الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DR. YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département du Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'Études

Présenté pour l'obtention du Diplôme
de Master en Génie des Procédés

Option : Pollution Chimique Et Gestion Environnemental

THEME

Etude de élimination de deux colorants textiles par procédé Fenton

Proposé et dirigé par,

Mme. N. BOUCHERIT.

Préparé et présenté par,

ELOUCHEFOUNE Hadjer

ELOUCHEFOUNE Moufida

Remerciements

Tout d'abord on rend grâce à Allah, le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du hall technologique de l'Université Yahia Fares de Médéa, sous la direction de Mme. BOUCHERIT.

Nous tenons à remercier vivement Madame BOUCHERIT, maître assistant chargée de cours à l'Université de Médéa, qui a acceptée de nous encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui nous exprimons nos profondes gratitudes pour son suivi constant et ses conseils dont elle nous a fait part au cours de ce travail.

Nous somme très sensible à l'honneur que nous fait les membres de jury, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à notre soutenance.

Nous remercions sincèrement Monsieur Y. KERCHICH, Docteur à l'Université de Médéa, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider ce jury , Madame REBOUH maitre assistant chargée de cours à l'Université de Médéa .

Nos remerciements vont à nos enseignants qui ont contribué à la réussite de notre cursus.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédie ce modeste travail tous d'abord à :

Mon Islam,

Mon prophète Mohamed «صلى الله عليه وسلم»,

Et ma très chère Algérie.

A la mémoire de ma très chère mère, que j'ai tant rêvé qu'elle assiste à ma soutenance, celle qui m'a appris à tenir le crayon entre mes doigts et m'a inséré le goût de la vie et le sens de la responsabilité. Que dieu la garde dans son vaste paradis.

A mon père, ce travail est le fruit de tes sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.

À ma binôme, ma cousine et mon amie Moufida, C'est avec toi souvent que j'ai partagé mes joies et mes peines, Que notre amitié dure éternellement.

A mes frères Mohamed, Tahar, Houssin, Bahia et Zhor et tous mes neveux et nièces.

A toute ma famille, mes voisins et mes amis.

A tous mes amies de la promotion 2015 Pollution chimique et gestion environnementale et ceux du MSP de la région Haoud El Barkaoui pour les moments agréables que nous avons passé ensemble

Je vous dédie ce travail

Hadjer.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail tous d'abord à :

Mon Islam,

Mon prophète Mohamed «صلى الله عليه وسلم»,

Et ma très chère Algérie.

A mes très chers parents qui m'ont soutenus et encouragés durant toute la période de mes études et à qui je souhaite une long et heureuse vie, que dieu les protège et me donne la force pour que je puisse leurs rendre un petit peu de leurs bien faits malgré que je ne peux jamais arriver à faire ça..

A mon très cher frère Issam.

A mes très chères sœurs Amel, Imane, Amina.

A toutes les familles ELOUCHEFOUNE

Et enfin, à tous ceux qui m'aiment…

Moufida.

مـلـخـص : دراسة معالجة ملونين نسيجيين بواسطة طريقة فنتون

تعتمد هذه الدراسة على معالجة ملونين لنسيج أصفر مباشر(106) و أزرق معلق (77) باستعمال طريقة فنتون,
و اجرينا تقيم أثار بعض العوامل على هذه العملية مثل درجة الحموضة و تركيز بيرو كسيد الهيدروجين و تركيز الحديد (II)و تركيز الملونين.
من خلال النتائج المتحصل عليها و جدنا درجة الحموضة الوسط المثالية تعادل 2 و قيمة تركيز بيرو كسيد الهيدروجين المثالي 0.5 ميلي مول بالنسبة للملون أصفر مباشر (106) و 1 ميلي مول للأزرق معلق (77), و قيمة شوارد الحديد (II) بالنسبة للأصفر مباشر(106) 0.1 ميلي مول و للأزرق معلق (77) قدرت ب 0.05 ميلي مول,و في ما يخص تركيز الملونين فقد قدر ب 50 ملي غرام على لتر لكلا الملونين.

طبقا لهذه النتائج مرد ودية إزالة الصبغتين للونين هي % 32. 66 بالنسبة للأصفر المباشر 106 و % 52. 75 بالنسبة للأزرق المعلق 77 بعد مدة 20 دقيقة من الاتصال.
فيما يخص الدراسة التحليلية بالإشعاع المرئية و فوق البنفسجية للملونين و محاليلهما الناتجة عن تحولهما و التحاليل بالأشعة تحت الحمراء للنواتج المترسبة للمحلولين اكد ت تحول جزيئات الملونين بطريقة الأكسدة فنتون اما عن تاثير الملونين و نواتجهما على نمو بذور الفاصوليا ء فقد أثبتت أن الأولين أعاقا النمو بينما الثا نين فكان لهما تأثير إيجابي.

الكلمات المفتاح : ملون- إزالة اللون- فننون – حركية- مردود

Résumé : étude de traitement de deux colorants textiles par procédé fenton

Cette étude est basée sur l'élimination des deux colorants textiles: jaune direct (106), et bleu disperse (77) en utilisant le procédé Fenton.

Nous avons évalué l'influence de quelques paramètres sur le rendement et la cinétique de décoloration tels que : le pH, la concentration de H_2O_2 , de Fe^{2+} et celle de la concentration des deux colorants.

Selon ces résultats le rendement de décoloration des deux colorants était de 66.32 % pour le jaune directe et 75.52% pour le bleu dispersé après un temps de contact de 20 min.

L'étude spectrale par UV-visible a confirmé la disparition des pics aux longueurs d'ondes maximales, des deux colorants et l'étude des spectres FTIR des colorants et leurs précipités montre aussi une disparition des groupement chromophores.

Enfin, l'essai de phytotoxicité , a montré que les solutions des surnageant ont un effet positif sur

le développement des grains d'haricots par apport aux solutions des colorants.

Mots clés : Colorant, décoloration, Fenton , cinétique, rendement.

Abstract: studys of the treatment two dye textiles by Fenton process

This studys is based on the treatment two textile's dyes: direct yellow (106) and blue disperse (77) using the method of Fenton,

The effect of somes parameters such as pH, concentrations of : H_2O_2, Fe^{2+} and dye on kinetik and efficiency of decolorization was carried out.

The spectrale study by UV-visible of dyes solutions and their supernatants, demontrate that the pics at maximal wavelengh were disapeared compared to untreated dye. Also, le FTIR analysis of the dye and their precipates shows the disapeare of chromophores groupes.

Finally, the phytotoxicity test applied shows that the supernatant of two dyes were not toxic, but this last ones have an opposite effect.

Keywords: Dye, decolorization; Fenton, kenitic. Efficiency.

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les colorants et méthodes de traitements

Figure I.1: Deux colorants exemplaires indiquent la partie chromophore et auxochromes …….....6

Figure I.2 : Colorant azoïque Acide rouge 27…….9

Figure I.3: Structure d'un colorant anthraquinonique, La purpurine……..……10

Figure I.4 : Structure chimique du colorant triphénylméthane violet ……..10

Figure I.5 : Jaune 2(colorant diphénylamine)……...……...11

Figure I.6 : Structure de l'indigo……...…..12

Figure I.7 : Structure moléculaire d'un colorant xanthéne……..13

Figure I.8 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé…….13

Figure I.9 : Les groupes réactifs du colorant réactif……...14

Figure I.10 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile…….16

Figure I.11 : La fixation du colorant réactif sur du coton……17

Figure I.12 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques……...19

Chapitre II : Procédés d'oxydation avancée (POA)

Figure II.1: Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène DCO……29

Figure II.2: Caractéristiques du radical $OH^{\bullet}$……...31

Figure II.3: Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$…….32

Figure II.4: Technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau et de l'air…….32

Chapitre IV : Résultats & Discutions

Figure IV.1 : Courbes Absorbance=f(λ)pour les deux colorants testés: (a)JD106, (b) BD7..55

Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le JD106…….....57

Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le BD77……57

Figure IV.4 : Variation de Rendement de décoloration en fonction du pH……..……...58

Figure IV.5: Effet de concentration de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de le JD106par la réaction de fenton……..60

Figure IV.6: Effet de concentration de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de l' BD77 par la réaction de fenton……..60

Figure IV.7 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur le rendement de décoloration de JD106……62

Figure IV.8: Effet de la concentration de H_2O_2 sur le rendement de décoloration de BD77…….63

Figure IV.9 : Effet de rapport Fe^{2+}/ H_2O_2 sur la décoloration de JD106 par d'oxydation fenton ……...64

Figure IV.10 : Effet de rapport H_2O_2/Fe^{2+} sur la décoloration de BD77 par d'oxydation fenton.....64

Figure IV.11 : Cinétique de décoloration de JD106 par la réaction de Fenton……..65

Figure IV.12 : Cinétique de décoloration de BD77 par la réaction de Fenton……..66

Figure IV.13: Effet de la concentration initiale du colorant BD 77 sur le rendement décoloration par la réaction de fenton …….67

Figure IV.14: Effet de la concentration initiale du colorant BD 77 sur le rendement de décoloration par la réaction de fenton ……..67

Figure IV.15 : Rendement et cinétique de Décoloration de JD106…….68

Figure IV.16 : Rendement et cinétique de Décoloration de BD77……..69

Figure IV.17 : Présentation du modèle cinétiques pour la décoloration de JD106 : (a) ordre 0, (b) ordre 1 et (c) ordre 2……71

Figure IV.18 : Présentation du modèle cinétiques pour la décoloration de BD77 : (a) ordre 0, (b) ordre 1 et (c) ordre 2……...72

Figure IV.19 : Courbe de $t/1-C/C_0$ en fonction de temps de la décoloration des deux colorants de JD106 et BD77…….74

Figure IV. 20 : Spectre UV-Visible de JD106 leurs surnageant après oxydation fenton…..75

Figure IV. 21 : Spectre UV-Visible de BD77 leurs surnageant après oxydation fenton……75

Figure IV.22 : Spectre FTIR de JD106 et sons précipité après traitement Fenton ……...77

Figure IV.23 : Spectre FTIR de BD77 et sons précipité après traitement Fenton ……78

Figure IV.24 : Photos du tests de phytotocixité des solutions de JD106 (50mg/L) et son surnageant sur les grains d'haricot……79

Figure IV.25 : Photos du test de phytotocixité des solutions de BD77 (50mg/L) et son surnageant sur les grains d'haricot ……...80

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les colorants et méthodes de traitements

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et autochromes, …….....7

Tableau. I.2 : Estimation de fixation de différents colorants aux fibres textiles…..……..17

Tableau .I.3 : Valeur limites des paramètre de rejets d'effluents d'industrie textile …….....22

Chapitre II : Procédés d'oxydation avancée (POA)

Tableau.II.1:Séquences réactionnelles initiales simplifiés pour les principaux POA, …… ……. . ……..33

Tableau II.2: Principales réactions du fer dans le procédé Fenton……..38

Chapitre III : Matériels & Méthodes

Tableau III.1 : Description générale sur les réactifs utilisés au cours de travail……...…..45

Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques des colorants JD106 et BD 77……46

Tableau III.3 : Concentration des colorants JD106 et BD 77……..48

Tableau III.4 : Concentrations de H_2O_2 des colorants JD106 et BD77……..…....50

Tableau III.5 : Concentrations de Fe^{2+}des colorants JD106 et BD77……...51

Tableau III.6 : Concentrations de colorant JD106 et BD77……..51

Chapitre IV : Résultats & Discutions

Tableau IV.1 : Valeurs de λ max des différents colorants utilisés…….56

Tableau IV.2 : Valeurs de A et du coefficient de corrélation R^2……58

Tableau VI.3 : Constantes A et B et coefficient de corrélation R^2 des deux colorants JD106 et BD77…….74

Nomenclature

Lettres latines

Notation	*Signification*	*Unité*
C	Concentration molaire ou massique	mol/L
I_0	Intensité du faisceau incident	Ampère
I	Intensité du faisceau émergent	Ampère
l	Largeur de la cuve de mesure de DO	cm
T	Température	°C
t	Temps	min
t_{cont}	Temps de contact	min

Lettres grecques

Symboles	*Signification*	*Unité*
$\mathbf{R^2}$	Coefficient de corrélation	-------
Ɛ	Coefficient d'extinction molaire	$mol/l.cm^{-1}$
$\boldsymbol{\lambda_{max}}$	Longueur d'onde à DO maximal d'une substance	nm

Abréviation

Abréviation	*Signification*	*Unité*
Abs	Absorbance	---------
B54	Bleu direct 54	---------
BD77	Bleu disperse 77	---------
CI	Colour Index	---------
CG-SM	Chromatographie en phase Gazeuse- Spectroscopie de Masse	----
CLHP-SM	Chromatographie à Haute Performance en Phase liquide - pectroscopie De masse	------
DBO	Demande Biologique d'Oxygène	mg/l
DCO	Demande chimique en Oxygène	mg/l
DO	Densité Optique	---------
JD106	Jaune Direct 106	--------
L	Résistance à la lumière	--------
NHE	l'électrode Normale à Hydrogène	--------
Opt	Optimal	--------
P	Produit	-------
pH	Potentiel d'Hydrogène	--------
POA	Procédé d'Oxydation Avancé	------
R_d	Rendement de décoloration	%
R31	Rouge direct 31	------
SPC	Sous Produit de Chloration	------
VUV	Vacuum Ultraviolet	----

Sommaire

Introduction Générale……. 2

Chapitre I : Généralités sur les colorants et méthodes de traitements

I.1. Historique des colorants……5

I.2. Généralités sur les colorants……5

I.3. Utilisation des colorants……7

I.4.Classification des colorants…….7

I.4.1. Classification technique…….7

I.4.1.1. Les colorants naturels……8

I.4.1.2. Les colorants synthétiques……...8

I.4.2. Classification chimique ……..9

I.4.3.1. Les Colorants azoïques……...9

I.4.2.2. Les colorants anthraquinoniques……..9

I.4.2.3. Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane……10

I.4.2.4. Les colorants polyméthiniques……11

I.4.2.5. Colorants au soufre……..11

I.4.2.6. Les colorants d'alambic……...11

I.4.2.7. Phtalocyanines…….....11

I.4.2.8. Les colorants quinoléiques……..12

I.4.2.9. Colorants indigoïdes……12

I.4.2.10. Les colorants xanthènes…….....12

I.4.2.11. Les colorants nitrés et nitrosés……13

I.4.3. Classification tinctoriale……..13

I.4.3.1. Colorants réactifs ……..13

I.4.3.2. Colorants directs……...14

I.4.3.3. Colorants dispersés……...14

I.4.3.4. Les colorants acides ou anioniques……...15

I.4.3.5. Les colorants basiques ou cationiques……..15

I.4.3.6. Les colorants à mordants……..15

I.4.3.7. Colorants de cuve…….....16

I.5. Mécanisme de fixation des colorants……..16

I.6. Toxicité des colorants……...18

I.7. Colorants textiles, Environnement et santé……..19

I.7.1. Les dangers potentiels……...20

I.7.2. Les dangers à long terme……..20

I.8. Législation sur l'environnement…….22

I.9. Méthodes du traitement les effluents textiles……22

I.9.1. Méthodes physiques de traitement……23

I.9.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles……..23

I.9.3. Méthodes chimiques……...24

I.9.4. Méthodes biologiques de traitement……...24

I.10. Dégradation des colorants azoïques.....25

I.11.Conclusion……26

Chapitre II : Procédés d'oxydation avancée (POA)

II.1 :Introduction …….....…….28

II.2 : Les procédés d'oxydation avancée (POA)……...…….....28

II.2.1 :Les radicaux hydroxyles……..30

II.2.2 : Procédés régénérant des radicaux $OH^{\bullet}$……..31

II.2.3 : Principaux procédés d'oxydation avancée……..…….33

II.2.3.1 : Procédés photochimique homogène……...……33

A : Photolyse H_2O_2/UV……33

B : Photolys O_3/UV ……..34

C : Photo-peroxonation (O_3/H_2O_2/ UV)…….....35

D : Procédés Photo-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV)…….....35

E : Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)……...……...36

E .1 : Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton……...…….39

II.2.3.2 : Procédés photochimiques hétérogènes……...……39

A : La photo catalyse hétérogène TiO_2.....39

II.3 : Couplage des procédés d'oxydation avancée et procédés biologiques……..…...40

II.4 :Conclusion…...…….....42

Chapitre III : Matériels& Méthodes

III.1 : OBJECTIFS…….44

III.2 ;Matériel et réactifs utilisés…...…….44

III.2.1 :Equipements…….....44

III.2.2 :Réactifs utilisés ……...…….45

III.2.3 : Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés :JD106 et BD77 ……...…….45

III .3 : Méthodes utilisées……..…….47

III .3.1 : Principe de la spectrophotométrie UV-visible……...……..47

III.3.2 :Principe FTIR…….48

III.3.3 : Préparation des solutions des colorants et courbe d'étalonnage…...……48

III.4 : Etude de la décoloration des colorants JD106 et BD77 par procédé Fenton.....48

III.4.1 :Introduction …….....49
III.4.2 : Effet de pH……...……..49
III.4.3 : Effet de la concentration de H_2O_2… ……...…….50
III.4.4 : Effet de la concentration de catalyseur Fe^{2+}……...……..50
III.4.5 : Effet de concentration de colorant……...…… ……51

