

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département de Génie Chimique
Laboratoire de La Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Master
Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Méthodes de décoloration des effluents
liquides**

Proposé et dirigé par :

Dr S.HADDOUM

Dr F.MEZIANI

Etudié par :

Mlle. Yasmine ANCER

Soutenu le 18 Juin 2016, devant le jury composé de :

Présidente	Mme A.MEFTI	Maitre de Conférences A	ENP
Examinatrice	Mme F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Examinatrice	Mlle F. KIES	Maître de Conférences B	ENP
Promotrice	Mme S.HADDOUM	Maître de Conférences B	ENP
Promotrice	Mme F.MEZIANI	Maître Assistante A	ENP

ENP 2016

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma mère, qui grâce à son dévouement, son soutien et aux prix de tous les sacrifices consentis à mon égard, a œuvré pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie. Tous les mots et dédicaces ne sauraient exprimer ma gratitude et mon amour incommensurable.

Ma sœur, mon idole, ma source de joie, de rire, de réconfort, qui m'apporte le soutien, et l'encouragement nécessaire.

Ma binôme, Naziha, pour tout ce que nous avons vécu au fil des trois dernières années, tous ce que nous avons appris et fait ensemble, tous nos moments difficiles qui à notre manière avons pu en faire des moments inoubliables.

Massi, en souvenir de tous nos éclats de rire, j'espère de tout mon cœur que notre trio durera éternellement.

Ma meilleure amie, Gousseem Nihel, une fille qui apporte tant de belles choses dans ma vie, par son amitié, sa tendresse, son écoute et sa graine de folie.

Oussama, une personne sans laquelle ma vie n'aurait pas de sens, qui fait en sorte que tous mes jours soient illuminés en ayant un sourire au bout des lèvres.

Mes amis et toute personne que je porte dans mon cœur, Sarah, Lydia, Houda, Amine, Abdou, Badek.

Remerciements

Mes vifs remerciements vont à Mme Mefti qui me fait l'honneur de présider le jury,

Je remercie également Mme Mohellebi et Mlle Kies qui ont bien voulu m'accorder de leur temps afin d'évaluer le présent travail,

Je tiens à remercier chaleureusement Mmes Haddoum et Meziani, mes encadreurs, pour leur disponibilité et leurs conseils éclairés qui m'ont guidée tout au long de l'élaboration de ce projet,

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans la formation de qualité et le savoir qui m'a été transmis tout au long de ces trois dernières années de spécialité par tous les enseignants du département du Génie Chimique,

J'exprime ma profonde reconnaissance aux êtres qui me sont les plus chers, ma mère et ma sœur,

A tous mes amis, toujours présents, qui à leur manière ont su rendre les moments difficiles plus agréables à vivre, un énorme merci,

Je termine en remerciant toute notre promotion du génie chimique, avec qui j'ai partagé tant de moments mémorables.

ملخص

النفايات السائلة من صناعة الغزل والنسيج تعد ضرر هائل على صحة الإنسان، وخاصة الأصباغ المختلفة التي تستخدم في زيادة تحسين الصبغة. لذلك تصريف المياه التي تكون عالية التركيز من الأصباغ، في معظم الحالات، يكون مباشرة دون معالجة إلى الأنهار.

هذه المياه الملونة تشكل مشكلة على الصحة لأن العديد من هذه الأصباغ سامة مما يشكل مصدرا للتدهور البيئي، مما يتطلب العلاج المناسب.

الهدف من هذا العمل هو وصف طرق مختلفة من القضاء ومعالجة هذه النفايات، بما في ذلك الطرق الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية والطرق الكيميائية.

الكلمات المفتاحية : التلوث والملوثات، والأصباغ، وطرق المعالجة.

Abstract

Textile industry effluents present massive nuisances for the human health, in particular the various colouring agents which are used in excess to improve the dyeing. Therefore, wastewaters are highly concentrated in dyes which are in most cases, directly discharged towards streams without preliminary treatment.

These colorful effluents raise an esthetic problem but also a sanitary one, because many of these dyes are toxic constituting a source of environmental degradation, thus requiring appropriate treatment.

This study has for objective the description of various techniques for the removal of these pollutants from wastewaters, including physical and chemical methods, biological and chemical methods.

Keywords : pollution, pollutants, dyes, treatment methods.

Résumé

Les effluents de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé, en particulier lorsque des colorants sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se retrouvent fortement concentrées en colorants qui sont dans la plupart des cas, directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème « esthétique », mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique constituant une source de dégradation de l'environnement, nécessitant donc un traitement adapté.

A cet effet, ce Master a pour objectif 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

Liste des abréviations

Introduction générale.....	13
Chapitre I : Généralités sur la pollution	15
I.1 Introduction	16
I.2 Classification de la pollution.....	16
I.2.1 Classification selon la nature du milieu	16
I.2.2 Classification selon l'origine de la pollution	17
I.2.3 Classification selon le type de polluant.....	18
I.3 Les types de polluants présents dans les eaux usées	19
I.4 Les paramètres de pollution des eaux.....	20
Chapitre II Méthodes de traitement des eaux usées	23
II.1 Introduction	24
II.2 Les paramètres indicateurs de la qualité des eaux	24
II.3 Les méthodes de traitement des eaux usées.....	24
II.2.1 Méthodes physico-chimiques.....	25
II.2.1.1 Filtration sur membrane.....	26
II.2.1.2 La microfiltration.....	26
II.2.1.3 L'ultrafiltration.....	26
II.2.1.4 La nanofiltration	26
II.2.1.5 Osmose inverse.....	27
II.2.1.6 Adsorption	27
II.2.1.7 Coagulation-floculation	28
II.2.1.8 Flottation.....	30
II.2.2 Traitement microbiologique des colorants.....	31
II.2.2.1 Traitement aérobie	31
II.2.2.2 Traitement anaérobie	32
II.2.3 Méthodes chimiques	32

II.2.3.1 Procédé d'oxydation classique	32
II.2.3.2 Procédés d'oxydation avancée.....	34
II.4 Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des eaux polluées	39
Conclusion générale	41
Références bibliographiques	44

Liste des tableaux

Tableau II. 1 : Temps de décantation de différentes particules d'après la loi de Stokes.	29
Tableau II. 2 : Résultats de certains procédés d'oxydation avancée pour le traitement de différents colorants.....	38
Tableau II. 3 : Principaux avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques conventionnels	39
Tableau II. 4 : Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques classiques, et procédés chimique avancée.....	40

Liste des figures

Figure II. 1 : Processus de coagulation, floculation et de sédimentation.....	28
Figure II. 2 : Principe de la réaction de Fenton	35
Figure II. 3 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	37

Liste des abréviations

EPA US Environmental Protection Agency

POA Procédés d'oxydation avancée

MES Matière en suspension

DCO Demande chimique en oxygène

DBO Demande biologique en oxygène



*Introduction
générale*

Introduction générale

De nos jours, la protection de l'environnement est un devoir majeur pour l'humanité.

