arch. Environ. Health* 40 (5) 7–12.1978.
- [39] O. Yoshida., T. Harada., M. Miyagawa., T. Kato., *Igaku No. Ayumi* 79. 421–422.1971.
- [40] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, *Urology* 9 (2) 180–181.1977.
- [41] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, *J. Urol.* 100, 775–778. [42]63.1968.
- [43] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, *Endoscopy* 14 (4) 119–123. 1982.
- [44] J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, *Food Cosmet. Toxicol.* 13 (2) 167–176. 1975.
- [45] I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, *Food Cosmet. Toxicol.* 7, 17–24. 1975.
- [46] J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4, 883-886. 1975.
- [47] J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16 , 35-41. 1964.
- [48] J.M. Jamison., K. Krabill., A. Hatwalkar., E. Jamison, C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14 1075-1084. 1990.
- [49] J.D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 , 409-436.1967.
- [50] T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2 , 1092-1096.1973.
- [51] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS); Toxicity substances hydrology program, valable sur le site Internet: <http://toxics.usgs.gov>. 2006.
- [52] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.
- [53] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114 ,38-41.1998.
- [54] P. Cooper. *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press. 1995.
- [55] R. Ganesh, *Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.:* Virginia polytechnic institute and state university, p.193. 1992.
- [56] M.A. Brown, S.C. Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3).405-414. 1993.
- [57] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutation research (506/507)*, 55-63.2002
- [58] Santé Canada, *Chloration de l'eau, votre santé et vous.* 1999.

- [59] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au Canada, p. 3. 1998.
- [60] J.C. Boglin. Pollution industrielle de l'eau. Caractérisation, classification, mesure. Technique de l'ingénieur. 2007.
- [61] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507), 55-63.62 . 2002.
- [63] K. Kwasniewska., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34, 323-330.64 Von Gunten, 2003a.1985.
- [64] J.A. Bumpus., B.J. Brock, Appl. Environ. Microbiol. 54, 1143-1150.1988.
- [66] Gong et al., 2008; Lee & van-Gunten, 2009
- [67] Neamtu M, Siminiceanu I., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A., J. Dyes and Pigment., 2002.
- [68] K.V.K. Rao., Toxicol. Lett. 81 ,107-113.1995.
- [69] H. Hidaka, J. Zhao , K. Nohara, K. Kitamura , Satoh Y., E. Pelizzetti and N. Serpone Photocatalyzed mineralization of non-ionic, cationic and anionic surfactants at TiO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O interfaces, In "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. 1993.
- [70] O. Joseph .Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. s.l. : Thèse doctorat, chimie de Lyon, 2009.
- [71] H. J. H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899-910..1894.
- [72] F.J Benite, J.L. Acer o, F.J. Real et A.I. Leal. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Res.*, 35, 1338-1343. 2001.
- [73] F. Haber and J. Proc. Roy. Soc. London , A. 147, 332-351. 1934.
- [74] W.G. Ku o. Decolorization dye wastewater with feteon's reagent. *Water Res.* 26, 881-886.1992.
- [75] Y. Ancer. Méthodes de décoloration des effluents textiles. Ecole nationale polytechnique .2016.
- [76] V. Craeynest, K.H Van Langenhove, R.M. Stuetz. AOPs for VOCs and odour treatment Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Londres, Angleterre : Publishing, Alliance House.2004.
- [78] R. Saulegab . Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe<sup>2+</sup> and UVA light. s.l. : Appl. Cat. B. Environ, 2001.

- [79] Wen.S, Zhao.J, Sheng.G,FuJ, Pen.P Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO<sub>2</sub> water interfaces. s.l. : Chemosphere, 2002.
- [80] Gandini D., C. Comninellis, N.B. Tahar., A. Savall. Électrodépollution : Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. s.l. : Actualité Chimique, 1998.
- [81] RAJESHWAR K. et J.G. IBANEZ, Environmental electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement. Londres, Angleterre, : Academic Press, 1997.
- [82] Comninellis C., P. Seigneur, P. Péringier et E. Plattner. Dégradation des polluants organiques industriels : traitement électrochimique, biologique et leur couplage. 1992.
- [83] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments P 67-78. 2002.
- [84] J.S. Taylor, E.P. Jacobs. Water treatment membrane processes. Reverse Osmosis and Nanofiltration, McGraw-Hill, New York.1996.
- [86] Horitsu , H., M. Takada , E. Ida ka, M. Tomoyeda et T. Ogawa . Degradation of p-aminoazobenzene by Bacillus subtilis. Eur. J. Appl. Microbiol., 4, 217-224. 1997.
- [87] C. ome, T. Ogawa , D. Koga et E. Ida ka . Biodegradability of azo and triphenyl methane dyes by Pseudomonas pseudomallei 13NA. J. Soc.Dyers Colour., 97, 166-169. 1981.
- [88] E. Ida ka, Y. Ogawa. Degradation of azo compounds by Aeromonas hydrophila var. 2413. Dyers Colour., 94, 91-94. 1978.
- [89] Yat ome C., T. Ogawa , H. Hayashi et T. Ogawa (1991). Microbial reduction of azo dyes by several strains. J. Environ. Sci. Health, A 26, 471-485.
- [90] J. Rau, H.J. Knac kmuss et A. Stolz . Effects of different quinoid redox mediators on the anaerobic reduction of azo dyes by bacteria. Environ. Sci. Technol., 36, 1497–1504. 2002.
- [100] H. Ben Mansour, D. Bariller , D. Correler ,K. Ghedira , L. Che kir et R. Mosrati . In vitro mutagenicity of acid violet 7 and its degradation products by Pseudomonas putida mt- 2: Correlation with,chemical structure. Environ. Toxicol. Pharmacol., 27.2009. 231- 236
- [101] B.Y. Chen. Toxicity assessment of aromatic amines to Pseudomonas luteola: chemostat pulse technique and doseresponse analysis. Proc. Biochem., 41, 1529–1538. 2006.
- [102] T.L. Hu. Kinetics of azoreductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by Pseudomonas luteola. Water Sci. Technol., 43, 2, 261–269. 2001.
- [103] J.S. Chang, C. Chou, Y.C. Lin, P.J. Lin , J.Y. Ho et T.L. Hu . Kinetic characteristic of bacterial azo dyes decolorization by Pseudomonas luteola. Water Res., 35, 2841-2850. 2001.

[104] J. Yu , X. Wang et P.L. Yue. Optimal decolorization and kinetic modeling of synthetic dyes by *Pseudomonas* strains. *Water Res.*, 35, 3579-3586. 2001.