III.5 :Etude spectrale …….52

III.6 :Test de phy...totoxicité sur les grains d'haricots……52

Chapitre IV : Résultats & Discutions

IV : Résultats et discussions.....55
IV.1 : Détermination de λ_{max} des deux colorants JD106 et BD77……55

IV.2 : Détermination des courbes étalonnages des deux colorants……...……...56

IV.3 : Etude de décoloration des colorants JD106 et BD77 par procédé Fenton...…..58
IV.3.1 : Effet de pH……...……58

IV.3.2 : Effet de la concentration de H_2O_2……...……59

IV.3.3 : Effet de la concentration de catalyseur Fe^{2+}……...……63

IV.3.4 : Effet de concentration de colorant……...……65

IV.4 : Détermination du temps de contact……...68

IV.5 : Étude cinétique ...…….69

IV.5 : 1.Modèle cinétique pour la décoloration des deux colorants avec procédé d'oxydation Fenton ……...73

IV.6 : Analyse des surnageant par spectrophotométrie UV-vis.....74

IV.7 :Caractérisation spectrale de la décoloration des deux colorants……..76

IV.8 : Résultats de phytotoxicité sur les grains d'haricots……...……...79

Conclusion général……..80

Références bibliographiques

Annexe

Introduction Générale

Introduction Générale

Les effluents rejetés à partir des industries particulièrement l'industrie textile sont généralement fortement coloré, et le rejet direct des eaux usées en recevant le corps de l'eau causera des dommages à la fois aquatique la vie des êtres humains et en raison de leur toxicité, cancérogène et mutagène e **[1,2].**

Les structures moléculaires complexes et constantes rendent la plupart des colorants résistants à la dégradation biologique ou même chimique. La réaction de Fenton est un procédé d'oxydation catalytique homogène en utilisant un mélange de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions ferreux ($Fe^{2+)}$ en milieu acide, qui a été d'abord découvert par Fenton dans les années 1890 **[3].**

Dans les dernières décennies, la réaction de Fenton a été introduite dans les procédés de traitement des eaux usées, et il a été ainsi prouvé que une variété de matières organiques réfractaires pourrait être efficace dégradés par la réaction de Fenton sans produire aucun substances toxiques dans l'environnement de l'eau **[4,5].**

Le mécanisme qui décrire la réaction de Fenton comprend principalement les réactions suivantes : ce procédé est basé sur l'utilisation des radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$), « le deuxième fort oxydant » après le fer. Les radicaux hydroxyles peuvent rapidement et de façon non sélective réagir avec un large distance des polluants organiques par abstraction d'hydrogène, électrophile addition et / ou de transfert d'électrons pour les minéralisent CO_2, H_2O et des ions inorganiques **[6].**

Pour les raisons (faible minéralisation, possibilité de formation de sous produits toxiques), les chercheurs dans le domaine de l'oxydation ont concentré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants : procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et/ou bio récalcitrants. **[7].**

L'objectif de ce travail est d'effectuer premièrement, une étude expérimentale afin de montrer l'influence de quelques paramètres importants sur l'efficacité du procédé Fenton pour la décoloration des colorants synthétiques. Et deuxièmes, une caractérisation qualitatives des différents produits de transformation (surnageant et précipités).
Pour ce faire, l'étude a porté sur l'optimisation des paramètres qui ont une influence sur le rendement de la décoloration des deux colorants synthétiques étudiés, le Jaune Direct 106 et le bleu disperse 77. Le choix de ces colorants est selon le domaine d'application, qui sont très utilisés dans l'industrie textile locale.

L'étude s'appuie sur deux parties, une partie théorique basée sur une recherche bibliographique, qui comporte deux chapitres.

Le 1^{ier} chapitre, récapitule l'essentiel sur les colorants synthétiques, leur toxicité et les différentes méthodes de traitement des effluents textiles. Dans le 2^{ième} chapitre, les méthodes l'oxydation avancées, ainsi que ses applications à différents domaines seront présentées.

L'autre partie dite expérimentale regroupe aussi deux chapitres, en premier lieu, nous avons cité toutes les méthodes et les dispositifs utilisés pendant la durée de la formation pour atteindre l'objectif. Et finalement, les différents résultats établis et les leurs discussions seront montrés en dernier lieu.

Enfin le mémoire s'achèvera par une conclusion générale résumant l'essentiel du travail élaboré et les perspectives qui peuvent être envisagées dans le futur.

Chapitre I

Généralités sur les colorants et méthodes de traitement

I.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo **[8].**

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé **[8].**

En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (pas de données récentes sur la production actuelle) **[8].**

Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7).

I.2. Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité protéolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbienne **[9].**

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 **[9]**.

Les matières colorantes sont des composés qui absorbent l'énergie électromagnétique dans le spectre du visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores (Qui désigne une molécule colorée). Ces groupes comportent généralement des hétéroatomes (N, O..). Les groupes responsables de l'interaction avec le substrat à teindre est un auxochrome. En effet, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, …) (figure I.1).

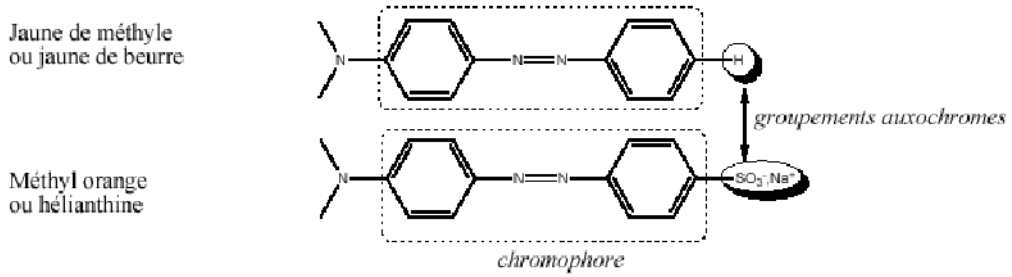


Figure. I.1. Deux colorants exemplaires indiquent la partie chromophore et auxochromes **[6].**

Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Les principaux groupements chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le tableau I-1 **.**Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

La dénomination des colorants comprend trois éléments, **[10]** :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index *". (Par exemple : CI Direct Yellow 106).

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, **[10]**

Groupes chromophores	**Groupes auxochromes**
Azo (-N=N-)	Amino (-NH_2)
Nitroso (-NO ou N-OH)	Méthylamino (-$NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino(-$N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO_2 ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. **[11]** ;

I.4.Classification des colorants

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

I.4.1. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule

du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu **[12]**. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

I.4.1.1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes **[13].**

I.4.1.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) **.**Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels **[13].**

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphtalène, etc.)**[13].**

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un

code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green ; B= blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité **(**L =résistant à la lumière**).** La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an **[14].**

I.4.2. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau I.1)

I.4.2.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (Ar-**N**=**N**-Ar) reliant deux noyaux benzéniques. Le groupement chromophore (-**N**=**N**-) a été découvert par P.Griess en 1858 **[15]**.

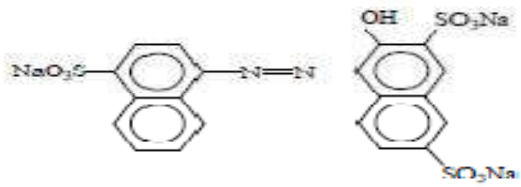


Figure I.2 : Colorant azoïque Acide rouge 27

Suivant le nombre de chromophores ***«azo »*** rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les poly-azoïques.

Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répondue sur le plan d'application, puisqu'ils représentent plus de50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau **[16]**.

I.4.2.2. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracéne montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri

acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques**.** La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (**>C-O**) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène **[17].** Un exemple d'un colorant anthraquinonique est donné sur la figure I.3.

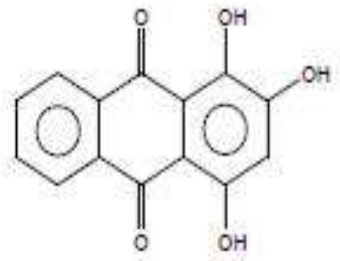


Figure I.3: Structure d'un colorant anthraquinonique,La purpurine

I.4.2.3. Colorants du diphénylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés a un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes (exemple , figure I.4) et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille **[17].**

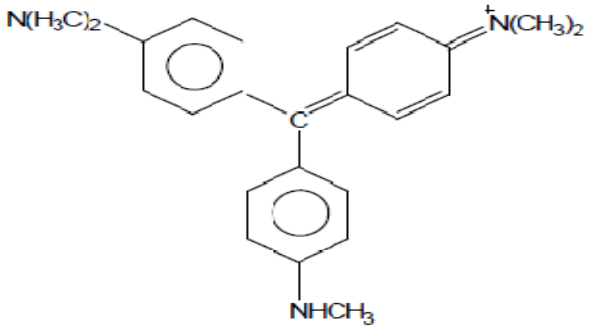


Figure I.4 : Structure chimique du colorant triphénylméthane violet 1

I.4.2.4. Colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (-CH=) ou (-CR=) est le jaune 11 dont la formule est la suivante :

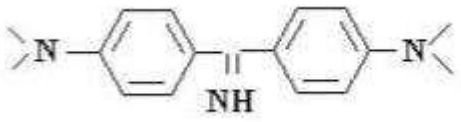


Figure I.5 : Jaune 2(colorant diphénylamine)

I.4.2.5. Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore **[17]**.

I.4.2.6. Colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énlique est appelée leyco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable **[18].**

I.4.2.7. Colorants phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzéne en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyaninede cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments **[17].**

I.4.2.8. Colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quilonéine et n-quilondiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases **[18]**. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

I.4.2.9. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo (voir figure I.6) dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine **[19].**

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante:

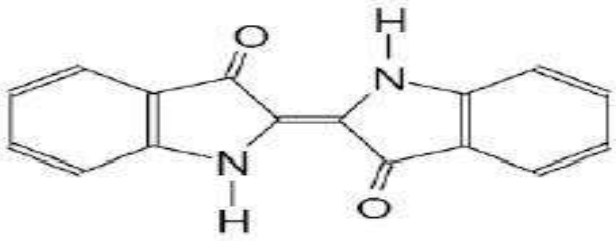


Figure.I.6: Structure de l'indigo

I.4.2.10. Colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression **[20].** La figure I.7 représente la structure moléculaire d'un colorant xantène.

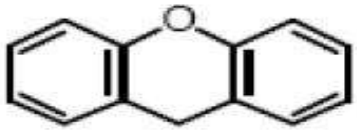


Figure. I.7 : Structure moléculaire d'un colorant xanthéne

I.4.2.11. Colorants nitrés et colorants nitrosés

Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Il existe aussi une classe de colorants nitrosés **[21].**

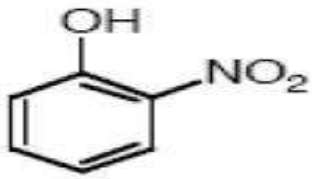


Figure. I.8 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

I.4.3. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application, c'est la classification tinctoriale.

I.4.3.1. Colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactifs(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine .La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,…etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose **[22].**

Ces colorants ont les structures suivantes (figure I.9) :

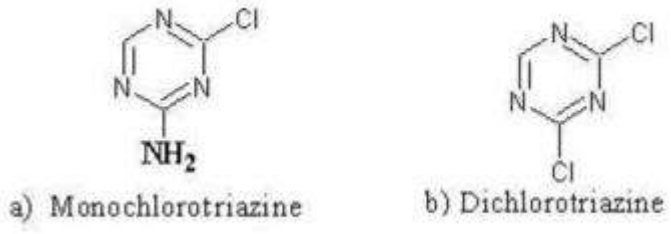


Figure I.9 : Groupes réactifs du colorant réactif

I.4.3.2. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SONa) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc..).

Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché **[22]**.

I.4.3.3. Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles ou peu solubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Ainsi, ils sont solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...).

Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant (-SONa). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses:Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset(CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet,bleu, …etc**[22].**

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien

plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintes en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et 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 **[23]**.

I.4.3.4. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles **[23].**

I.4.3.5. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes **[23].**

I.4.3.6. Colorants à mordants

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

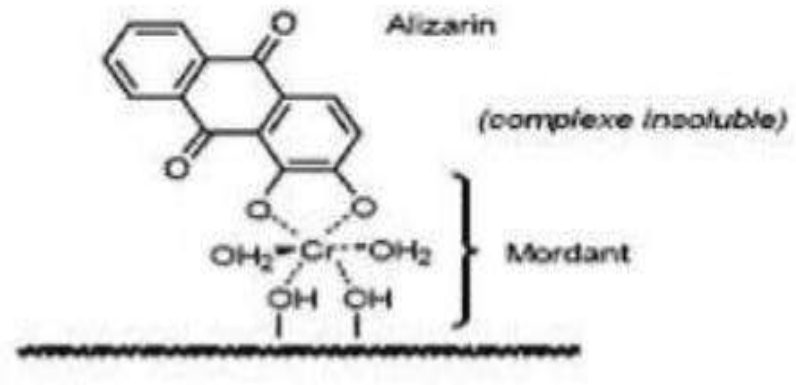


Figure I.10 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile

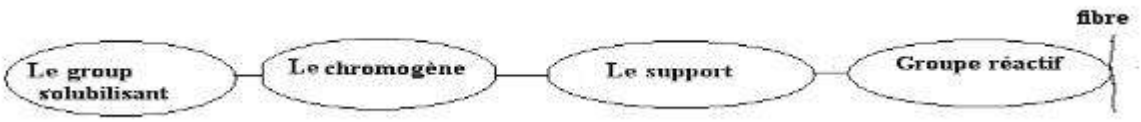
I.4.3.7. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_8$)**,** un colorant de cuve donne sonleuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau **.** Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, lalaine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre **[15].**

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques **[15].** Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière **[24]**.

I.5. Mécanisme de fixation des colorants

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre comme suit **[24]** :



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant **[23].**

Exemple : Citons l'exemple de fixation d'un colorant réactif sur le coton.C'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre.

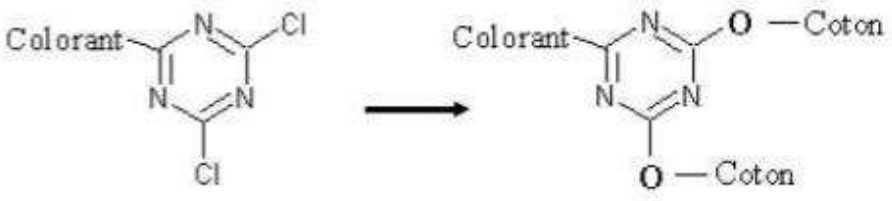


Figure I.11 : Fixation du colorant réactif sur le coton

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 ces 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 **[15]**.

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique- 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 colorants diffère d'un colorant à un autre.

Tableau. I.2. Estimation de fixation de différents colorants aux fibres textiles, **[19].**

Classe de colorant	**Degré de fixation(%)**	**Pertes dans l'effluent**
Acide	80-95	5-20
Basique	95-100	0-5
De cuve	80-95	5-20
Direct	70-95	5-30
Dispersé	90-100	0-10
Réactif	50-90	10-50

Soufré	60-90	10-40

D'après le tableau (I.2), nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100%. Les colorants qui ont un taux de fixation élevés sont les colorants dispersés (90-100%) et basiques (95-100%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

I.6. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet muta-génique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs 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.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues **[25]**. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides **[25].**

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL_{50} au dessous du poids corporel de 250 mg. Kg^{-1}. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. **[26].** Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que 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.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre **[27]**. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues muta-géniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Fig.I-12) **[28,29]**.

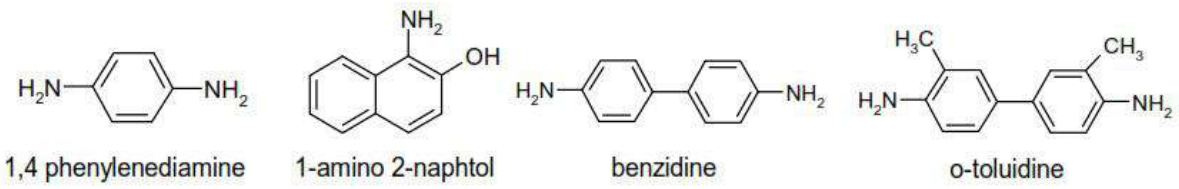


Figure I.12: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier **[30].** La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO_2) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité **.** Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés **[31,32].**

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.7. Colorants textiles, Environnement et santé

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau **[32].**

En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les

types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

I.7.1. Les dangers potentiels

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 leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes **[33]**.

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

Couleur, turbidité, odeur **:** l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willamet*te al*. Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 $.10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques **[35].**

I.7.2. Les dangers à long terme

La persistance **:** les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle **[36].** Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

-les aromatiques sont plus persistants que les alcanes ;

-Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;

-La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;

-Les substituant 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 cofacteurs) **[36]**.

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.

***Cancer* :** si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est **[37]**. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques **[38]** et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes **.**

Les sous produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) 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 **[39]**.

I.8. Législation sur l'environnement

La législation sur le rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte , l'Algérie est dotée réglementation **06-141** sur le rejets d'effluent tesetiles dans le milieu hydrique le Tableau I.3 précise les limites réglementaires des ces rejets.

Tableau. I.3. Valeur limites des paramètre de rejets d'effluents d'industrie textile **[39]**.