Les activités industrielles représentent, au-delà des bénéfices et intérêts économiques, une source de pollution très importante et contribuent à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui perturbent le cycle de l'eau nuisant ainsi à sa qualité.

Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers contenant dans la plupart des cas, des composés organiques très stables.

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement du fait de l'utilisation de colorants qui causent de sérieux problèmes de par leur stabilité, leur toxicité et leur faible biodégradabilité. Annuellement, 700.000 tonnes de colorants sont produits [1]. Environ 1 à 20 % de cette production se perd lors du processus de teinture, et sera entraînée dans les effluents caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et une bio toxicité accrue à l'égard des bactéries. 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.

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces effluents colorés réfractaires dans le milieu naturel, des méthodes de traitement ont été développées. Les colorants peuvent être éliminés par des procédés physico-chimiques, tels que l'adsorption sur charbon actif, la filtration, la floculation par des agents chimiques, par des procédés biologiques reposant sur des micro-organismes indigènes du sol pour la dégradation des polluants organiques, ou encore par des procédés d'oxydation chimique efficaces mais onéreux et générateurs d'une pollution secondaire (formation de composés chlorés cancérigènes)

L'incapacité et les inconvénients de ces méthodes conventionnelles à éliminer efficacement ces polluants est la preuve que de nouveaux systèmes de traitement sont nécessaires.

Ainsi donc, les chercheurs se sont mobilisés pour la mise en œuvre de procédés innovants afin de traiter ces polluants. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement des eaux usées, les procédés d'oxydation avancée apportent une solution efficace.

Le présent travail sera réparti en deux chapitres :

- Le premier chapitre portera sur une synthèse bibliographique sur la pollution et la présence des polluants dans l'eau.
- Le deuxième chapitre traitera des différents procédés de traitements des eaux usées, notamment les méthodes conventionnelles et les méthodes innovantes.



Chapitre I
Généralités sur
la pollution

I.1 Introduction

De toutes les composantes de notre environnement, l'eau est sans doute l'élément fondamental de la vie quotidienne. L'eau s'apprête aujourd'hui aux usages les plus divers : domestiques, industriels, agricoles et énergétiques ; malheureusement, elle semble avoir été le premier milieu à montrer des signes visibles de pollution. Ainsi, le problème de la pollution des eaux est devenu un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et pourrait constituer à long terme un réel danger pour l'avenir de l'humanité.

a) La pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques [2].

b) La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. La pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines [3].

I.2 Classification de la pollution

La pollution peut être classée selon divers critères, reposant sur la nature du milieu (air, sol ou eau), l'origine qu'elle soit urbaine, domestique, agricole ou industrielle, ou bien sur la nature du polluant où on retrouve la pollution physique, chimique ou biologique.

I.2.1 Classification selon la nature du milieu

Différents milieux peuvent être touchés par la pollution. On distingue la pollution de l'air, la pollution du sol et la pollution de l'eau.

a) Pollution de l'air

Elle concerne la dégradation de l'air qu'on respire à cause de substances polluantes telles que l'oxyde de soufre, l'ozone, les oxydes d'azote et les métaux lourds présents dans l'atmosphère, issus principalement des transports, et des industries de combustion. Ce type de substances augmente le risque d'asthme ainsi que les dommages sur le système reproductif [4]. Les polluants tels que le mercure affectent aussi la faune et la flore puisque les animaux

par le biais de la chaîne alimentaire se retrouvent avec de grandes concentrations de toxines dans leur corps.

b) Pollution du sol

C'est toute forme de pollution touchant à n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain...etc.), qui une fois pollué devient à son tour source de diffusion de polluants dans l'environnement par exemple via l'eau et la poussière [4].

c) Pollution de l'eau

C'est la contamination des eaux par des déchets, des micro-organismes ou des produits chimiques (rejets ménagers, produits utilisés en agriculture, déversement des hydrocarbures dans les océans etc).

L'eau est le principal transporteur de produits chimiques toxiques dans l'environnement, et les risques associés à cette pollution dépendent de la façon dont l'eau est utilisée. L'homme peut alors être directement affecté par cette eau par le biais de la potabilisation ou indirectement par la consommation de poissons contaminés. La mauvaise solubilité de ces produits dans les eaux et leur bonne solubilité dans les graisses font qu'ils s'accumulent dans les tissus des poissons. Dans de nombreux cas, l'impact de ces produits chimiques sur la faune est plus important que leurs effets sur la santé humaine [5].

1.2.2 Classification selon l'origine de la pollution

On distingue, selon l'origine de la pollution, quatre classes de pollution : urbaine, agricole, microbiologique, naturelle et industrielle.

a) Pollution urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique en effet, les populations génèrent les trois quart des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux ménagères et d'eaux contenant des déjections humaines.

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, cependant ces dernières doivent subir un prétraitement afin d'avoir des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques et permettre ainsi de les traiter simultanément [4].

b) Pollution agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est

intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [6].

c) Pollution microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [7].

d) Pollution naturelle

Ce phénomène se retrouve dans toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 soluble dans l'eau et donnant de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [6].

e) Pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes [8].

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

I.2.3 Classification selon le type de polluant

Selon le type de polluants, on peut diviser la pollution en trois catégories : la pollution physique, la pollution chimique et la pollution biologique.

a) Pollution physique

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

b) Pollution chimique

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

c) Pollution biologique

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

I.3 Les types de polluants présents dans les eaux usées

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces dernières divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie et d'autres activités [9].

a) Les polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. On retrouve dans cette catégorie de polluants, des phénols, des hydrocarbures, des colorants, des détergents et des pesticides, qui constituent de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques mais également des rejets industriels qui provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune.

Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération.

Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique car les micro-organismes vont chercher celui-ci dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure qui va se dégager sous forme de sulfure d'hydrogène [9].

b) Les polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de leurs rejets dans l'environnement [10].

I.4 Les paramètres de pollution des eaux

a) Les matières en suspension (MES)

Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu et les espèces animales en souffrent [11]. Elles peuvent rendre les eaux très opaques et provoquer ainsi une eutrophisation.

b) Les sels minéraux

De par les masses mises en cause et les effets biologiques des polluants majeurs, ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages industriels si leur concentration est importante [12].

c) Les éléments nutritifs

L'agriculture n'est pas la seule responsable des rejets dans l'environnement d'azote, de phosphates et d'autres éléments nutritifs, bien que dans les pays développés, elle joue un rôle majeur à cet égard et est d'environ les 2/3 des rejets d'azotes dans les masses superficielles d'eau douce et de mer et d'environ 1/3 de phosphore [10]. Ces éléments sont à l'origine de l'eutrophisation (prolifération des algues).

L'azote est déjà présent en abondance dans la nature, comme résidu de la vie des végétaux (humus du sol), des animaux (lisiers) et des hommes (rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques). Il peut aussi être apporté par des engrais minéraux de synthèse. Les nitrites sont rarement présents dans les eaux de surface (moins de 1mg/l), mais leur présence peut être suspecte car elle est souvent liée à une détérioration microbiologique de l'eau.

En revanche, les nitrates (stade final de l'oxydation de l'azote) sont beaucoup plus abondants. Ils sont très solubles et peuvent s'infiltrer dans le sol et dans les eaux souterraines ou se déverser dans les cours d'eau par ruissellement. Les limites imposées en 2001 sont de 50 mg/L et de 0.1 à 0.5 mg/L pour les nitrates et nitrites, respectivement [13].

c) Les matières colorantes

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir des effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières organiques en suspensions [14].

Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées.

En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants.

- L'origine de matières colorantes

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en générale.

Les matières colorantes modifient la transparence et l'éclairement du milieu ; l'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [14].

- La toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. Selon l'EPA (US Environmental Protection Agency), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [15].

- L'utilisation des colorants

Pour se rendre compte de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants qui sont :

- Les textiles (60%)
- Les papiers (10%)
- Les matières plastiques et élastomères (10%)
- Les cuirs et les fourrures (3%)

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie [15].

Chapitre II
Méthodes de
traitement des
eaux usées

II.1 Introduction

Toute activité humaine a un impact sur l'intégrité des écosystèmes. Au cours du dernier siècle, la connaissance et la recherche sur la présence, le devenir et les effets des produits chimiques dans l'environnement s'avèrent indispensables et attirent l'attention de plusieurs chercheurs.

L'industrie textile est parmi les industries qui génèrent beaucoup de déchets organiques. Les effluents sont saturés en polluants organiques et présentent de forts taux de DCO (Demande Chimique en Oxygène), ce qui pose un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique. Parmi ces déchets organiques, on retrouve des colorants et certains dérivés tensioactifs qui sont difficilement dégradables et que l'on substitue de plus en plus par d'autres produits plus facilement biodégradables.

II.2 Les paramètres indicateurs de la qualité des eaux

Plusieurs paramètres sont pris en compte afin de déterminer la qualité d'une eau et donc la conception d'une station d'épuration. Ils sont essentiels dans le choix de la méthode de traitement et dans le dosage des réactifs selon les polluants. Parmi eux, on compte :

- La température,
- Le pH,
- Les matières en suspension (MES),
- La demande chimique en oxygène (DCO),
- La demande biologique en oxygène (DBO),
- Le phosphore total,
- Les métaux lourds et hydrocarbures

II.3 Les méthodes de traitement des eaux usées

Afin de traiter une eau industrielle usée, il est nécessaire de choisir les méthodes de traitements les plus adaptées, en fonction de plusieurs critères : les objectifs de la qualité d'eau recherchée (abattement de la pollution, rejet, recyclage...), la nature, les propriétés physico-chimiques ainsi que la concentration des polluants présents dans les effluents à traiter.

Ces méthodes de traitement peuvent être réparties en procédés physiques, chimiques, physicochimiques ou biologiques.

Une filière d'épuration idéale regroupe les quatre étapes suivantes [16]:

- Le prétraitement (physique),
- Le traitement primaire (physique et physico-chimique),

- Le traitement secondaire (chimique et biologique),
- Le traitement tertiaire de finition (physique et biologique).

a) 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.

Le dégrillage est la première opération à mettre en œuvre, elle permet de retenir tous les gros débris par le biais d'une grille métallique ou bien d'un tamis tournant. Ensuite, vient le dessablage qui retire les matières en suspension de taille importante ou de densité élevée et enfin le dégraissage qui consiste à injecter des bulles d'air au fond de l'ouvrage permettant ainsi la remontée des corps gras à la surface. La pollution est retirée par un raclage à la surface.

b) Les traitements primaires physiques regroupant les techniques traditionnelles telle que la sédimentation, s'avèrent relativement inefficaces, en raison de la nature réfractaire de certains polluants organiques issus de l'industrie du textile, que sont les colorants [17].

c) Parmi les traitements considérés comme secondaires, on peut citer la biodégradation où les micropolluants sont biologiquement dégradés. Cette biodégradabilité varie d'un composé à un autre même au sein d'une même catégorie.

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.

II.2.1 Méthodes physico-chimiques

Le traitement physico-chimique de l'eau est souvent une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique. Dans le cas du traitement des eaux chargées de colorants, ce type de traitement ne fait que concentrer ces colorants, ce qui est considéré comme un transfert de pollution, puisque les molécules ne sont pas détruites [18] [19]. On distingue dans cette catégorie, les procédés suivants :

- La filtration
- L'adsorption
- La flottation
- La coagulation/floculation
- Les méthodes chimiques

II.2.1.1 Filtration sur membrane

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES (Matières en suspension) en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire comme le sable.