Paramètre	***Unité***	***Valeur limite***	***Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations***
Température	°C	30	35
Ph	-	6-8	6-9
DBO_5	mg/l	150	200
DCO	mg/l	250	300
Matières décantables	mg/l	0.4	0.5
Matières non dissoutes	mg/l	30	40
Oxydabilité	mg/l	100	120
Permanganate	mg/l	20	25

I.9. Méthodes du traitement des effluents textiles

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 (tableau I.2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide**[40]**.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley, kurbus*et al* .se divisent en trois types: (physique, chimique et biologique) **[40]**.

I.9.1. Méthodes physiques de traitement

a)Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi- perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un permet purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue . Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel **[40].**

b) Adsorption

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois…) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption **[41].**

I.9.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles

Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus Physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques **[41]**. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.9.3. Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique **[41]**.

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis **[41].** Mais l'oxydation seule par H n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant**..** Ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

I.9.4. Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend 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 bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure poly aromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau*et al*. (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques **[42]**.

I.10. Dégradation des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo (-N=N-) qui confère à ces produits chimiques, une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements **.** Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement, **[43,44].**

Plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non biodégradables**.** En raison du caractère récalcitrant des colorants de synthèse et à la forte salinité des eaux usées contenant ces colorants, les procédés classiques de traitement biologique sont inefficaces, **[44,45].**

Sous conditions anaérobie, les colorants azoïques sont facilement réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses**.** Ces polluants s'accumulent dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique (la faune et la flore), **[46,47].**

Les eaux usées contenant ces colorants sont connues pour être très résistantes à la plupart des techniques classiques biologiques de traitement des eaux usées.

La précipitation directe par coagulation-floculation, est souvent suivie d'une décantation afin de séparer les énormes quantités de boues produites par le procédé, **[48].** Notons ici que l'adsorption sur charbon actif est plus efficace pour le traitement des eaux usées par rapport à d'autres procédés physico-chimiques comme la floculation, la coagulation et la précipitation, **[49]**, le traitement sur charbon actif exige plus au moins une concentration en polluant relativement constante afin de prévoir le relargage du composé adsorbé. Les techniques de séparations membranaires telles que l'ultrafiltration, nano-filtration, **[50]** et l'osmose inverse, **[51**], sont aussi utilisées.

Les procédés utilisant du charbon actif et techniques membranaires sont performants seulement pour des faibles valeurs en **DCO**. Ces méthodes ne sont pas destructrices, il y‘a seulement transfert de la pollution d'une phase à l'autre.

Les techniques membranaires sont limitées dans leurs applications car elles nécessitent un retraitement des solutions concentrées obtenues. Les coûts de retraitement du retentât sont très importants comparés à celui de l‘effluent originel. Ces procédés nécessitent alors un investissement supplémentaire afin de dégrader complètement les polluants (exemple, l‘incinération). Les charbons actifs, produits relativement coûteux, sont aussi souvent régénérés afin d‘être réutilisés dans les processus de traitement **[52].**

I.11.Conclusion

Cette étude bibliographique montre d’une part la diversité des techniques de traitement des effluents industriels et d’autre part celle des polluants présents dans les eaux. Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l’un environnementale et l’autre lie à la santé publique. La mise en œuvre de procédés capables de traiter ces colorants s’avère nécessaire. Dans la suite de notre travail, nous allons donner une description sur le procédé d’électrocoagulation et ses applications dans le traitement des effluents industriels.

Chapitre II
Procédés d'oxydation avancée

II.1. Introduction

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradables, ils ne pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Se sont les procédés d'oxydation avancée. Entre les procédés classiques de d'oxydation chimiques et les procédés d'oxydation avancée, 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. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Certaines techniques d'oxydation sont définies comme des procédés d'oxydation avancée (POA), elles jouent un rôle prépondérant dans l'épuration des eaux usées et sont considérées comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des polluants dans l'eau, **[53,54].**

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu les radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants, leur durée de vie est très courte 10^{-9} s, **[54,55].**

Il a été montré que les POA, fonctionnant à pression et température ambiante, peuvent Résoudre le problème des polluants (colorants) bio-récalcitrants dans l'eau .D'autres procédés tels que la chloration et l'ozonation sont aussi utilisées pour l'élimination de certains colorants mais leur vitesse de dégradation est plus faible que dans le cas d'un POA sans pour autant diminuer le coût du traitement, **[55].** Les potentialités offertes par les POA peuvent être exploitées dans le cadre du couplage avec un traitement biologique par une dégradation oxydative des substances toxique sou réfractaires tant que pré et/ou post-traitement à un procédé biologique **[56].**

Les POA présentent un intérêt particulier puis que certains d'entre eux peuvent utiliser l'énergie solaire, ou encore le spectre visible de la lumière, **[57,58].** Un problème commun à l'ensemble des POA est leur coût élevé, essentiellement en raison de la forte demande d'énergie électrique (mise en service des lampes UV). L'application de l'irradiation solaire dans certains cas réduit les coûts, mais cela n'est possible que pour les réactions de catalyse homogène et hétérogène utilisant des ions de fer. Ces catalyseurs absorbent à des longueurs d'onde du spectre solaire alors que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène n'absorbent pas au-dessus de 300 nm, condition primordiale à l'utilisation de la lumière solaire **[59].**

Un autre aspect concernant l'opportunité de l'application des POA est relatif à la charge polluante exprimée en DCO. Seuls les déchets avec des valeurs de DCO relativement faibles (5,0 $g.L^{-1}$) peuvent être convenablement traités au moyen de ces techniques, car pour des concentrations fortes en DCO, ces techniques exigeraient la consommation de grandes quantités de réactifs coûteux tels que l'ozone et le peroxyde d'oxygène, **[60].**

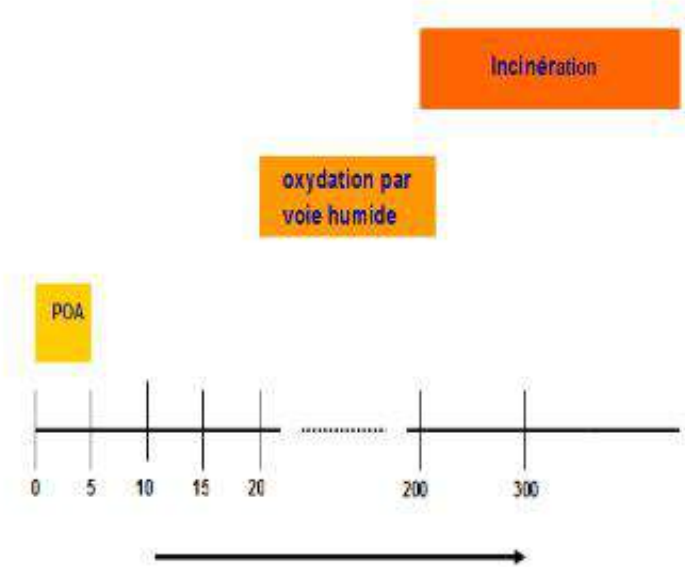


Figure II.1: Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène DCO, **[61].**

De nombreuses technologies novatrices ont été proposées pour le traitement des déchets liquides ou gazeux, et font actuellement l'objet d'études intensives telles que les procédés catalytiques, **[62]** procédés d'oxydation électrochimique des produits organiques, **[63]** procédés électro-Fenton**,** et procédés photo-électro Fenton, **[64,65].**

L'oxydation des produits organiques jusqu'au CO_2 ou carbonates (CO_2, H_2CO_3, HCO_3^- ,CO_3^{-2}) initiée par radiation électromagnétique est donc un processus de photo minéralisation.

Les atomes d'hydrogène sont convertis en eau et les hétéroatomes des molécules organiques sont transformés en acides minéraux correspondant HX (HCl, HBr, HNO_3, HNO_2, H_2SO_4), Comme l'indique l'équation II.1.

$$C_nH_mX_z + (n +) O_2 \xrightarrow{TiO2\ hv} nCO_2 + [(m - z)]/2] + H_2O + zHX \qquad \text{Equation II.1.}$$

II.2.1. Les radicaux hydroxyles

En raison de son caractère oxydant fort (E° = 2.7 V/ESH), les radicaux $OH^{\bullet}$ sont responsables de l'oxydation de composés organiques principalement en générant par l'abstraction d'un hydrogène des radicaux libres organiques $R^{\bullet}$, (Equation II.2), **[66].** Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules organiques avec des constantes de vitesses habituellement de l'ordre 10^{6}-10^{9} $Lmol^{-1}s^{-1}$.Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire formant ainsi des radicaux peroxyde, (Equation II.3), initialisant ainsi une série de réactions de dégradation oxydative qui peut conduire à la minéralisation complète des composés organiques **[67].**

$$OH^{\bullet}+RH \longrightarrow R^{\bullet}+H_2O \qquad \text{Equation II.2}$$

$$R^{\bullet}+RH \longrightarrow 2R^{\bullet}+H_2O \qquad \text{Equation II.3}$$

Il doit également être prise en compte la recombinaison radical-radical (Equation II.4) et une production des radicaux hydro peroxydes qui sont beaucoup moins réactifs et ne semblent pas contribuer à la dégradation oxydative des substrats organiques en présence d'un excès de H_2O_2, (Equation II.5),

$$OH^{\bullet}+OH^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 \qquad \text{Equation II.4}$$

$$H_2O_2+OH^{\bullet} \longrightarrow H_2O+H_2O^{\bullet} \qquad \text{Equation II.5}$$

En outre, le radical $OH^{\bullet}$ est une espèce transitoire omniprésente dans la nature. Le transfert de ces processus naturels à des dimensions techniques industrielles nécessite des méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles libres $OH^{\bullet}$ en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés. Le radical $OH^{\bullet}$ est l'oxydant le plus réactif après le fluor, les radicaux $HO_2^{\bullet}$et $O_2^{\bullet}$, sont généralement moins réactifs que les $OH^{\bullet}$, **[68,69].** Sur la Figure II.2, les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres $OH^{\bullet}$ sont illustrées.



Figure II.2: Caractéristiques du radical $OH^{\bullet}$, **[70].**

Les radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ ont été choisis par plusieurs chercheurs puisqu'ils répondent **[71]** à un ensemble de critères d'exigences :

- ne pas corrosifs pour l'équipement
- ne sont pas toxiques
- n´induisent pas de pollution secondaire
- sont relativement simples à manipuler
- êtres les plus rentables possible

II.2.2. Procédés régénérant les radicaux $OH^{\bullet}$

Les radicaux $OH^{\bullet}$ peuvent être régénérés par de nombreuses technologies ou par plusieurs combinaisons, de l'ozone, H_2O_2, irradiation UV **[72],** par un semi-conducteur comme TiO_2et aussi par les procédés combinant l'ion ferreux et le H_2O nom de réactif de Fenton **[69].**

La combinaison du réactif de Fenton et de l'UV est connus sous le nom photo-Fenton, $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$. Lorsque le peroxyde d'hydrogène et/ou les ions ferreux sont produits électro chimiquement, on parlera de procédé électro Fenton, **[73,74].**Dans le cas de procédés photo-électrochimiques, une source lumineuse induit des réactions photo électrochimiques.

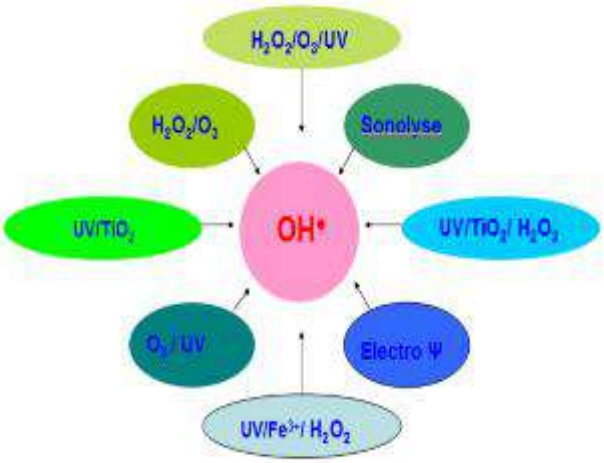


Figure II.3: Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$, **[67].**

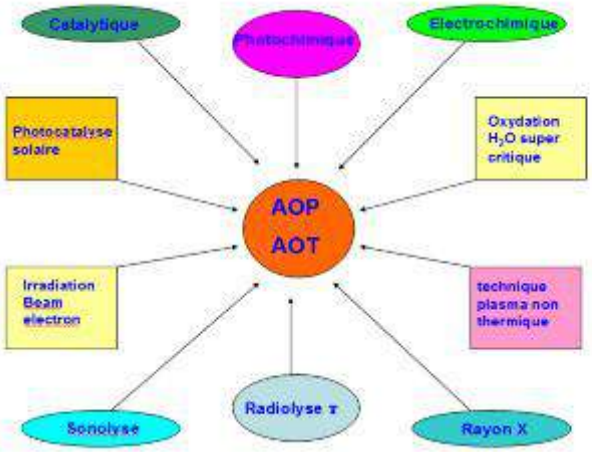


Figure II.4: Technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau et de l'air **[72].**

Les séquences réactionnelles initiales simplifiées de chaque système sont représentées dans le Tableau II.1

Tableau II.1: Séquences réactionnelles initiales simplifiés pour les principaux POA, **[75].**

O_3/H_2O_2	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- / HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2 + O_3 + H^+ \rightarrow O_2 + OH^\bullet$
O_2/UV	$R \rightarrow R^* / R^* + O_2 \rightarrow R^\bullet + O_2^{\bullet-}$ $R\text{-}X + h\upsilon \rightarrow X^\bullet + R^\bullet / R^\bullet + O_2 \rightarrow R\text{-}O\text{-}O^\bullet \rightarrow$ Produits d'oxydations
H_2O_2/UV	$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow H_2O_2^* \rightarrow 2\,OH^\bullet$
$H_2O_2/O_3/UV$	Combinaison de séquences de H_20_2/UV, O_3/H_2O_2 et O_3/UV
O_3/UV	$O_3 + h\upsilon \rightarrow O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D) / O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2\,OH^\bullet$
H_2O/UV (VUV)	$H_2O + h\upsilon$ (≤190 nm)$\rightarrow H_2O \rightarrow H^\bullet + OH^\bullet$
H_2O_2/Fe^{2+}	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH^\bullet + Fe^{3+} / Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$
$H_2O_2/Fe^{2+}/UV$	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH^\bullet + Fe^{3+} / Fe^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} Fe^{2+} + H^+ + OH^\bullet$
TiO_2/UV	$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow TiO_2 (h^+_{bv} + e^-_{bc})$ $\rightarrow h^+_{bv} + H_2O \longrightarrow H^+ + OH^\bullet$ $\rightarrow e^-_{bc} + O_2 \longrightarrow O_2^{\bullet-}$

II.2.3. Principaux procédés d'oxydation avancée

II.2.3.1. Procédés photo chimique homogène

A. Photolyse de H_2O_2/UV

Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants contenant H_2O_2 (E° =1.76 V/ESH à pH = 0) par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm, **.**Cela provoque la rupture homolytique de H_2O_2, **[76].**

$$H_2O_2 + hv \longrightarrow 2OH^\bullet \qquad 250nm\ 300nm \qquad \text{Equation II.6}$$

Le H_2O_2est lui-même attaqué par les radicaux $OH^\bullet$

$$H_2O_2 + OH^\bullet \longrightarrow H_2O + H_2O^\bullet \qquad \text{Equation II.5}$$

La réaction globale est la suivante :

$$2H_2O_2 + hv \longrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \text{Equation II.7}$$

Le radical hydropéroxyl ($HO_2^\bullet$) est un oxydant beaucoup moins fort que le radical hydroxyle,

$$2HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \text{Equation II.8}$$

Les radicaux formés selon l'Equation II.6, peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires

$$OH^\bullet + \text{Polluants} \longrightarrow \text{organique Produits} \qquad \text{Equation II.9}$$

Le rendement quantique de la réaction initiale, Equation II.6est égal à la moitié du rendement quantique global de photolyse du peroxyde d'hydrogène, Equation II.7. Cette valeur a été confirmée par **[77].** La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle, Equation II.5 est très rapide. Le peroxyde d'hydrogène est très instable lorsqu'il est concentré ainsi, sa photo-décomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction. Le $HO_2^{\bullet}$est formé selon l'Equation II.5 pour donner de l'eau oxygénée et de l'oxygène, Equation II.8.

L'inconvénient majeur du procédé est dû au faible coefficient d'extinction molaire de H_2O_2, qui est seulement de 18,6 M^{-1} cm^{-1} à 254 nm, seule une faible fraction par rapport a la lumière incidente est donc exploitée, en particulier dans les cas où les substrats organiques agissent comme des filtres internes. La vitesse de photolyse de H_2O_2aqueuseestfonction du pH, elle augmente lorsque des conditions plus alcalines sont utilisées **[77].**

Ce la peut être dû principalement au plus fort coefficient d'absorption molaire de l'anion peroxyde HO_2^-qui, à 254 nm est de 240 M^{-1} cm^{-1}. Comme il n'existe que peu de sources lumineuses suffisamment puissantes pour une application industrielle, la recherche dans le domaine UV est moins développée. Grâce au développement de lampes à écimerai dans l'UV telle que les lampes au Xénon qui émettent principalement à 172 nm ainsi que d'autres types de lampes UV, des radicaux hydroxyles peuvent être produits lorsqu'ils sont appliqués en photolyse (UV/H_2O_2) **[78,79].**

B. Photolyse de O_3/UV

L'ozone réagit très lentement avec beaucoup de polluants .Pour sur passer ses difficultés, l'ozone est activé ou couplé par la combinaison avec: H_2O_2,O_3/H_2O_2,avec H_2O_2/UV, $O_3/H_2O_2/UV$, $O_3/ Fe^{III}/ UV$, ou $O_3/ Cu^{I}/UV$. Ont dégradé un colorant azoïque en utilisant la combinaison O_3/Ultrason **[79]**.