Dans le cas de la filtration sur membrane, qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse, l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les micro-organismes, pour produire un filtrât purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Ce procédé de désinfection ne nécessite pas l'ajout de réactif chimique, de plus il ne forme pas de sous-produit toxique.

II.2.1.2 La microfiltration

La microfiltration élimine efficacement les particules, les algues, les protozoaires et les bactéries. On utilise des membranes avec des pores de taille comprise entre 0.1 et 10 μm . 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 œuvre dans beaucoup de procédés de traitements différents lorsque des particules ayant un diamètre supérieur à 0.1 mm ont besoin d'être éliminées.

II.2.1.3 L'ultrafiltration

Les pores d'une membrane d'ultrafiltration permettent d'éliminer des particules de 0.001 à 0.1 μm contenues dans les fluides. Cette technique est appliquée dans plusieurs domaines, 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 [20] [21] [22].

II.2.1.4 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 micro-polluants. 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 micro-polluants, et les ions polyvalents. Les membranes de nano-filtration ont une rétention modérée des sels monovalents.

II.2.1.5 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 [23], cependant l'osmose inverse reste la plus répandue [24]. 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" [22].

II.2.1.6 Adsorption

L'adsorption est un traitement particulièrement efficace pour enlever de la matière organique. Lors de ce phénomène, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide.

Cette technique est largement utilisée dans le traitement des eaux contenant des colorants [25]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé pour la réduction de la couleur. Cependant cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs), pour une certaine gamme de pH [26].

D'autres adsorbants ayant différentes origines peuvent également être utilisés lors de cette méthode de traitement. En effet, plusieurs études sur l'élimination des colorants ont été menées. Poots et al [27], montrent que la sciure de résineux adsorbe le colorant bleu acid 25 ; également pour le colorant bleu d'astrazone. Abo-Elela et El Dib [28] rapportent que des copeaux de bois d'origines diverses sont de bons adsorbants notamment pour les colorants cationiques.

De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

II.2.1.7 Coagulation-floculation

La turbidité et la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites, dites particules colloïdales. Ces particules, qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, peuvent même traverser un filtre très fin. Par ailleurs, du fait de leur grande stabilité, elles n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres.

Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de floculation. Cette technique consiste en l'adjonction d'un réactif, qui provoque l'agglomération des particules colloïdales ou des solides en fine suspension. Les amas de solides ainsi obtenus sont appelés « floccs », comme le montre la figure (II-1). Ce procédé permet d'améliorer la performance de la décantation.

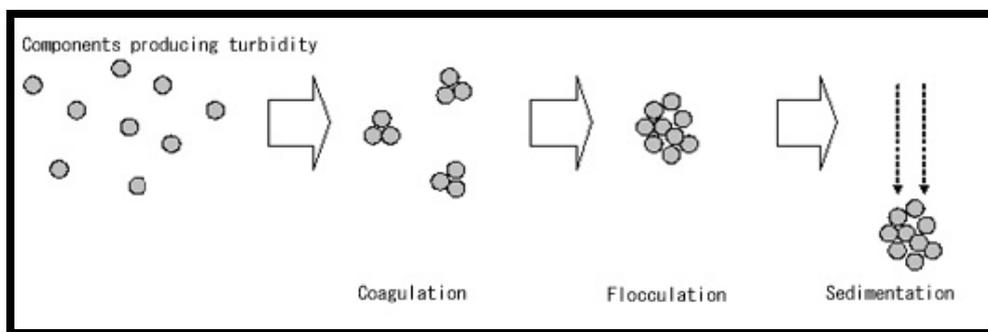


Figure II. 1 : Processus de coagulation, floculation et de sédimentation

a) Coagulation

La coagulation 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 [29], 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. Ce temps va d'une seconde pour du gravier coagulé ayant un diamètre de 10 mm et une surface spécifique de $6.10^2 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ à 20 ans pour un colloïde de $10^{-2} \mu\text{m}$ ayant une surface spécifique de $6.10^8 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ [8].

Dans le tableau (II.1) suivant, sont répertoriés certains matériaux ou organismes avec leur dimension et l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour que, sous la seule influence de leur poids, ces particules parcourent un mètre d'eau à 20 °C.

Tableau II. 1 : Temps de décantation de différentes particules d'après la loi de Stokes [30].

	Types de particules	Diamètre de particule (μm)	Surface spécifique (m^2/m^3)	Temps de décantation pour 1m d'eau
MES Décantations	Gravier	10^4	$6 \cdot 10^2$	1 seconde
	Sable	10^3	$6 \cdot 10^3$	10 secondes
	Sable fin	10^2	$6 \cdot 10^4$	2 minutes
	Limon	10	$6 \cdot 10^5$	2 heures
Colloïdes	Kyste de protozaire	10	$6 \cdot 10^3$	20 heures
	Argile	1	$6 \cdot 10^6$	2 jours
	Bactérie	1	$6 \cdot 10^6$	8 jours
	Colloïde	10^{-1}	$6 \cdot 10^7$	2 ans
	Colloïde	10^{-2}	$6 \cdot 10^8$	20 ans

Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm .

b) Flocculation

La flocculation 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 floculants 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 floculants, on peut citer : les floculants minéraux et les floculants organiques.

La silice activée est le premier floculant 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 floculants minéraux tels que certaines argiles, le carbonate de calcium précipité, le charbon actif en poudre, le sable fin...etc.

Concernant Les floculants 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 gommages...etc.

D'autres floculants 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 [31] [32].

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 [18] [33] [34] [35].

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

II.2.1.8 Flottation

Certains auteurs ont reporté dans leur étude, une méthode simple et efficace, basée sur la technique de flottation qui s'applique à la décoloration des effluents colorés. En effet, la création de mousse par addition de surfactants (hexadecyl trimethyl ammonium bromide HTA, et laurylsulfate de sodium NLS) aux effluents à traiter et l'introduction de l'air

comprimé dans le procédé de traitement a donné, après quelques minutes, un taux de décoloration égale à 90 % et une réduction de DCO voisine de 45 %.

Les colorants récupérés dans la mousse sont ensuite extraits avec un solvant approprié. Le colorant, le solvant et le surfactant sont réutilisés après recyclage [36].

II.2.2 Traitement microbiologique des colorants

Les techniques de traitement biologique reposent sur la dégradation des composés organiques présents dans les effluents par l'action des micro-organismes (bactéries) présents dans l'eau,

L'application de cette méthode pour la biodégradation des colorants synthétiques est simple et intéressante, cependant elle peut être inefficace pour la majorité des colorants ayant un nombre important de cycles aromatiques, ce qui confère à ces molécules une stabilité très importante, les rendant ainsi résistants à l'attaque microbienne. De plus la toxicité de ces colorants inhibe la croissance des bactéries et rend le traitement difficile.

Plusieurs aspects de la décomposition des colorants synthétiques par des microorganismes, ont été revus par certains auteurs [37] [38] [19] [39]. Néanmoins, certaines méthodes microbiologiques ont prouvé leur efficacité vis-à-vis de la dégradation de certains colorants synthétiques.

Les procédés biologiques regroupent les traitements aérobies et les traitements anaérobies.

II.2.2.1 Traitement aérobie

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

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants [40], et la diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule du colorant. Seuls les colorants de structure chimique simple, faiblement substitués, et de faible poids moléculaire, ont des taux de décoloration importants [41].

II.2.2.2 Traitement anaérobie

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO (demande chimique en oxygène). Le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage.

L'efficacité de plusieurs applications anaérobiques sur la dégradation de différents colorants synthétiques a été démontrée par plusieurs auteurs [42] [43]. La décoloration d'un colorant azoïque réactif a été réalisée sous des conditions anaérobiques utilisant le glucose comme source de carbone.

Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azoïque, 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 [40] [44].

II.2.3 Méthodes chimiques

II.2.3.1 Procédé d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables, y compris les colorants. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter.

Le traitement par oxydation peut être physique (utilisation de l'air ou de l'oxygène) ou chimique (utilisation d'un oxydant gazeux ou liquide). Ce type de traitement est généralement appliqué :

- Pour le traitement des composés organiques présents en faibles concentrations,
- En prétraitement dans les procédés biologiques,
- Pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [45].

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), le chlore (Cl₂) ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), sans catalyseur. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la

biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes [16].

L'oxydation par l'ozone, le chlore ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano filtration [16]. L'oxydation par l'ozone ou le chlore sont efficaces, mais nécessitent des quantités d'oxydant trop importantes.

- L'hypochlorite de sodium s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit, notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants [46] [47].
- L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [48].
- Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant fort et est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux [46].

De même, l'utilisation de fer à l'état de valence zéro (Fe), sous forme de poudre, a été répandue dans le traitement des eaux usées colorées, du fait de la valeur élevée de son pouvoir réducteur, de son bas prix ainsi que de la facilité de son obtention. Les eaux traitées par cette technique sont décolorées et les produits intermédiaires obtenus (amines aromatiques) sont facilement dégradés par les microorganismes [49].

Cao et al. ont appliqué cette technique sur une solution aqueuse de cinq colorants azoïques, Le taux de décoloration obtenu après quelques minutes est satisfaisant ; une étude de l'effet du pH et de la surface spécifique des particules de Fe a été établie et a montré que l'acidité du milieu et l'aire spécifique de Fe affectent remarquablement et positivement la cinétique de dégradation des colorants azoïques [50].

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.

II.2.3.2 Procédés d'oxydation avancée

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 [51].

Le principe de base de ce type de procédés est représenté par un mécanisme radicalaire où l'entité radicalaire centrale est le radical hydroxyle OH^\bullet ($E^\circ = 2.8 \text{ eV}$); 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 [52].

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 [53].

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 CO_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène [48].

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 H_2O_2 et/ou de l' 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 TiO_2 , 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

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960.

Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux en vue de générer des espèces radicalaires très réactives (OH^\bullet , HO_2^\bullet), comme le montre la figure (II-2)

Le réactif de Fenton constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [46].

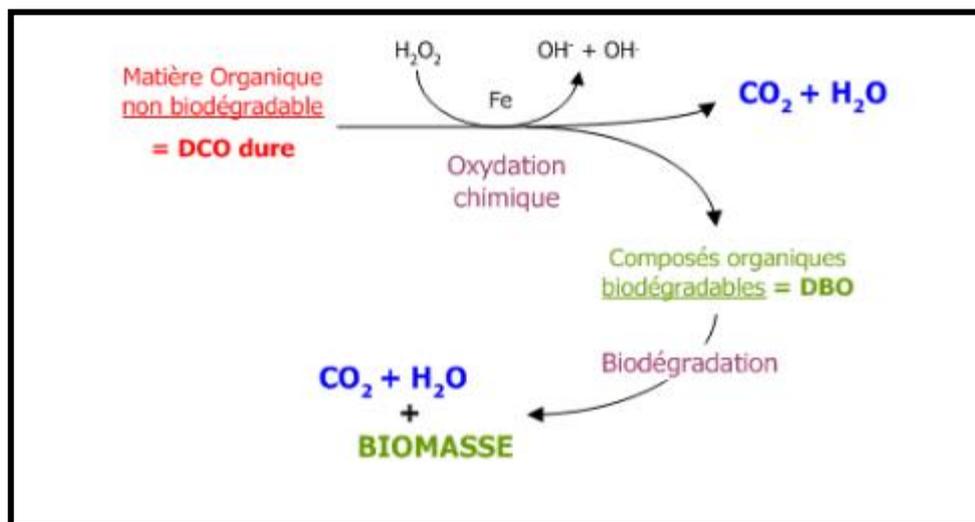


Figure II. 2 : Principe de la réaction de Fenton

b) La photolyse homogène : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison $\text{O} - \text{O}$ de la molécule de H_2O_2 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 [54].

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 [55].

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 [56].

c) La photocatalyse hétérogène

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 (HO_2^\cdot) sont obtenus à partir des radicaux anions superoxydes $\text{O}_2^{\cdot-}$ [57]. La figure (II-3) permet de décrire le mécanisme de la dégradation photocatalytique.