Le procédé O_3/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus. Ce procédé est plus complexe par ce que les radicaux $OH^{\bullet}$ sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels :

$$O_3+H_2O+h\nu \longrightarrow H_2O_2+O_2 \qquad \text{Equation II.10}$$

$$O_3+H_2O_2 \longrightarrow OH^{\bullet}+HO_2^{\bullet}+O_2 \qquad \text{Equation II.11}$$

$$2O_3+H_2O_2 \longrightarrow 2OH^{\bullet}+3O_2 \qquad \text{Equation II.12}$$

Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. A cause de son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratique mentineffica ce lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée, les $OH^{\bullet}$ produits pas les Equations II.11et II.12réagissent avec la pollution organique selon l'Equation II.9 pour donner d'autres sous produits de poids moléculaires plus faibles **[79].**

C. Photo-peroxonation (O_3/H_2O_2/ UV)

Le système O_3/H_2O_2/UV, s'apparente au procédé O_3/UV, ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H_2O_2. La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H_2O_2, Equation II.13, qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse, la décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux $HO^{\bullet}$, Equation II.14. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2est grande, Equation II.14

$$O_3+H_2O+h\nu \longrightarrow H_2O_2+O_2 \qquad \text{Equation II.13}$$

$$O_3+H_2O_2 \longrightarrow OH^{\bullet}+H_2O^{\bullet}+O_2 \qquad \text{Equation II.14}$$

$$2O_3+H_2O_2 \longrightarrow 2OH^{\bullet}+3O_2 \qquad \text{Equation II.15}$$

Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est ainsi renforcée par le radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ (voir Equation II.9) **[80].**

D. Procédé Photo-Fenton ($Fe^{2+/}H_2O_2$/UV)

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (Equation. II.16) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux $HO^{\bullet}$ par réaction de Fenton d'une part (Equation. II.16), et par la réduction du fer ferrique (Equation II.17) d'autre part. On peut également mentionner la photolyse de l'eau oxygénée (Equation. II.6). La contribution de cette dernière réaction reste négligeable dans la mesure où la radiation utilisée dans ces conditions n'est pas absorbée par le peroxyde d'hydrogène **[81].**

$$Fe^{2+}+ H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O + HO^- \qquad \text{Equation II.16}$$

$$Fe^{3+} + HO + h\nu \longrightarrow Fe^{2+} + HO + H^+ \qquad \text{Equation II.17}$$

La cinétique de dégradation des polluants par le procédé Fenton ou photo-Fenton par le mécanisme de réaction du radical hydroxyle a été bien étudié par de nombreux chercheurs,

Cependant, des études cinétiques qui considèrent à la fois les $HO^{\bullet}$ et les réactions d'oxydations complexes dans le procédé photo Fenton, ont rarement été rapportées. Ont proposé un modèle impliquant à la fiole radical hydroxyle et une réaction d'oxydation.

Le procédé photo-Fenton est préféré parmi les autres POA, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons **[80].**

E. Procédé Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2)

La réaction de Fenton a été découverte à la fin du 19^{e}siècle, 1894, par Fenton, il a montré que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide .Ont publié plusieurs articles sur la stœchiométrie de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les ions ferreux. Ont postulé que Fe_2O_5 a été formé, et qui a été réduit Fe^{III}, soit par excès de Fe^{II} ou par excès de peroxyde d'hydrogène .Ont identifié le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction. Ont montré que la combinaison de H_2O_2et de Fe^{2+}nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique. Depuis, plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer le mécanisme d'oxydation, **[81 ,82].**

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+}+OH^{\bullet}+OH^{-} \qquad \text{Equation II.16}$$

Pour le Fe^{II} et en milieu acide, la valeur de la constante cinétique de la réaction d'ordre 2, k=53 $L.mol^{-1}.s^{-1}$.

En l'absence de lumière et de ligands complexant autres que l'eau, le mécanisme le plus accepté de décomposition de H_2O_2 en solution acide aqueuse homogène, entraîne la formation ($HO_2^{\bullet}$/ O_2^{-}) et $OH^{\bullet}$, **[83].**

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

Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton réagissent très rapidement sur des colorants synthétiques pour conduire à leur minéralisation **[84].** Des études ont montré que d'autres ions intermédiaires comme les ions ferry les ($[Fe^{IV}O]^{+2}$) peuvent aussi oxyder la matière organique en plus des $HO^{\bullet}$. Mais ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif (H_2O_2) **[85].**La régénération du Fe^{+2} et les autres principales réactions du fer sont résumées dans le tableau II.2.

En fin le Fe^{3+}peut réagir avec H_2O_2pour donner Fe^{2+}**.** Le principal avantage de la méthode de Fenton est l'usage du fer, élément plus au moins non toxique, ainsi que le peroxyde d'hydrogène qui est facile manipuler **[78].**

Néanmoins, la réaction de Fenton ne peut pas minéraliser complètement les polluants organiques, seulement moins de 50% du carbone organique peut être converti en CO_2. En outre, le plus grand inconvénient de la réaction de Fenton est la production de boues due au fer et des sous-produits **[78].**

Tableau II.2: Principales réactions du fer dans le procédé Fenton

Réaction	Constante de réaction	Auteur
$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$	$k = 53\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Kiwi et al., 2000
$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$	$k = 3.1.10^{-3}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Sychev et al., 1995
$Fe^{2+} + OH^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$k = 3.10^{8}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Sychev et al., 1995
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$k = 2.10^{3}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Sychev et al., 1995
$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	$k = 1.2.10^{6}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Sychev et al., 1995
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$k = 1.10^{3}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Stuglik et al., 1981
$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \longrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+}$	$k = 1.2\ 10^{6}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Gallard et al., 1998
$Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow [[Fe(OH)_2]^{2+}]$	$k = 1.0\ 10^{7}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Stuglik et al., 1981
$Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$	$k = 5.10^{7}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Christensen et al., 1982
$OH^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O + O_2$	$k = 0.71\ 10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$	Sehested et al., 1968
$OH^\bullet + O_2^{\bullet-} \longrightarrow OH^- + O_2$	$k = 1.01\ 10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$	Sehested et al., 1968
$OH^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow H_2O_2$	$k = 5.2\ 10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$	Sehested et al., 1968
$OH^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k = 3.3.10^{7}\ M^{-1}.s^{-1}$	De Laat et al., 1999
$HO_2^\bullet \longrightarrow O_2^{\bullet-} + H^+$	$k = 1.58\ 10^{5}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Jayson et al., 1969
$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$k = 8.3\ 10^{5}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Jayson et al., 1969
$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + H^+$	$k = 9.7\ 10^{7}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Jayson et al., 1969
$O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow HO_2^\bullet$	$k = 1.0\ 10^{10}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$	Jayson et al., 1969
$[Fe(OH)]^{2+} + H_2O_2 \longleftrightarrow [Fe(OH)(HO_2)]^+ + H^+$	$k = 2.0\ 10^{-4}$	Gallard et al., 1999
$[Fe(OH)_2]^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$	$k = 2.7\ 10^{-3}\ s^{-1}$	Glaze et al., 1995
$[Fe(OH)(HO_2)]^+ \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + OH^-$	$k = 2.7\ 10^{-3}\ s^{-1}$	Glaze et al., 1995
$Fe^{3+} + H_2O \longleftrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+} + H^+$	$k = 2.9\ 10^{-3}$	Milburn et al., 1955
$Fe^{3+} + 2H_2O \longleftrightarrow [Fe(OH)_2]^+ + 2H^+$	$k = 7.62\ 10^{-7}$	Milburn et al., 1955
$2Fe^{3+} + 2H_2O \longleftrightarrow [Fe_2(OH)_2]^{4+} + 2H^+$	$k = 0.8\ 10^{-3}$	Knight et al 1975
$Fe^{3+} + H_2O_2 \longleftrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+} + H^+$	$k = 3.1\ 10^{-3}$	Gallard et al., 2000
$Fe^{3+} + 3H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_3^0 + 3H^+$	$k = 1.10^{-12}\ M$	Turner et al., 1981
$Fe(OH)^{2+} + H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$	pKa= 3.6	Smith et Martell. 1976
$Fe(OH)_2^+ + H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + H^+$	pKa= 7.9	Smith et Martell. 1976

E.1. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

Plusieurs paramètres gouvernant ou influençant la cinétique de réaction de Fenton ont été étudiés :

- le pH optimal pour la réaction de Fenton est compris entre 2.5 et 4, au delà de cette fourchette de pH, on aura formation des complexes de fer qui peuvent inhiber la réaction, **[86].**
- Rapport H_2O_2/Fe^{2+}, l'augmentation des deux réactifs favorisant l'augmentation de la cinétique de la réaction, mais à forte dose en réactifs, peut piéger les radicaux hydroxyles, **[87].**
- Température, pas d'influence notable de la température sur la vitesse de réaction **[88].**
- Source d'irradiation, **[89].**
- Présence de consommateurs des radicaux hydroxyles (inhibiteur) **[90].**

II.2.3.2. Procédés photochimiques hétérogènes

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase. En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits, **[83].** Le terme photo catalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photo catalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de différents composés adsorbés à sa surface . Le Photo catalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal **[91].**

Les avantages de la photo catalyse ont permis le développement des applications dans des procédés de purification de l'eau et de l'air, le TiO_2estaussiutilisé dans la production de matériaux autonettoyants et/ou antibactérien: vitres, armatures de tunnels, dalles en céramique et à la prévention de la formation d'odeurs.

Plusieurs études ont été effectuées pour étudier la photo dégradation des colorants spécifiques de différentes catégories chimiques et sous différentes conditions opératoires. Dans la littérature, on trouve plusieurs travaux qui donnent les mécanismes réactionnels et les identifications des intermédiaires formés lors de la photo-catalyse de colorants azoïques, **[92,93].**

La photo catalyse utilisantleTiO_2 en suspension nécessite néanmoins de prévoir une étape supplémentaire ultérieure de séparation. Ce qui pourrait constituer un frein au développement industriel. L'utilisation d'un catalyseur à base de TiO_2 supporté semble une alternative très intéressante sur le plan économique et technique. Les supports employés sont divers: céramiques, monolithes en cordiérite, en forme de nids d'abeilles, fibres de verre, fibre septiques, verre, polymères etc., ou supporté sur fibre cellulosique en présence de SiO_2 et zéolithes afin d'augmenter le pouvoir d'adsorption des polluants et protéger la fibre de toute dégradation **[94].**

Montre une activité photo-catalytique supérieure à celle du rutile, c'est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de 700°C, l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile **[95].** Les octaèdres y ont été «déformés».

II.3. Couplage des procédés d'oxydation avancée et procédés biologiques

Compte tenu de leur hétérogénéité de composition, les eaux usées de l'industrie du textile sont généralement traitées par des procédés de séparation physique qui consiste dans un premier temps à éliminer la pollution insoluble (dégrillage, dessablage, filtration, déshuilage etc.). Le traitement biologique est aujourd'hui considéré comme étant une des meilleures technologies disponibles pour le traitement des eaux usées, **[96,97].** Certains produits organiques ayant des propriétés récalcitrantes et toxiques ne peuvent pas être directe ment traités par les procédés conventionnels basés uniquement sur une activité biologique, **[98].** En effet, les colorants constitués de molécules organiques pour la plupart faiblement biodégradables ou non biodégradables ne permettent pas leur traitement par voie biologique et notamment par les boues activées, procédé le plus économique à l'heure actuelle. Signalent que la plupart des colorants, en outre les azoïques, sont très résistants à l'attaque microbienne. Lors du traitement par boues activées, les colorants sont absorbés dans la matrice biologique sans avoir été dégradés complètement **[99]**.

Les procédés anaérobies (absence d'oxygène dans le réacteur) qui traitent des charges de colorants nécessitent:

- Un temps de séjour hydrauliques très grands;
- Un temps de séjour grand pour les boues (ce qui exige des volumes très grands).

Ces paramètres ont une grande conséquence sur le prix de revient du procédé en question de plus, certains colorants ont montré des toxicités vis-à-vis de la biomasse anaérobie **[100]**, signalent que le traitement anaérobie est responsable de la rupture de la liaison caractéristique du colorant azoïque. Ce procédé ne permet pas une minéralisation totale des polluants. Le procédé anaérobie produit des amines plus toxiques que les composés parent, qui ne sont pas susceptibles de se dégrader par le procédé aérobie, et qui finissent dans les eaux souterraines, **[101].**

Les procédés biologiques aérobies (présence d'oxygène dans le réacteur) se sont avérés inefficace à dégrader les colorants azoïques,**[62],**notent que les produits organiques aromatiques sulfonés sont réfractaires et que les sulfates dans la molécule organique jouent un rôle très important sur le caractère récalcitrant de cette dernière **[102].**

La littérature rapporte plusieurs études portant sur la décoloration par le biais de champignons ou des souches bactériennes. Les champignons lignivore sont réussi à dégrader les colorants azoïques suite à l'action de la peroxydase, **[103].** Le traitement par les champignons dans des bioréacteurs à une grande échelle a été limitée jusqu'à présent par les cycles longs de croissance et des vitesses modérées de décoloration .D'autre part, comparés aux champignons, les systèmes bactériens sont caractérisés par de grandes sélectivités et un temps de conversion plus faible**[103].**

De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Le couplage des POA avec un traitement biologique peut être envisagé, L'utilisation des POA comme prétraitement pourrait conduire à la formation de sous-produits probablement moins toxiques et plus biodégradables que le polluant initial **[104].**

Le traitement biologique permettrait ensuite de compléter l'épuration de l'effluent, en ce qui concerne le traitement biologique, l'utilisation des bactéries non pathogènes, semble être une option intéressante.

Cette stratégie s'organise autour de différents paramètres, à sa voir le temps de prétraitement, biodégradabilité et toxicité, L'oxydant chimique est celui qui va déterminer la nature des intermédiaires réactionnels et donc la biodégradabilité de l'effluent oxydé et l'efficacité globale du procédé,**[105].**

Il a été démontré que la combinaison d'une oxydation avancée et d'un traitement biologique a les avantages suivants, **[106]:**

- Les processus chimiques et biologiques sont complémentaires l'un pour l'autre.

- Le prétraitement chimique peut protéger les micro-organismes contre les composés inhibiteurs ou toxiques.
- La diminution du coût des produits chimiques à l'aide du rapport coût-efficacité en pré ou post-traitement biologique
- Le temps de séjour totale est flexible (le temps de séjour dans le réacteur chimique est différent de celui du réacteur biologique)
- La minéralisation totale des produits organiques, tout en minimisant le coût total du procès.

La combinaison des avantages environnementaux et économiques des procédés d'oxydation avancées et traitement biologique classiques peut être la solution pour l'élimination des composés toxiques de l'eau usée, **[105].**Pour juger la faisabilité d'un traitement photo chimique comme un prétraitement précédant le traitement biologique, il est très important d'avoir des informations concernant les intermédiaires pendant le processus de prétraitement. Les tests globaux donnant des informations sur l'état des intermédiaires vis-à-vis de leurs toxicités ou biodégradabilités sont:

On juge l'efficacité d'un procédé (couplage d'un POA et d'un traitement biologique) si la contribution du traitement biologique dans la dégradation est meilleure que le prétraitement par un procédé avancé .En d'autres termes il ne suffit pas d'optimiser seulement le prétraitement mais de voir le processus dans toutes globalité

II.4.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les POA, les méthodes de traitement des eaux et la dégradation des polluants organiques et plus précisément. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

Les meilleures techniques de traitement des solutions colorées doivent, avant tout, minéraliser complètement les molécules récalcitrantes de colorants afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux sur la santé publique que les composés parents. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères. Ces procédés génèrent des radicaux hydroxyles oxydants très puissants. Les radicaux hydroxyles, non sélectifs ont le pouvoir de décolorer, dégrader la quasi-totalité de colorants bio récalcitrants.

Chapitre III
Matériels & Méthodes

III.1. OBIECTIFS

Dans notre travail, nous allons étudier les effets des différents paramètres sur la dégradation des colorants par une méthode de traitement d'oxydation chimique ; « FENTON », en utilisant un mode opératoire bien déterminé, les expériences ont été réalisé au laboratoire d'analyse au niveau du hall de la technologie -Université de Médéa- . D'où nos objectifs sont les suivants :

- Etude de la dégradation des deux colorants textiles de deux familles chimiques et tinctoriales différentes, à savoir : le jaune direct 106 et le bleu disperse 77 par le procédé Fenton :
  - Effet de pH ;
  - Effet de la concentration de H_2O_2 ;
  - Effet de concentration de catalyseur Fe^{2+} ;
  - Effet de concentration de colorant.

- Caractérisation spectrale des surnageant après traitement Fenton des colorants à partir des données prédéfinis (après l'optimisation des paramètres influençant le rendement de décoloration).
- Caractérisation des précipités issus de décoloration par FTIR.
- Essais de phytotoxicité sur des échantillons de grains.

III.2.Matériel et réactifs utilisés

III.2.1.Equipements

- Balance analytique.
- Centrifugeuse.
- Agitateurs magnétique.
- pH-mètre.
- Thermomètre.
- FTIR (Shimadzu 8400)
- Spectrophotomètre UV-vis (UV mini-1240).
- Chronomètre.
- Etuve

III.2.2.Réactifs utilisés

Les expériences exécutées au cours du travail, nécessitent d'utiliser les produits de qualité analytique selon les descriptions de tableau (III.1).

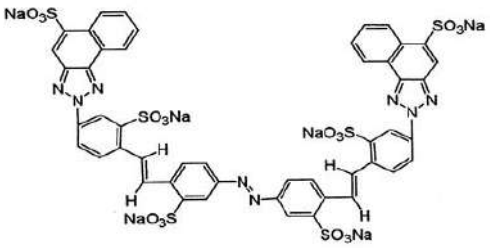
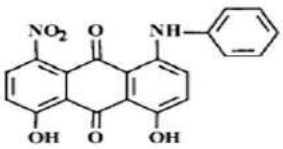
Tableau III.1. Description générale sur les réactifs utilisés au cours de travail

Réactif chimique	**Formule brute**	**Masse molaire (g/mol)**
Acide Chlorhydrique	HCl	36.46
Acide borique	H_3BO_3 (99%)	72
Biphtalate de potassium	$KHC_6H_4(COO)_2$	61.83
Chlorure de Potassium	KCl	74.55
Eau distillée	H_2O	18
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2(30%)	34,01
Phosphate de Potassium monobasique	KH_2PO_4	136.09
Sulfate de Fer	$FeSO_4(7H_2O)$	278,01

III.2.3. Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés :JD106 et BD77

L'étude est basée sur la décoloration des deux colorants en respectant les normes des rejets industrielle dans la nature. Ce sont des produits synthétiques de familles tinctoriales différentes : dispersé et direct. Le tableau (III.2) représente les propriétés physico-chimiques sur les deux colorants.

Tableau III.2. Propriétés physico-chimiques des colorants JD106 et BD 77

Colorant / **Propriétés**	JAUNE DIRECT 106	BLEU DISPERSE 77
Dénomination selon Color Index	Jaune Direct 106 (DIRECT YELLOW 106)	Bleu Disperse 77 (DISPERSE BLUE 77)
Nom commerciale	Jaune Solophenyle	Bleu Marine Bemacron
Aspect	poudreux, jaune-orange, inodore 	Poudreux ;bleu-noir ; inodore 
Solubilité	20,00 g/l dans l'eau à 20 °C	soluble dans l'eau
Formule brute	$C_{48}H_{26}N_8NA_6O_{18}S_6$	$C_{20}H_{12}N_2O_6$.
Formule développée		
Masse molaire	1333.09 g/mol	376.32 g/mole.
Famille	Azoïque	Anthraquinonique
Domaine d'application.	Soie, laine, tissu de nylon et industrie de papeterie, (industrie textile)	Impression; teinture des polyesters ; Industrie textile

III .3. Méthodes utilisées

III .3.1. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée **[107].** Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert

$$log \frac{I0}{I} = \varepsilon .l.C \qquad \text{(III .1)}$$

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser.

ε: coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l : épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression log ainsi l'équation (III.1) devient comme suit :

$$A = \varepsilon .l.C \qquad \text{(III .2)}$$

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière: elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé « domaine de validité de la méthode » , déterminé par étalonnage **[107].**

III.3.2.Principe FTIR

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs.

La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pou l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements) **[108].**

En plus du mouvement de vibration, chaque molécule diatomique possède un mouvement de rotation, d'énergie moindre, qui induit l'existence d'une structure fine des transitions .Ceci implique une multiplication des raies qui peut devenir une bande si la résolution devient insuffisante. Pour observer cette structure fine, il est nécessaire de travailler en phase gazeuse afin de permettre aux différentes molécules de tourner librement sans changer trop souvent d'état rotationnel lors d'une collision avec une autre molécule **[108].**

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmission (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche .
La loi de Beer-Lambert (A =f[C]) est vérifiée en infrarouge, ce qui en fait une méthode d'analyse quantitative.

III.3.3. Préparation des solutions des colorants et courbe d'étalonnage

Avant de tracer la courbe d'étalonnage nous avons déterminé la longueur d'onde maximale pour chaque colorant par un balayage des longueurs d'ondes entre (200 nm à 800 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. En effet, pour réaliser les différentes expériences d'absorption, nous avons préparé des solutions mères de chaque colorant à une concentration C_0 = 250 mg/L. en suite nous avons procédé aux dilutions pour préparer une série de concentrations comme l'indique de tableaux (III.3). ces solutions font l'objet à une lecture de D.O (à λ_{max}) afin de tracer la courbe d'étalonnage.

Tableau III.3. Les concentration des colorants JD106 et BD 77

C (mg/L)	10	20	30	40	50	60

III.4. Etude de la décoloration des colorants JD106 et BD77 par procédé Fenton

III.4.1.Introduction

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton [**109**] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions de fer ferreux (Fe^{2+}) selon l'équation (III.3)

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+}+OH^-+OH^{\bullet} \qquad \text{(III.3)}$$

Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (III.3), réagissent très rapidement.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- Les produits finaux (H_2O, CO_2, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine **[109].**

III.4.2. Effet de pH : les expériences sont basées sur l'existence de substrats et des réactifs Fenton au sein du milieu réactionnel. Le principe est basé sur le mélange dans une série de béchers de 25 ml contenant:

- 4 ml de solution tampon à différents pH de 2 à 10.
- 2 ml de colorant à une concentration 50 mg/l chacun des JD 106 / BD77.
- 2 ml de [H_2O_2] de 16mM (JD 106) et 40mM (BD 77).

La réaction est lancée par l'ajout de 2 ml de $FeSO_4$ (source des ions ferreux) de concentration 2mM pour le JD 106 et 0.4mM pour le BD 77, le système est soumis sous agitation pendent 15 min. la réaction est arrêtée par l'ajout goute à goute de NaOH (0.1N) afin de neutraliser le pH de milieu à 7. Le mélange réactionnel a subit alors une centrifugation

pendant 10 min, à 3000 tour/min. L'analyse des surnageant après la centrifugation se fait par spectrophotomètre UV-visible à λ_{max} de chaque colorant.

Le pH optimal est choisi pour un rendement de décoloration maximal. L'expression du rendement de décoloration est donnée par l'équation (III.4).

$$R_d(\%) = \frac{C_{initiale} - C_{finale}}{C_{initial}} * 100 \qquad \text{(III.4)}$$

III.4.3. Effet de la concentration de H_2O_2

Après les résultats obtenus de l'expérience de l'effet du pH, nous allons étudier l'effet de la concentration de H_2O_2. Les différentes étapes de l'expérience sont résumées comme suite :

Dans une série de béchers de 10 ml nous mettons :

- 4 ml de solution tampon à pH optimal prédéfinit.
- 2ml de colorant à une concentration (50 mg/l) de JD 106 et (50 mg/l) de BD 77.

Pour chaque colorant nous ajoutons 2 ml de la solution de H_2O_2 de concentrations différentes de comme l'indique le tableau III.4.

Tableau III.4 : les concentrations de H_2O_2 des colorants JD106 et BD77

[JD 106](mM)	0.5	1	2	4	8	16
[BD 77](mM)	1	5	10	15	25	40

La réaction est déclenchée par l'introduction de 2 ml de $FeSO_4$ de concentration 1mM pour l'essais de JD 106 et 10 mM pour l'essais de BD 77. On laisse la réaction se dérouler pendant 1, 2, 4, 6, 8, 10 ,20 ,30 ,40 et 60 min JD 106 / BD 77, puis on l'arrête par addition goute à goute de NaOH (0.1N) afin de neutraliser le pH du milieu à 7. par la suite ,les mélanges sont centrifugés pendant 10 min à 300 tour/min. L'analyse des surnageant se fait par la mesure des DO par UV-visible à λ_{max} de chacun des deux colorants. ($\lambda_{max\ (JD\ 106)}$et $\lambda_{max(BD77)}$).

La valeur de la concentration de H_2O_2 optimale est celle qui correspond à un rendement de décoloration maximale après un temps de réaction constant.

III.4.4. Effet de la concentration de catalyseur Fe^{2+}

A partir des résultats précédents, nous fixons les valeurs optimales de pH et de concentration de H_2O_2, pour passer à l'étude de l'effet de concentration de catalyseur Fenton c'est les ions ferreux (Fe^{2+}) sur la décoloration du JD106 et le BD 77. Les étapes de cette expériences sont résumées comme suit ;

Dans une série de béchers de 10 ml nous introduisons :

- 4 ml de solution tampon à pH optimal prédéfinit.
- 2ml de solution de colorant à une concentration (50 mg/l) de JD 106 et (50 mg/l) de BD 77.
- 2 ml de la solution de $FeSO_4$ de différentes concentration comme l'indique le tableau III.5.

Tableau III.5 : les concentrations de Fe^{2+}des colorants JD106 et BD77

$[Fe^{2+}]$ (mM)	0.05	0.1	0.25	0.5	1.5	2

La réaction est déclenchée par l'introduction de 2 ml de [H_2O_2] optimal prédéfinit pour les deux colorants JD 106 et BD 77, on laisse la réaction se dérouler pendant 1, 2, 4, 6, 8, 10 , 20 ,30 ,40 et 60 min pour les colorants. Puis, on arrête la réaction par l'addition goute à goute de NaOH (0.1N) afin de neutraliser le pH du milieu à 7. Les mélanges obtenus subissent une centrifugation pendant 10 min à 3000 tour/min. les surnageant obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV-visible par la mesure des DO par UV-visible à λ_{max} de chacun des deux colorants. ($\lambda_{max\ (JD\ 106}$et $\lambda_{max(BD77)}$).

III.4.5. Effet de concentration de colorant

Les expériences précédentes permettent de fixer les conditions optimales de pH, de H_2O_2 et d'ions ferreux pour une concentration fixe de colorant. Le but de cette expérience consiste d'une part à l'optimisation de la concentration du colorant et d'autre part à un étude cinétique afin d'établir un modèle cinétique. Pour ce faire, l'expérience réalisée comporte les étapes suivantes :

Dans une série de béchers de 10 ml nous mettons :

- 4 ml de solution tampon à pH optimal prédéfinit.

- 2 ml de $[H_2O_2]$ optimal prédéfinit.
- 2ml de la concentration de colorant JD 106 et BD 77 de concentrations différentes comme l'indique le tableau III.6.

Tableau III.6 : les concentrations de colorant JD106 et BD77.

colorant (mg/l)	10	25	50	65	80	100

La réaction est déclenchée par l'introduction de 2 ml de $[Fe^{2+}]$ optimal prédéfinit pour les deux colorants JD 106 et M BD 77, on laisse la réaction se dérouler pendant 1, 2, 4, 6, 8, 10 ,20 ,30 ,40 et 60 min JD 106 / BD 77. Ensuite, on arrête par addition goute à goute de NaOH (0.1N) afin de neutraliser le pH de milieu à 7. Puis, on passe à la centrifugation des mélanges pendant 10min à 3000 tour/min. L'analyse des surnageant se fait par la mesure des D.O par spectrophotomètre UV-visible à λ_{max} de chacun des deux colorants. ($\lambda_{max\ (JD\ 106}$et $\lambda_{max(BD77)}$).

III.5. Etude spectrale

Les surnageant récupérés par Fenton aux conditions optimales de pH, de H_2O_2 de Fe^{2+} et de colorant, font appel à une caractérisation qualitative par spectrophotométrie UV-vis en balayant aux différentes longueurs d'ondes de 200 à 800 nm. Ainsi, aux mêmes conditions optimales, nous nous procédé à la récupération des précipités de chaque colorant et cela par un séchage à l'étuve pendant 48h à 50°C. ces précipités vont subir une analyse par FTIR.

III.6. Test de phytotoxicité sur les grains d'haricots

Le protocole des tests de germination est issu des normes relatives à l'essai d'inhibition de germination de semences par une substance **[110]** et à la détermination des effets des polluants sur la flore du sol **[111].** Ces tests permettent d'aborder le risque d'impact de la mise en contact des solutions de colorant non traités et leurs surnageant issus du traitement Fenton sur la végétation avoisinante.

La germination est définie par l'apparition, puis le développement, à partir de l'embryon de la semence, des organes essentiels qui prouvent leur aptitude à produire une plante normale en pleine terre et dans des conditions normales **[110].** Dans cette étude, l'apparition de radicules et, le cas échéant, aussi de parties aériennes (pré-feuilles), constituera la germination. de grains d'haricot (10) sont mises à germer sur des pots de sable issus d'un

espace agricole de la région de Médéa. . Un témoin est réalisé en utilisant de l'eau distillée pour l'humidification.

L'ensemble du système expérimental est placé dans un endroit optimal de température (25°C) et d'humidité. Le test est déclenché par arrosage de 10 ml de chaque solution dans le pot et le contrôle se fait chaque 24h pendant 21 jours. Cependant, le nombre de graines germées est déterminé. Chaque graine germée est ensuite mesurée en distinguant la partie aérienne et la partie racinaire. Une comparaison entre les différents échantillons pendant et après germination sera faite pour le témoin, le colorant et le surnageant.

Chapitre IV

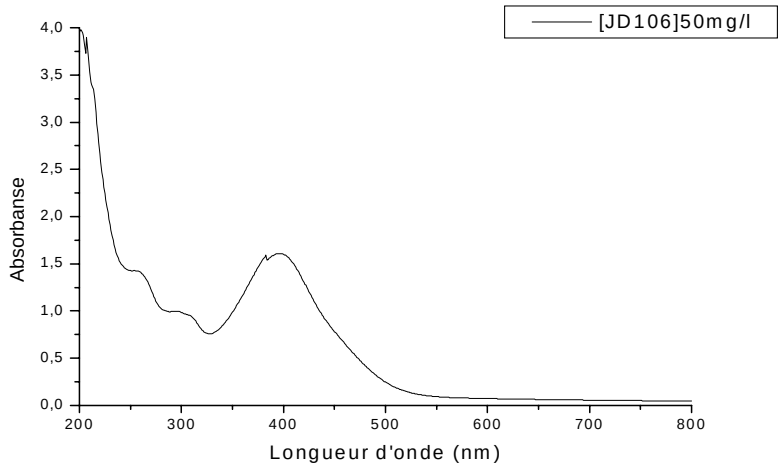
Résultats & Discussions

IV. Résultats et discussions

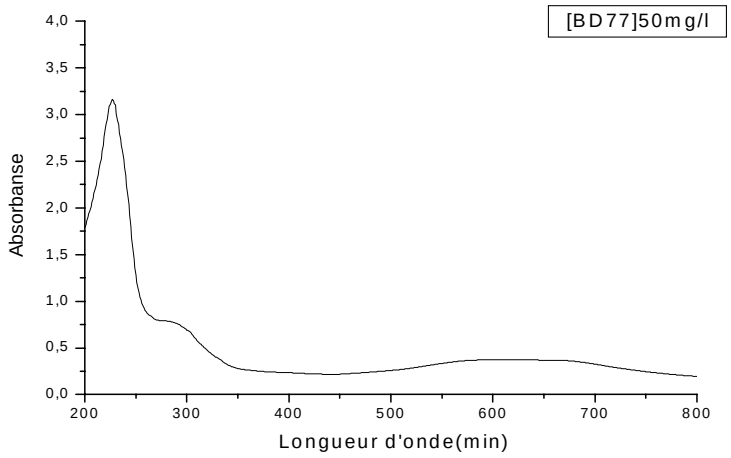
Après les expériences décrites dans le chapitre matériels et méthodes, nous allons d'une part représenter les différents résultats établis et d'autre part, nous allons faire des discussions par rapport aux résultats des travaux antérieurs.

IV.1. Détermination de λ_{max} des deux colorants JD106 et BD77

Les résultats obtenus concernent la détermination des longueurs d'ondes maximales, sont présentés respectivement sur la Figure IV-1 a et b



(a)



(b)

Figure IV.1- Courbes : Absorbance = f (λ) pour les deux colorants testés : (a)JD106, (b) BD77.

A partir ces courbes nous constatons que l'absorption maximale du colorant (JD 106 et BD77) se localisent dans la région du visible. Ces valeurs de longueurs d'ondes maximales sont données sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Valeurs de λ max des différents colorants utilisés.