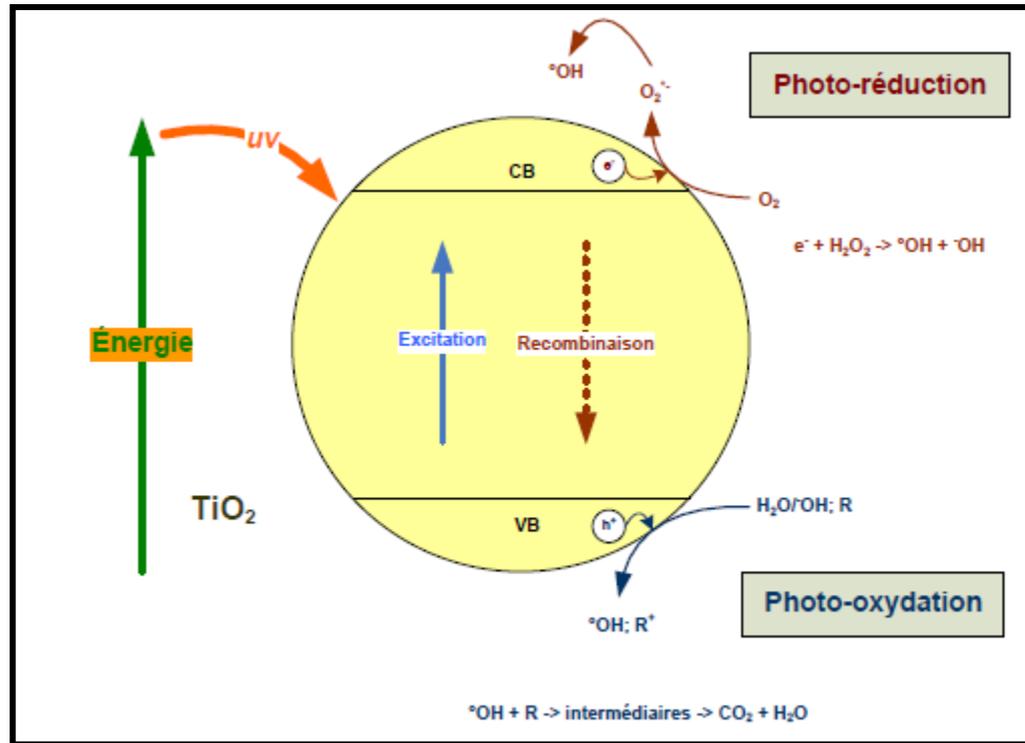


Figure II. 3 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique

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/IrO₂ ; Ti/RuO₂; Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont couramment utilisées [58] [59]. 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.

L'application de certains procédés d'oxydation avancée pour le traitement des effluents liquides contenant des colorants, a donné les résultats regroupés dans le tableau (II-2) ci-dessous :

Tableau II. 2 : Résultats de certains procédés d'oxydation avancée pour le traitement de différents colorants

Procédé de traitement	Colorant	Taux de décoloration (%)	Références
H₂O₂/UV	Bleu de Méthylène	100	[61]
	Orange Acide 7	93	[62]
	Jaune Réactif 14	88.6	[63]
	Noir réactif 5	100	[64]
Fenton	Rouge Acide 1	99	[65]
	Rouge Acide 14	99	[66]
Photo/Fenton	Rouge Dispersé 354	90	[67]
	Rouge Acide 24	95	[68]
	Jaune Neutre	90	[69]
Photocatalyse sur TiO₂	Orange Acide 7	100	[70]
	Rouge Acide 18	100	[71]

II.4 Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des eaux polluées

La mise au point d'une méthode de traitement peut présenter des avantages et des inconvénients liés à la fois à la nature des polluants qu'elle doit traiter, au dispositif employé, à son efficacité ainsi qu'à son impact économique. Le tableau (II-3) et le tableau (II-4) regroupent quelques avantages et inconvénients des méthodes citées précédemment.

Tableau II. 3 : Principaux avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques conventionnels

Procédé	Avantages	Inconvénients
Filtration membranaire	<ul style="list-style-type: none"> • Technique de séparation simple et rapide • Elimine tous types de colorants, sels et dérivés minéraux • Pas d'addition de produits chimiques • Rendements épuratoires élevés 	<ul style="list-style-type: none"> • Pré et post-traitement nécessaire • Coûts d'investissement et énergétique élevés • Choix difficile des membranes • Encrassement rapide des membranes • Volume de boues concentrées produites élevé
Adsorption sur charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé très efficace • Equipement simple avec peu de maintenance • Excellente qualité de l'effluent traité 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement relativement élevé • Inefficace sur certains types de colorants • Régénération coûteuse
Coagulation / Flocculation	<ul style="list-style-type: none"> • Economiquement abordable et installation simple. • Séparation simple des produits formés • Efficace pour les MES, les colloïdes et les colorants insolubles 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation de produits chimiques non réutilisables • Formation de boues (transfert de pollution) • Technique sensible aux variations importantes de débits
Dégradation biologique	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé simple et économiquement attractif • Faibles coûts d'exploitation et de fonctionnement • Bonne performance pour divers polluants solubles ou en suspension 	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé lent qui nécessite un prétraitement • Gestion et maintenance de micro-organismes • Production de boues en excès

Tableau II. 4 : Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques classiques, et procédés chimique avancée [31], [72].