Colorant	Concentration (mg/L)	λ_{max}(nm)
June direct 106	50	395
Bleu Disperse 77	50	608

IV.2. Détermination des courbes étalonnages des deux colorants

Sur la base de ces résultats, on a établi les courbes d'étalonnage des deux colorants utilisés afin de déterminer les domaines de concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

Les résultats obtenus sont présentés respectivement sur les figures IV.2 e IV.3 et dans les Tableaux A.2 et A.3 :

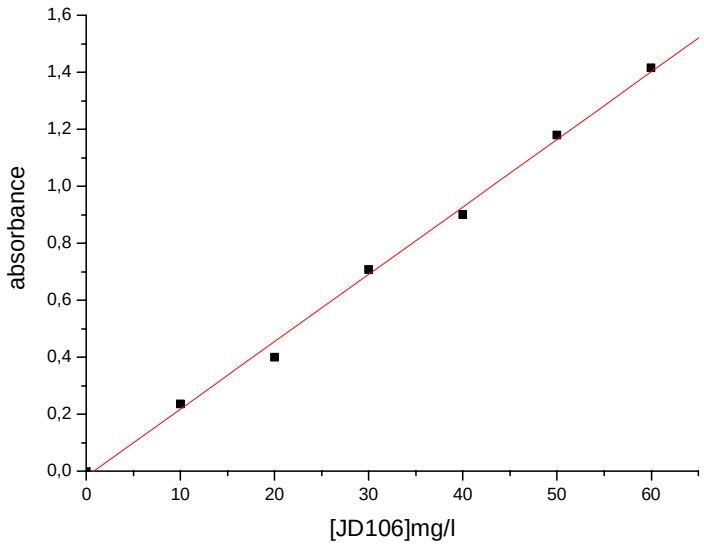


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le JD106

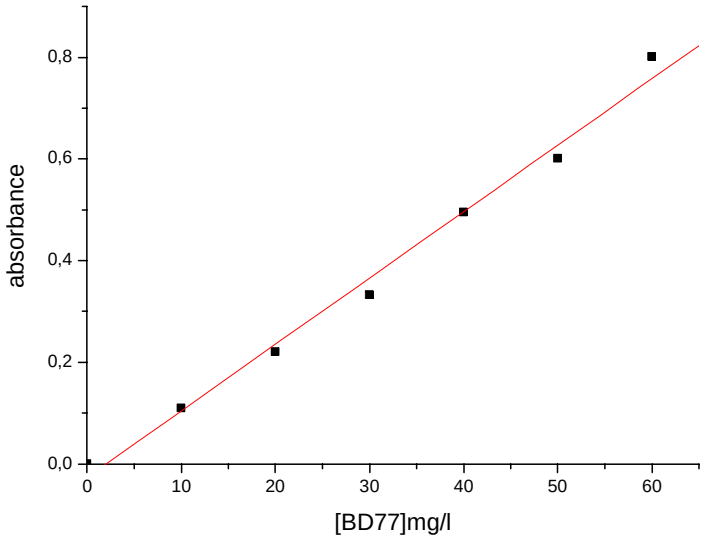


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le BD77.

A partir de ces figures, nous constatons que dans l'intervalle de concentration utilisé, la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant, suit une droite d'équation(IV.1) : Abs = A.C (IV.1)

Pour les deux colorants les valeurs de A et du coefficient de corrélation R^2, sont données sur le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Valeurs de A et du coefficient de corrélation R^2.

Colorant	A	R^2
Jaune direct 106	0.023	0.944
Bleu Disperse 77	0.012	0.981

IV.3. Etude de décoloration des colorants JD106 et BD77 par procédé Fenton

IV.3.1. Effet de pH

Le pH de la solution contrôle la vitesse de production des radicaux d'hydroxydes et la concentration des ions ferreux, donc le processus Fenton est sensible aux valeurs du pH **[112, 113].**

Les résultats de l'effet de pH sur le rendement de décoloration des deux colorants par procédé Fenton sont traduits sur la figure IV.4 et dans le tableau A.4.

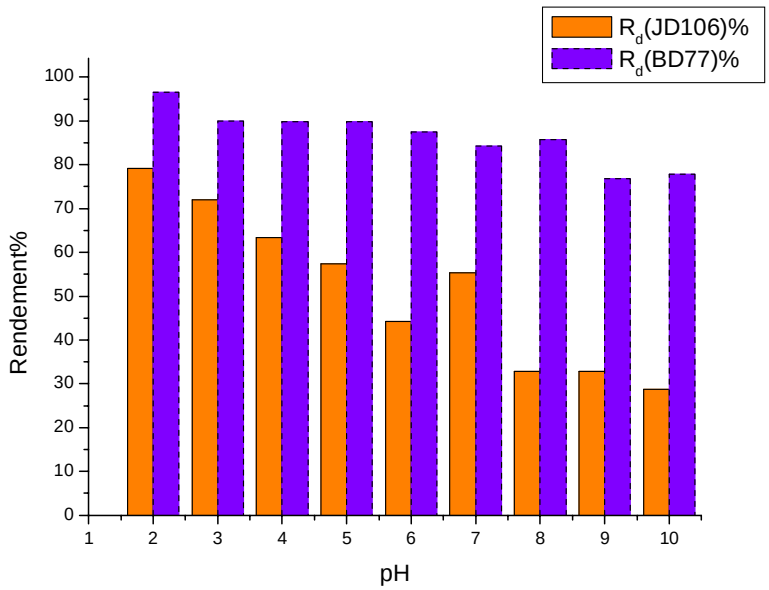


Figure IV.4. Variation de Rendement de décoloration en fonction du pH

([H_2O_2]=40mM(BD77) et 16Mm(JD106) ; [Fe^{2+}]=0.4mM (BD77) et 2mM(JD106) ; [colorant]=50mg/l)

La figure IV.4 indique la variation de rendement de décoloration des deux colorants, en exprimant la valeur optimale du pH est égale à 2 qui corresponds aux valeurs de rendements de : 79.13% (JD106) ; 96.55% (BD77).

Selon les essais établis, lorsque la valeur du pH est supérieure à 2 dans cette réaction, la capacité d'oxydation du JD 106 par Fenton est diminuée (pour des pH ≥7, la moitié des concentrations de JD106 a transformé) ce la est due à la désactivation de catalyseur ferreux

par la formation de complexes d'hydroxydes ferreux et d'hydroxydes ferriques. Les hydroxydes de fer qui se précipite dans la solution, **[114,115] .**

Dans une étude de la dégradation des colorants azoïques bleu direct 54 (B54) et rouge direct 31(R31), **[116]** en fonction du pH, les auteurs ont montré que l'ampleur de la dégradation diminue avec l'augmentation de la valeur de pH= 3. Cela démontre le pH le plus efficace pour la dégradation de B54 et R31 par le réactif de Fenton est 3. Dans une autre étude, Sheng-Peng Sun et al. **[114,117],** ont constaté que des valeurs de pH > 4 le rendement de décoloration diminue accentuellement de 94% à 0.8%, le pH optimal est fixé à 4.

Cependant, pour le BD77, nous remarquons que la variation de pH n'a pas une influence importante sur la décoloration. Cette dernière atteint un maximum de 96.55% à pH 2, au de la de cette valeur, le rendement diminue jusqu'à 76.85% à pH9. Cette variation de pH correspond aux mêmes constatations établis par F. Emâm et al. Qui ont montré une stabilité du bleu réactif 19 (colorant anthraquinoniques) aux pH acides et un rendement de décoloration maximal de 64% à pH3.

Cependant, Neamtu et al. [**118**] a montré qu'un rendement de décoloration de 99% de rouge réactif 120 a été atteint à pH égale 2.

IV.3.2. Effet de la concentration de H_2O_2

Le H_2O_2 constitue une source importante de génération de radicaux $OH^{\bullet}$ dans la réaction Fenton. L'effet de la concentration de H_2O_2 sur la décoloration des deux colorants est représenté par la cinétique de décoloration et par la variation de rendement de décoloration.

Les différents résultats sont représentés sur les figures IV.5 à 6.

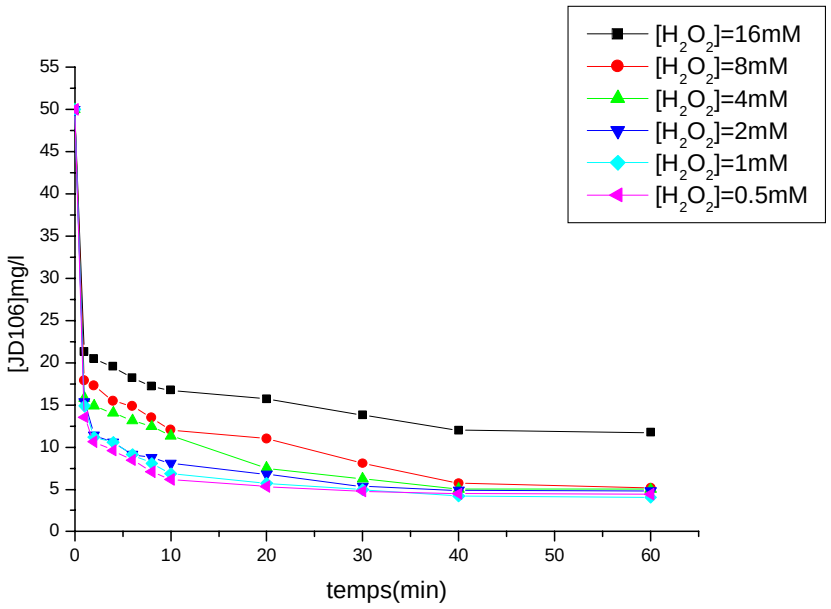


Figure IV.5: Effet de concentration de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de le JD106par la réaction de fenton(pH=2;[Fe^{2+}]= 1mM(JD106) ; [colorant]=50mg/l)

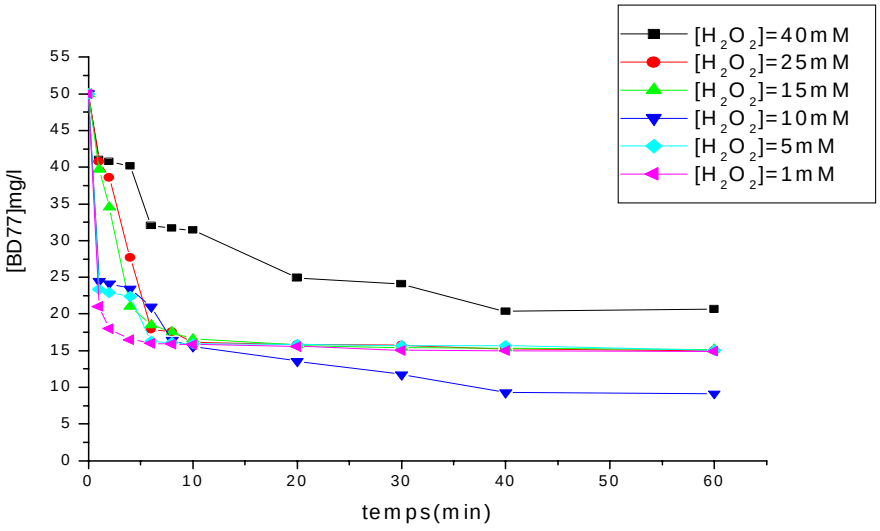


Figure IV.6: Effet de concentration de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de BD77 par la réaction de fenton (pH=2;[Fe^{2+}]= 1mM(JD106) ;[colorant]=50mg/l)

A partir des résultats des figures IV.5, nous pouvons dire que pour les concentrations de H_2O_2 allant de 0.5 mM à 2 mM, la concentration résiduelle de colorant dans le milieu réactionnel ne varie pas beaucoup, alors que pour des concentrations plus élevées la concentration résiduelle devient de plus en plus importante. Théoriquement, l'eau oxygénée dans le milieu constitue une source de $OH^{\bullet}$, ce qui résulte à une génération prononcée de ces derniers avec l'augmentation de H_2O_2 dans le milieu. Cependant, cela n'est pas toujours vérifié. De plus ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs **[119, 120, 121, 122**]. L'interprétation est exprimée par l'existence d'une concentration critique de H_2O_2 dans le procédé Fenton, où au de la de cette valeur, il ya une inactivation des $OH^{\bullet}$ par les molécules de H_2O_2 selon la réaction (IV.2). Ce qui provoque une inhibition de décoloration **[119,122] .**

$$H_2O_2+OH \longrightarrow H_2O+O_2H \qquad \text{Equation (IV.2)}$$

Ainsi, nous constatons que pour une concentration de H_2O_2 de 0.5 mM, la concentration résiduelle est constante après 20 min, ce résultat est valable pour des valeurs plus élevées (jusqu'à 4 mM).

En ce qui concerne le BD77, nous remarquons le même phénomène comme pour le JD 106 .

Mais pour un temps de réaction jusqu'à 10min. à partir de ce temps, l'effet de la concentration de H_2O_2 devient faible.

De plus, nous pouvons dire qu'après 10 min et pour les valeurs de concentrations de H_2O_2 allant de 1 mM à 25 mM, la concentration résiduelle de BD77 dans le milieu réactionnel restera constante, d'où le temps de la réaction est estimé à 40 min

Afin d'établir la concentration optimale de H_2O_2 nécessaire pour une décoloration maximale de colorant, nous avons représenté les variation de rendement de décoloration en fonction du temps pour différentes concentration de H_2O_2 (Figure IV.7 et IV.8)

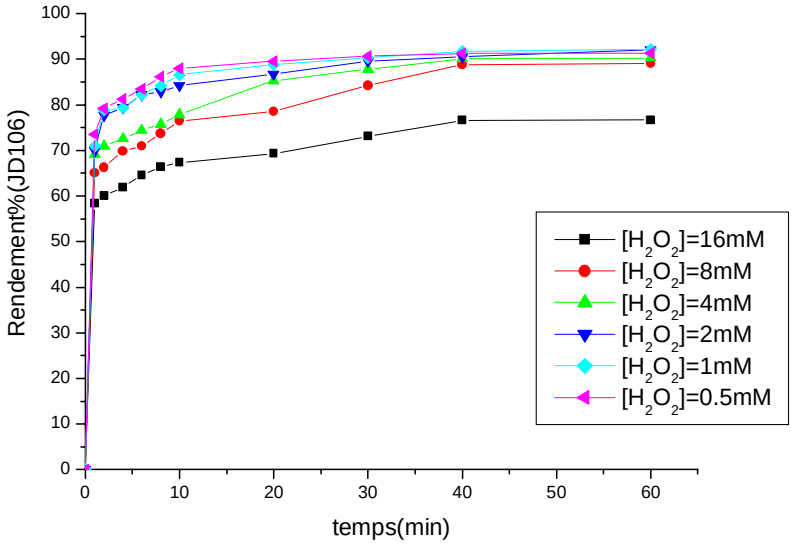


Figure IV.7. Effet de la concentration de H_2O_2 sur le rendement de décoloration de JD106 (pH=2;[Fe^{2+}]= 1mM(JD106) ; [colorant]=50mg/l)

A partir des figures IV.7 et IV.8, nous pouvons dire que pour de la concentration de H_2O_2 variant de 0.5 mM à 16 mM pour le JD 106 (et de 1 mM à 40 mM pour le BD77), le rendement de décoloration diminue de 89.57% à 69.32%, (et diminue de 68.38% à 37.27%), après 20 min et 40 min pour le JD 106 et le BD 77 respectivement.

Nous pouvons conclure à partir cette partie que les concentrations optimales de H_2O_2 sont respectivement 0.5 mM et 1 mM pour le JD106 et le BD77.

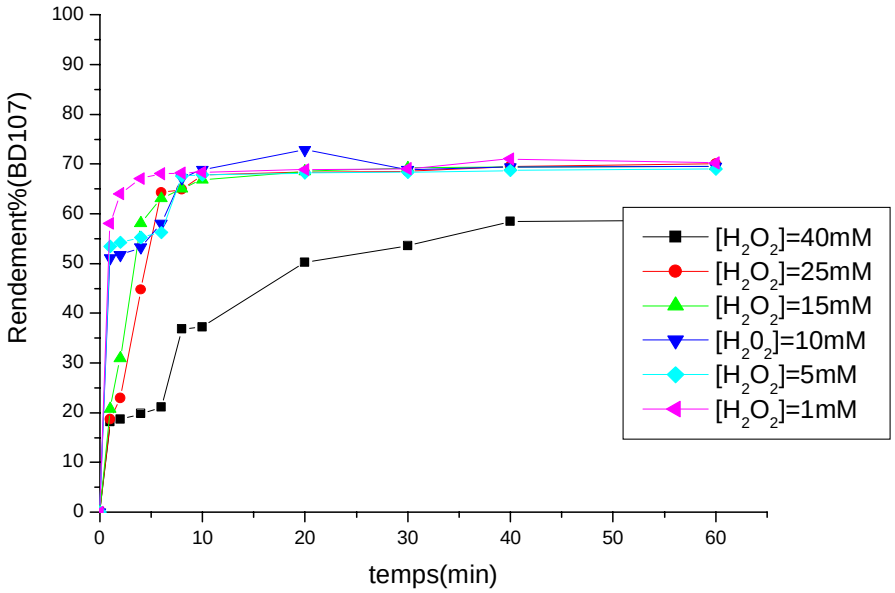


Figure IV.8: Effet de la concentration de H_2O_2 sur le rendement de décoloration de BD77 (pH=2;[Fe^{2+}]= 1mM(JD106) ; [colorant]=50mg/l)

IV.3.3. Effet de la concentration de catalyseur Fe^{2+}

Les ions ferreux (Fe^{2+}) est paramètre très important dans la réaction Fenton, c'est catalyseur dans la décomposition des molécules de H_2O_2 et génération des $OH^{\bullet}$. Les figure IV.9et IV.10 montrent l'effet de la concentration de Fe^{2+} sur la décoloration de JD106 et BD 77 respectivement.