Procédé	Avantages	Inconvénients
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé simple et efficace utilisant un oxydant puissant • Génération d’ozone sur site (pas de risque de stockage) • Destruction effective des polluants 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement coûteux • Besoin important en énergie • Production, transport et gestion des oxydants (autre que l’ozone) • Prétraitement indispensable • Formation de composés intermédiaires (inconnus) • Production de boues
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydant impuissant pour quelques polluants • Applicable aux polluants liquide et solide • Simple mise en œuvre du procédé 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite un apport constant en H_2O_2 • Régénération du catalyseur limitée • Sensible aux milieux anioniques
O_3/UV	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydant puissant • Production relativement simple • Formation de H_2O_2 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement très onéreux • Formation de sous-produits d’oxydation inconnus • Dégradation lente
H_2O_2/UV, $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$	<ul style="list-style-type: none"> • Source directe de radicaux hydroxyles (production in situ) 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite des ajouts en produit chimique • Transport, stockage et manipulation du H_2O_2 • coefficient d’adsorption du H_2O_2 faible
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> • Installation simple à mettre en œuvre • Elimination efficace des polluants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération du photocatalyseur • Rendement relativement faible • Colmatage des filtres



*Conclusion
générale*

Conclusion générale

L'eau, élément indispensable à la vie, doit être protégée et sa qualité doit être régulièrement contrôlée. Cette qualité est de plus en plus affectée par la contamination de composés organiques réfractaires issus de différentes industries, chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, cosmétiques, textile. Au nombre de polluants organiques couramment décelés dans les rejets industriels, s'ajoutent des composés actifs tels que les détergents, les médicaments mais aussi les colorants qui sont à l'origine de nombreuses perturbations aussi bien pour les écosystèmes aquatiques que pour l'homme.

Ces rejets colorés présentent une certaine persistance dans l'environnement dû à la stabilité et la faible biodégradabilité de ces colorants, ce qui 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 procédés de traitement des colorants peuvent être physique tels que l'adsorption, la filtration, la coagulation/floculation. Ces derniers présentent l'avantage de n'utiliser que très peu de produits chimiques, cependant ce sont des procédés non destructifs, car ils se limitent à un transfert des polluants organiques de la phase aqueuse à la phase solide, les boues ainsi générées nécessitent des opérations de régénération coûteuses.

Les méthodes de traitement peuvent également être d'origine biologique reposant sur l'action de micro-organisme pour la dégradation des polluants. Certaines classes de colorants, notamment les colorants azoïques, acides, et réactifs sont généralement résistants à la dégradation aérobique, mais peuvent être traités plus efficacement par voie anaérobie. Toutefois ce type de traitement ne permet pas une minéralisation totale des effluents colorés.

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 donc porté sur une synthèse bibliographique des différentes voies de traitements ayant pour objectifs l'élimination des colorants toxiques présents dans les eaux

résiduaire. Il est à noter que dans la plupart des études, les effluents à traiter ne comportent qu'un seul colorant.

C'est pour cela, une étude plus avancée devrait avoir lieu, afin d'identifier une technique de traitement adapté aux rejets de l'industrie de textile, qui doit avant tout atteindre des performances équivalentes lorsque les effluents sont constitués de plusieurs colorants.

Références bibliographiques

- [1] Nigam P., Robinson T., McMullan G., Marchant R., J. Bioresource Technology,, 2001.
- [2] Comité scientifique officiel de la Maison Blanche pour la protection de l'environnement . 1965.
- [3] Aloir, A.-N., Gravel, B. Thibault, J.-C. Lutte à l'érosion sur les sites de construction ou de sol mis à nu. s.l. : guide des bonnes pratiques environnementales., 2002.
- [4] EPA, U., 2011. EPA. . [En ligne] [Citation : 06 06 2016.] <http://www.epa.gov/superfund/students/wastite/soilspil.htm> .
- [5] Custance, R. Pollution, Water. s.l. : Encyclopedia of Toxicology (Second Edition),, 2005.
- [6] Atteia.O. Chimie et pollution des eaux souterraines . s.l. : Tec et Doc Lavoisier,, 2005.
- [7] Martineau.G.P. Maladies d'élevage des porcs. s.l. : France agricole éditions,, 1997.
- [8] S.Degrémont. Mémento technique de l'eau. 2005.
- [9] E.Koller. Traitement des pollutions industrielles. . Paris. : Edition Dunod, 2004.
- [10] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE indicateurs environnementaux pour l'agriculture . Zurich Suisse : édition OCDE, 2001.
- [11] Lowe., A. Guide des solutions d'assainissement. Programme d'Assainissement du Littoral de l'Atlantique (PALA). Saint- John, Canada. : s.n., 1995.
- [12] Borcard,D. Cours sur « L'homme dans la biosphère ». Canada : Département des Sciences Biologiques Université de Montréal, 2006.
- [13] Graindorge. J , Landot. E La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités . s.l. : Territorial Editions, 2007.
- [14] Koller.E. Traitement de pollutions industrielles . 2004.
- [15] Perrin.R, Scharff.J.P Chimie industrielle. s.l. : Edition Dunod, 1996.
- [16] Crini.G , Badot.P , Morin-Crin.N.T.G Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. . s.l. : Franche-Comté: Presse universitaire de Franche-Comté, 2007.
- [17] Carballa.M, Omil.F , Lema.J , Llompert.M. Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. s.l. : Water Science and Technology, 2005.

- [18] Vandevivere.P.C, Bianchi.R, Verstraete.W Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. s.l. : J. Chem. Technol. Biotechnol., 1998.
- [19] Forgacs.E, Cserhàti.T , Oros.G Removal of synthetic dyes from wastewaters. s.l. : Environment International, 2004.
- [20] Anselme.C ,Jacobs.E.P Water Treatment Membrane Processes. . New York : s.n., 1996.
- [21] Van Der Bruggen.B, Lejon.L Vandecasteele.V s.l. : Environ. Sci. Techn, 2003.
- [22] Groves, G. R., Buckley, C.A.,. Treatment of textile effluents by membrane separation processes. s.l. : Eur. Fed. Chem.. Eng., 1998.
- [23] Taylor.S , Jacobs.E.P Water treatment membrane processes. New York : s.n., 1996.
- [24] Calabro.V, Pantano.G, Kang.R, Molinari.R, Drioli.E. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination. 1990.
- [25] Tamai.H, Yoshida.T, Sasaki.M, Yasuda.H Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yurium complex, Carbon. 1999.
- [26] Hao.O.J, Kim.H, Chiang.P.C Decolorization of wastewater. . s.l. : Environ. Sci. Technol., 2000.
- [27] Poots.V.J.P, Mc Kay.G, Healy.J . Removal of dyes from effluent using wood as adsorbant . s.l. : J. water pollut control, 1978.
- [28] Abo Elela.S.I, El DibM.A. Colour removal via adsorption on wood shaving . . s.l. : The sci of the total envrion, 1987.
- [29] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C.,. Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant. s.l. : Color Technology, 2000 .
- [30] Lakhdari.B. Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz. s.l. : Mémoire de Magister. Département de chimie. Université ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN., 2011.
- [31] Guivarch, E.Zawlotzki. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton », application à la minéralisation des colorants synthétiques. . s.l. : Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France.
- [32] Zee.F.V. Anaeroic azo dye reduction. s.l. : These de Doctorat. Wageningen University Pays Bas , 2002.
- [33] Koprivanac, N., Boanac, G., Grabaric, Z. and Papic, S. Treatment of wastewaters from dye industry. s.l. : Environ. Technol, 1993.