Le rapport Fe^{2+}/ H_2O_2 est un paramètre dans la réaction fenton car il influe directement sur le rendement quantique de la génération de $OH^{\bullet}$ .La décoloration des deux colorant JD106 et BD77 sous différent condition de rapports Fe^{2+}/ H_2O_2. Les figure IV.9et IV.10 montrent Le rapport Fe^{2+}/ H_2O_2 sur la décoloration de JD106 et BD 77 respectivement.

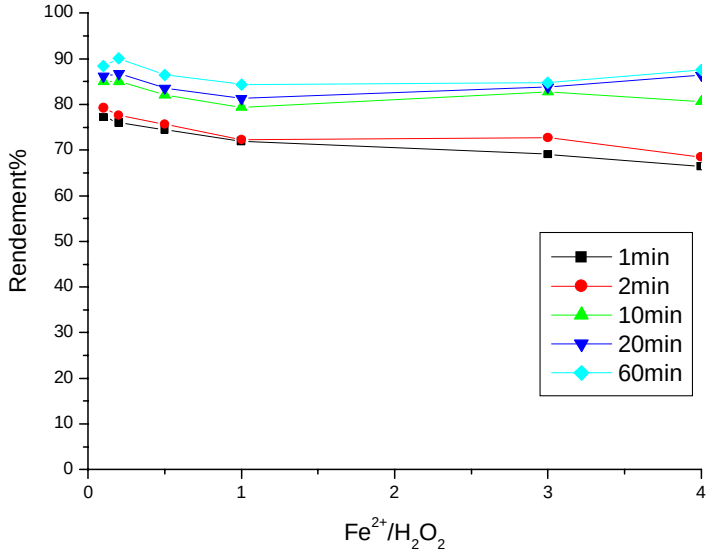


Figure IV.9. Effet de rapport Fe^{2+}/ H_2O_2 sur la décoloration de JD106 par d'oxydation fenton (pH=2;[H_2O_2]= 0.5mM(JD106) ;[colorant]=50mg/l)

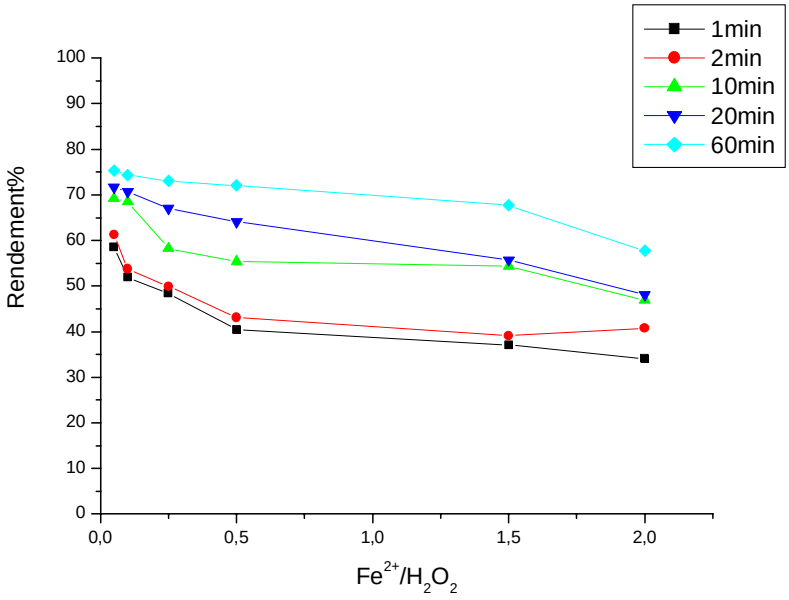


Figure IV.10 : Effet de rapport H_2O_2/Fe^{2+} sur la décoloration de BD77 par d'oxydation fenton (pH=2;[H_2O_2]= 1mM(JD106) ;[colorant]=50mg/l)

Il a été observé que le rapport Fe^{2+}/ H_2O_2 approprie affecte les décolorations de JD106 et BD77. D'où l'augmentation de rapport Fe^{2+}/ H_2O_2 un effet positive sur la décoloration

deux colorants. On peut aussi observé que quand le rapport Fe^{2+}/ H_2O_2 augmente l'efficacité de décoloration de JD106 et BD77 à un temps de réaction de 20 min diminue de 86.18% à 77.2% JD106 et 71.71% à 58.56% est due à la réaction de Fe^{2+} avec H_2O_2 .

Nous pouvons conclure à partir cette partie que les concentrations optimales de Fe^{2+} sont respectivement 0.1 mM et 0.05 mM pour le JD106 et le BD77.

IV.3.4.Effet de concentration de colorant

Deux colorants de concentration initiale différente sont traités par le réactif de Fenton avec un rapport [Fe^{+2}/H_2O_2]. Les concentrations considérées variaient de 10 à100 mg/L. Les courbes de dégradation des deux colorants sont présentées sur les figures 11 et 12.

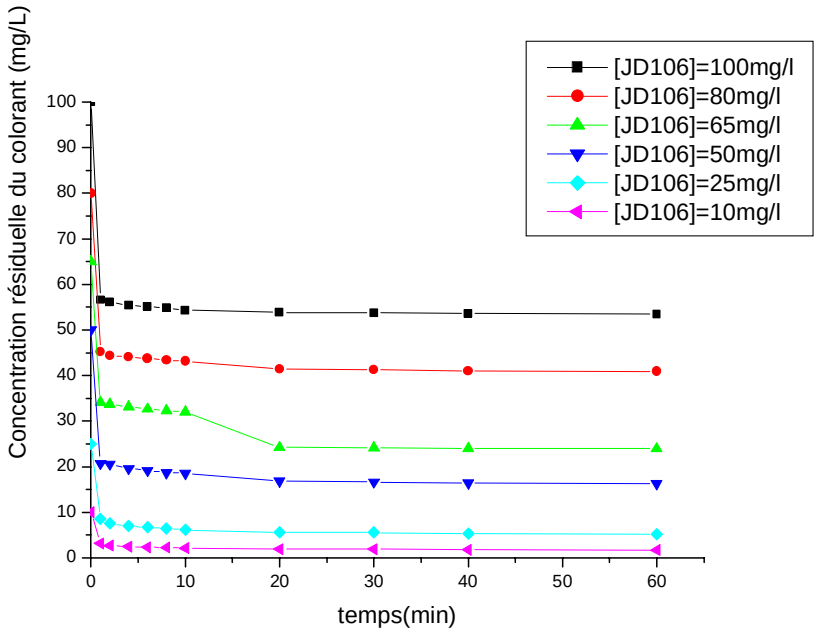


Figure IV.11 : Cinétique de décoloration de JD106 par la réaction de Fenton

(pH=2;[H_2O_2]= 0.5mM ; [Fe^{2+}]=0.1mM)

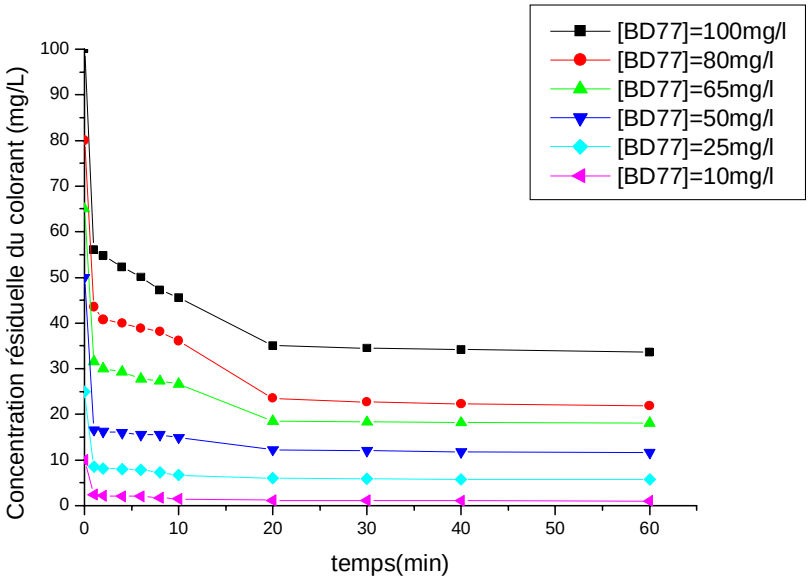


Figure IV.12 : Cinétique de décoloration de BD77 par la réaction de Fenton (pH=2;[H_2O_2]= 1mM ; [Fe^{2+}]=0.05mM)

La concentration en polluant est l'un des paramètres les plus importants qui influencent le procédé de Fenton. L'effet de la concentration initiale en colorant de décoloration dans ces procédés est représenté sur les figures IV11 et IV.12. Les courbes montrent clairement que la vitesse de décoloration des deux colorants est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. L'augmentation de la concentration initiale en colorant de 10-100mg/L allonge les temps de décoloration totale. Le radical hydroxyle est l'élément principal responsable de la décoloration du colorant, sa concentration reste constante alors que celle du colorant augmente. L'augmentation de la concentration de colorant augmente le nombre des molécules à dégrader pour le même nombre de radicaux hydroxyles.

Les résultats sont représentés sur les figures IV.13 et IV.14 permettent de montrer la variation de la concentration de colorant en fonction du temps de la réaction considéré sur le rendement de décoloration de colorant JD106 et BD77:

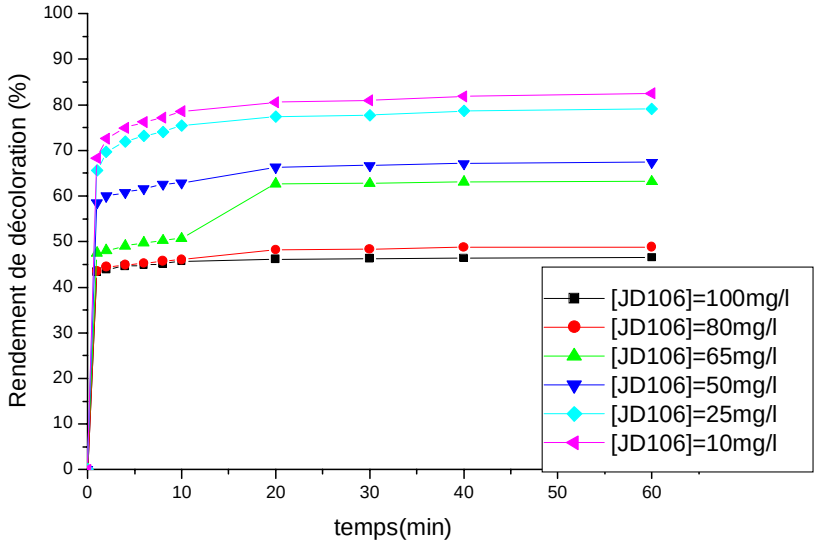


Figure IV.13: Effet de la concentration initiale du colorant JD106 sur le rendement de décoloration par la réaction de Fenton

(pH=2;[H_2O_2]= 0.5mM ; [Fe^{2+}]=0.1mM)

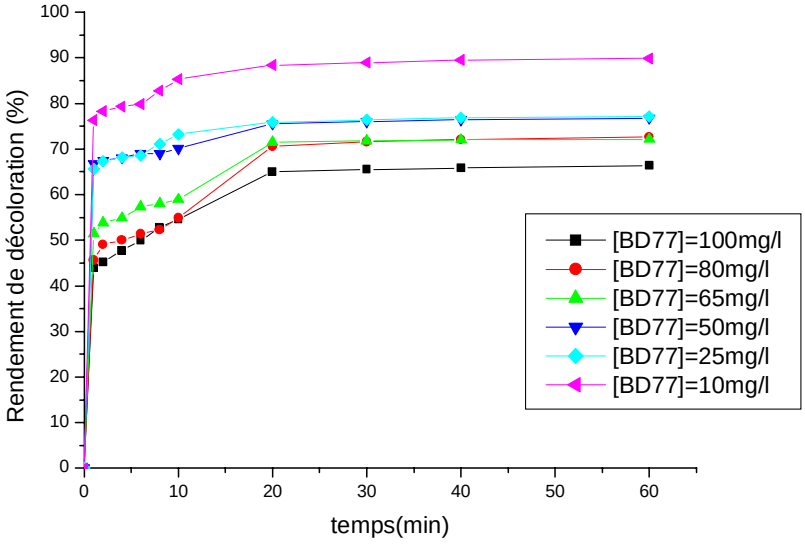


Figure IV.14: Effet de la concentration initiale du colorant BD 77 sur le rendement de décoloration par la réaction de Fenton

(pH=2;[H_2O_2]= 1mM ; [Fe^{2+}]=0.05mM)

La décoloration aux différentes concentrations initiales de JD106 et BD77 a été étudiée, et les résultats sont montrés dans la Figures IV.13 et IV.14. On peut voir que l'efficacité de décoloration d'JD106 et BD77 diminue avec l'augmentation de concentration d'JD106 et de BD77 , et après 20 min on observe une fixation de rendement pour chaque concentration.

D'autre part, on remarque une variation inversement proportionnelle entre le rendement et la concentration initiale de décoloration de colorant(JD106) et (BD77).

A l'instant t=1min le rendement est égale à 68.3% pour une concentration initiale de colorant (JD106) égale 10mg/l et après 20min le rendement atteint 80.58%. Pour le BD77 au temps t=1min le rendement de décoloration est égale 76.38% pour une concentration de colorant (BD77) égale 10mg/l et après 20min le R% 88.4%.

Nous pouvons conclure à partir cette partie que les concentrations optimales des deux colorants respectivement 50 mg/l pour le JD106 et le BD77.

IV.4.Détermination du temps de contact

Les résultats sont représentés sur la figure IV.15 et IV.16 , ces dernières illustrent la cinétique de décoloration aux conditions optimales de la réaction considéré ainsi que la variation de rendement de décoloration pour les deux colorants , JD 106 et BD 77 :

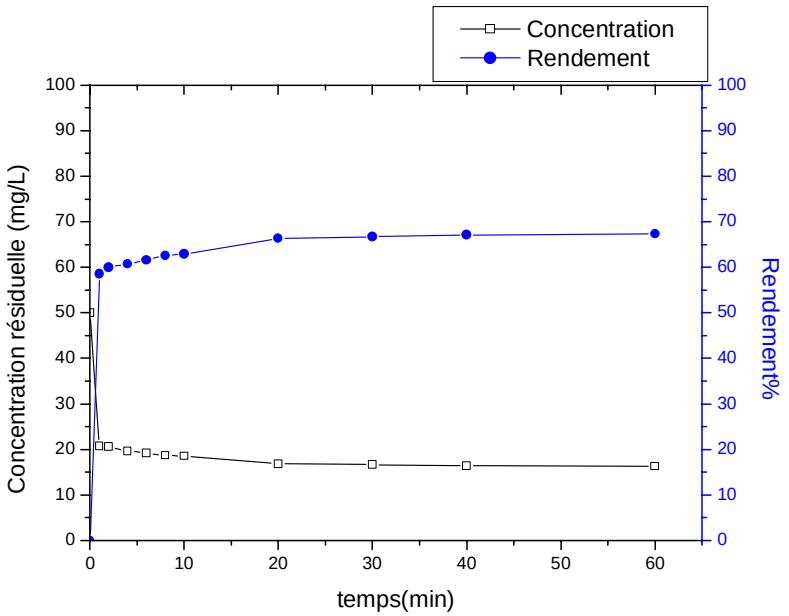


Figure IV.15 : Rendement et cinétique de Décoloration de JD106 (pH= 2; [colorant]=50mg/l; $[H_2O_2]$= 0.5mM; $[Fe^{2+}]$= 0.1mM ; λ_{max} =395nm)

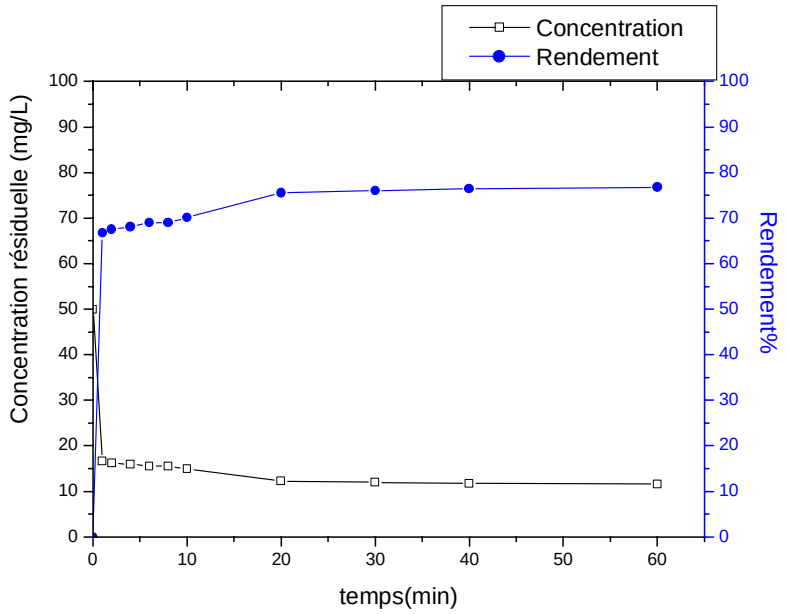


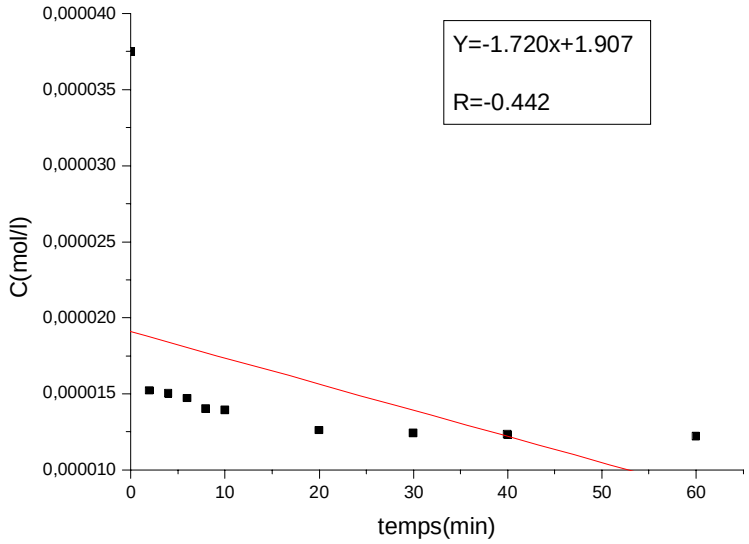
Figure IV.16 : Rendement et cinétique de Décoloration de BD7 (pH= 2; [colorant]=50mg/l; $[H_2O_2]$= 1mM; $[Fe^{2+}]$= 0.05mM ; λ_{max} =608nm)

On constate que les concentrations des deux colorant diminuent jusqu'à ce qu'elles atteignent les valeurs de 12.84mg/l (R%=66.32) et de16.84 mg/l (R%=75.52) pour JD 106 et BD77 respectivment dans les 20 min respectivement. Au dela de cette valeur, les concentration restent constantes . On exprime alors le temps qui correspond à la dégradation maximale des colorants ,à 20 min pour BD77 et JD 106 respectivment.