- [34] Kim T. H., Park C., Yang J. and Kim S. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and fenton oxidation. 2004.
- [35] Lee J. W., Choil S. P., Thiruvengatchari.R. Shim.W. G. Submerged micro-filtration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes. s.l. : Water Res, 2006.
- [36] Lin S.H. B.Lo. Treatment of textile wastewater by foam flotation. . s.l. : Environ. Technol., 1996.
- [37] Banat.I.M, Nigam.P, Singh.D, Marchant.R. Microbial decolorization of textile –dye containing effluents. s.l. : Bioresource Technology., 1996.
- [38] Stolz.A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, Appl microbial Biotechnol., 2001.
- [39] Fang.H, Wenrong.H, Yuezhong.L. Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium, Chemosphere. 2004.
- [40] Pagga.U, Taeger.K. Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. s.l. : Wat. Res, 1994.
- [41] Sani.R.K, Banerjee.U.C Decolorization of triphenylmethane dyes and textile dye-stuff effluent by *Kurthia*. s.l. : Enzyme Microb Technol, 1999.
- [42] Delee.W, Neill.C.O, Hakes.F.R, PinheiroH.M. Anaerobic treatment of textile effluents. s.l. : J Chem Technol Biotechnol., 1998.
- [43] Maas R., Chaudhari S. Adsorption and biological decolourization of azo dye reactive Red 2 in semicontinuous anaerobic reactors, Process Biochemistry,. 2005.
- [44] Carliell CM., Barclay SJ., Naidoo N., Buckley CA., Mulholland DA. and Senior S. Anaerobic decolorisation of reactive dyes in conventional sewage treatment processes,. 1994.
- [45] Eckenfelder.W. Chemical Oxidation. s.l. : Technomic Publishinf Company Inc., 1992.
- [46] SlokarY.M, LE Marechal. A.M. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments. 1998.
- [47] Hamada, E., Oshima, N., Suzuki, T., Kobayashi, H., Kondo, K. and Kanazawa, I. Development of a pulsed slow-positron beam using a radioisotope. s.l. : Proceedings of the 12th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses. KEK, 1998.
- [48] Joseph., O. 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.
- [49] Appleton.L E. A Nickel-Iron wall Against Contaminated Groundwater. s.l. : Environ. Sci. Technol, 1996.

- [50] Cao J., Wei L., Huang Q., Wang L. and Han S. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. s.l. : Chemosphere,, 1998.
- [51] Drogui, P., Blai, J. et Mercier, G. Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications.. s.l. : Recent Patent on Engineering,, 2007.
- [52] Suty, H., De-Traversa, C. et Coste.M. Application of advanced oxidation processes :present: Present and future. Dans: Proceedings of the 3rd conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment. 2003.
- [53] Hidaka H., Zhao J., Nohara K., Kitamura K., Satoh Y., Pelizzetti E. and Serpone N. Photocatalyzed mineralization of non-ionic, cationic and anionic surfactants at TiO₂/ H₂O interfaces, In "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. 1993.
- [54] Van Craeynest., Van LangenhoveK,H, STUETZ. R.M. AOPs for VOCs and odour treatment Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Londre, Angleterre : Publishing, Alliance House,, 2004.
- [55] Crissot.F Oxydation catalytique de composés de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. France : Thse de Doctorat. Université de Poitier, 1996.
- [56] Saulegab.R . Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe²⁺ and UVA light. s.l. : Appl. Cat. B. Environ, 2001.
- [57] Wen.S, Zhao.J, Sheng.G,FuJ, Pen.P Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂ water interfaces. s.l. : Chemosphere, 2002.
- [58] 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.
- [59] RAJESHWAR K. et J.G. IBANEZ, Environmental electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement. . Londres, Angleterre, : Academic Press, 1997.
- [60] Comninellis C., P. Seignez, P. Péringer et E. Plattner. Dégradation des polluants organiques industriels : traitement électrochimique, biologique et leur couplage. 1992.
- [61] Banat F., Al-Asheh S., Al-Rawashdeh M. Nusair M., J. Desalination. 2005.
- [62] Aleboyeh A., Moussa Y., Aleboyeh H., J. Separation and Purification Technology. 2005.
- [63] Muruganandham M., Swaminathan M. J. Separation and Purification Technology. 2006.
- [64] Lucas M.S., Peres J.A. J. Dyes and Pigments. 2006.
- [65] Hassan H., Hameed B.H. Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe–zeolite Y type catalyst. Desalination . 2011.

- [66] Idel-aouad R, Valiente M., Yaacoubi A., Tanouti B., López-Mesas M. Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. . s.l. : J. Hazard. Mater, 2011.
- [67] Neamtu M, Siminiceanu I., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A., J. Dyes and Pigment,. 2002.
- [68] Chacón J.M., Leal Ma.T., Sánchez M., Bandala E.R., J. Dyes and Pigment. 2006.
- [69] Alnuaimi M.M., Rauf M.A., Ashraf S.S., J. Dyes and Pigment. 2007.
- [70] Sabu Rao K.V., Rachel A., Subrahmanyam M., Boule P., J. Appl Catal B : Environnemental. 2033.
- [71] Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A.W. J. Desalination. 2005.
- [72]Ghezzar.M.R, Belhadj.M, Abdelmalek.F, Rais.A , Abdou.A. Degradation of wastewater by gliding arc discharge . s.l. : International Journal of Environment and Waste Management , 2008.