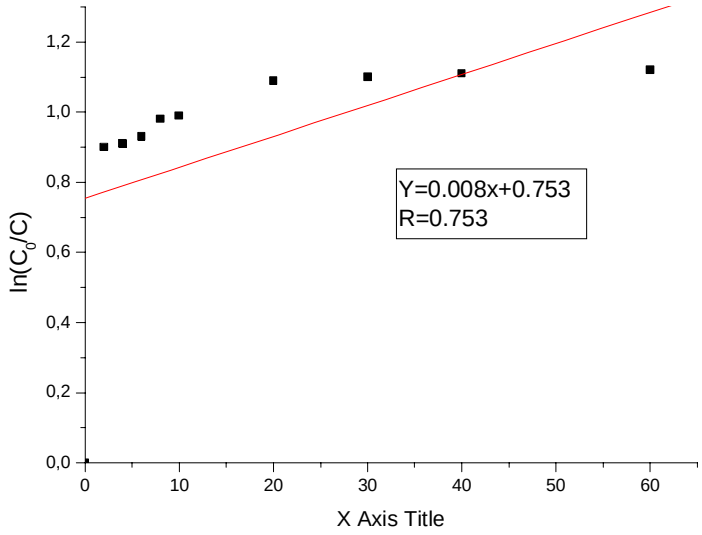
IV.5. Étude cinétique

Dans la présente étude, les cinétiques de réactions d'ordre zéro, du premier ordre et de deuxième ordre ont été utilisés pour étudier la cinétique de décoloration de JD106 et BD77 par le procédé d'oxydation Fenton.

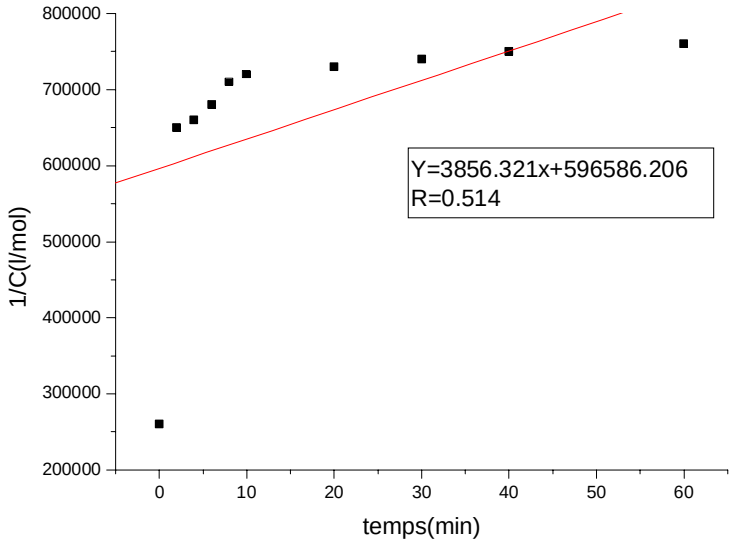
Les résultats sont représentés sur la figure IV.19. a et b et c pour le colorant (JD106) et sur la figure IV.20.a et b et c pour le colorant(BD77).



(a) la réaction d'ordre « 0 »

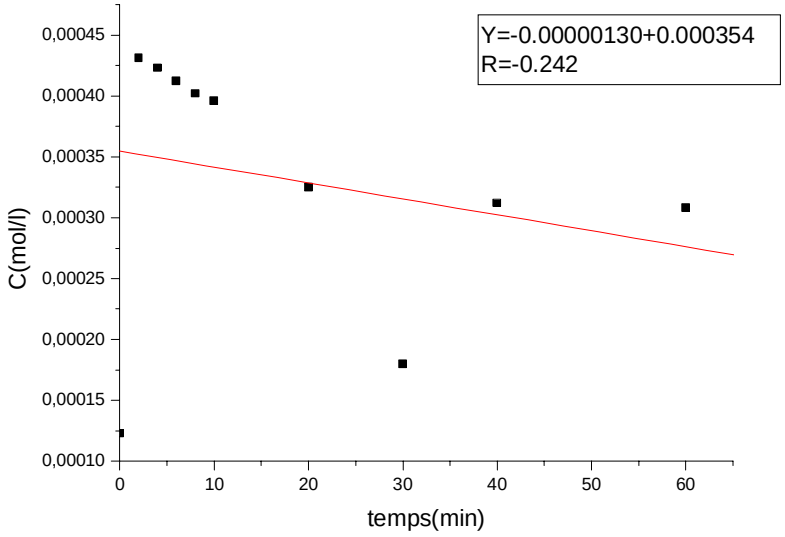


(b) la réaction d'ordre « 1 »

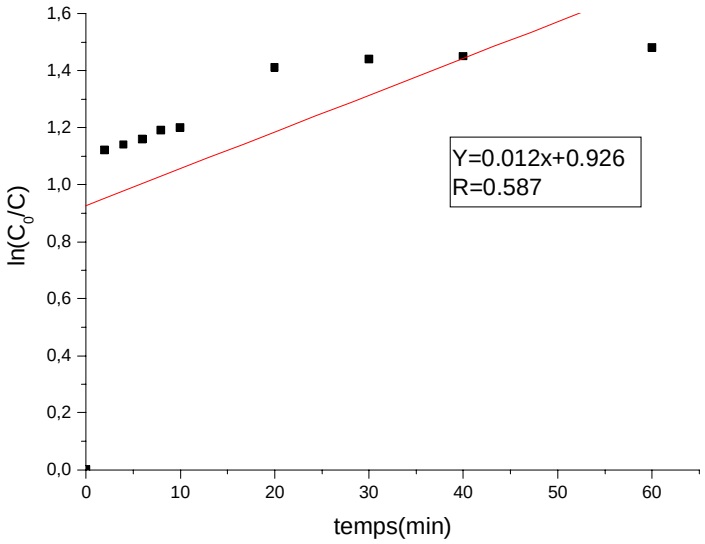


(c) la réaction d'ordre « 2 »

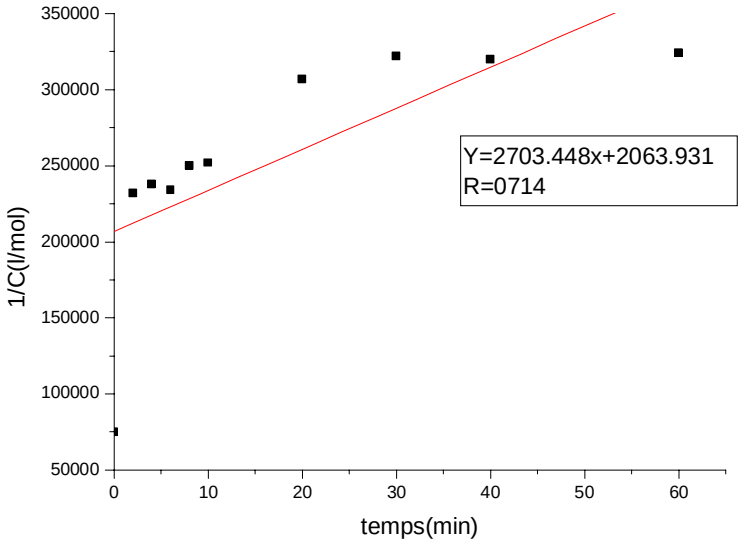
Figure IV.17 : Présentation des modèles cinétiques pour la décoloration de JD106 : (a) ordre 0, (b) ordre 1 et (c) ordre 2.
(pH= 2; [colorant]=50mg/l; [H_2O_2]= 0.5mM; [Fe^{2+}]= 0.1mM ; λ_{max} =395nm)



(a) la réaction d'ordre « 0 »



(b) la réaction d'ordre « 1 »



(c) la réaction d'ordre « 2 »

Figure IV.18 : Présentation du modèle cinétiques pour la décoloration de BD77 : (a) ordre 0, (b) ordre 1 et (c) ordre 2.
(pH= 2; [colorant]=50mg/l; $[H_2O_2]$= 1mM; $[Fe^{2+}]$= 0.05mM ; λ_{max} =608nm)

D'après les résultats établis de l'étude cinétique, nous avons conclu que les modèles d'ordre zéro, premier et de second ordre cinétique ne représente pas la cinétique de décoloration de JD106 et BD77 (coefficients de corrélation trop faibles pour les trois modèles). Pour sur monter ce problème, nous allons travaillé avec un autre nouveau model mathématique établi par **[123] .**

IV.5. 1.Modèle cinétique pour la décoloration des deux colorants avec procédé d'oxydation Fenton

Pour utiliser les résultats établis dans les applications industrielles, un modèle mathématique a été dérivé par Behnajady et al. **[123]** pour la simulation des cinétiques de réactions comme l'indique l'équation (IV.3) :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{At+B} \qquad \text{(IV.3)}$$

où C est la concentration de (JD106) ou (BD77) à un l'instant t (min) , et C_0 est la concentration initiale de (JD106) ou (BD77) à l'instant t=0. Et A, B sont deux constantes caractéristiques reliant la cinétique de la réaction et les capacités d'oxydation. Afin d'estimer les constantes A et B, l'équation (IV.3), est linéarisée comme suite :

$$\frac{t}{1-\frac{C}{C_0}} = At + B$$

A cet effet, nous représentons la variation de la fonction (t/1-(C/C0) en fonction du temps.

Les résultats sont représentés sur la figure.19, et dans le tableau A.17 **.** Pour les deux colorants (JD106) et (BD77)

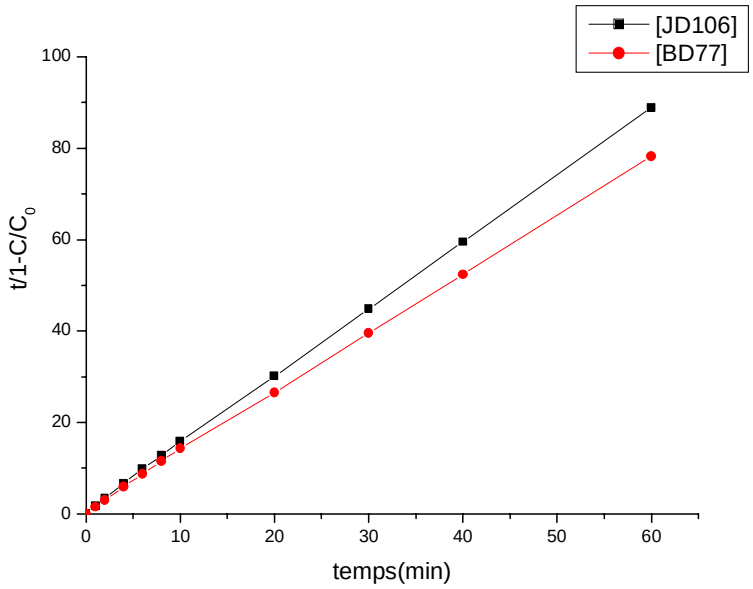


Figure IV.19 : La courbe de t/1-c/c_0 en fonction de temps de la décoloration des deux colorants de JD106 et BD77 (pH= 2; [colorant]=50mg/l; [H_2O_2]= 0.5Mm(JD106); [H_2O_2]= 1mM(BD77) ; [Fe^{2+}]= 0.1mM(JD106) ; [Fe^{2+}]= 0.05mM(BD77))

A partir ces courbes, nous constatons que la variation de (t/1-(C/C_0) en fonction du temps une droite qui passe par l'origine. Les constantes A et B des deux colorants étudiés sont représentés sur le tableau IV.3.

Tableau VI.3 : Constantes A et B et coefficient de corrélation R^2 des deux colorants JD106 et BD77

Colorant	Equation	R^2	A	B
Colorant(JD106)	t/1-C/C_0 =A t+B	0.999	1.473	0.625
Colorant(BD77)	t/1-C /C_0=A t+B	0.999	1.295	0.635

IV.6. Analyse des surnageant par spectrophotométrie UV-vis

Les surnageant récupérés après traitement par procédé Fenton aux conditions optimales de colorant, font appel à une caractérisation qualitative par spectrophotométrie UV-vis en balayant aux différentes longueurs d'ondes de 200 à 800 nm. Les résultats sont présentés sur les figure IV-20 et IV-21

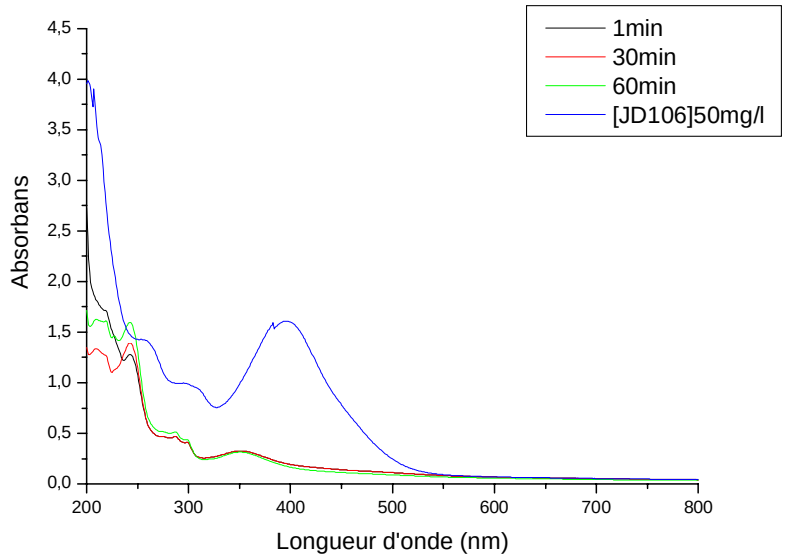


Figure. 20 : Spectre UV-Visible de JD106 leurs surnageant après oxydation fenton (pH= 2; [colorant]=50mg/l; $[H_2O_2]$= 0.5mM; $[Fe^{2+}]$= 0.1mM ; λ_{max} =395nm)

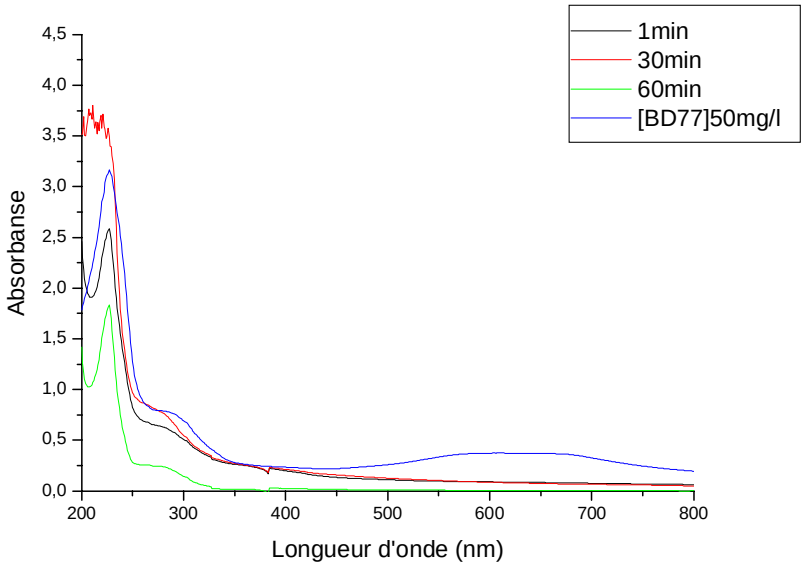


Figure. 21 : Spectre UV-Visible de BD77 de la décoloration par oxydation fenton (pH= 2; [colorant]=50mg/l; $[H_2O_2]$= 1mM; $[Fe^{2+}]$= 0.05mM ; λ_{max} =608nm).

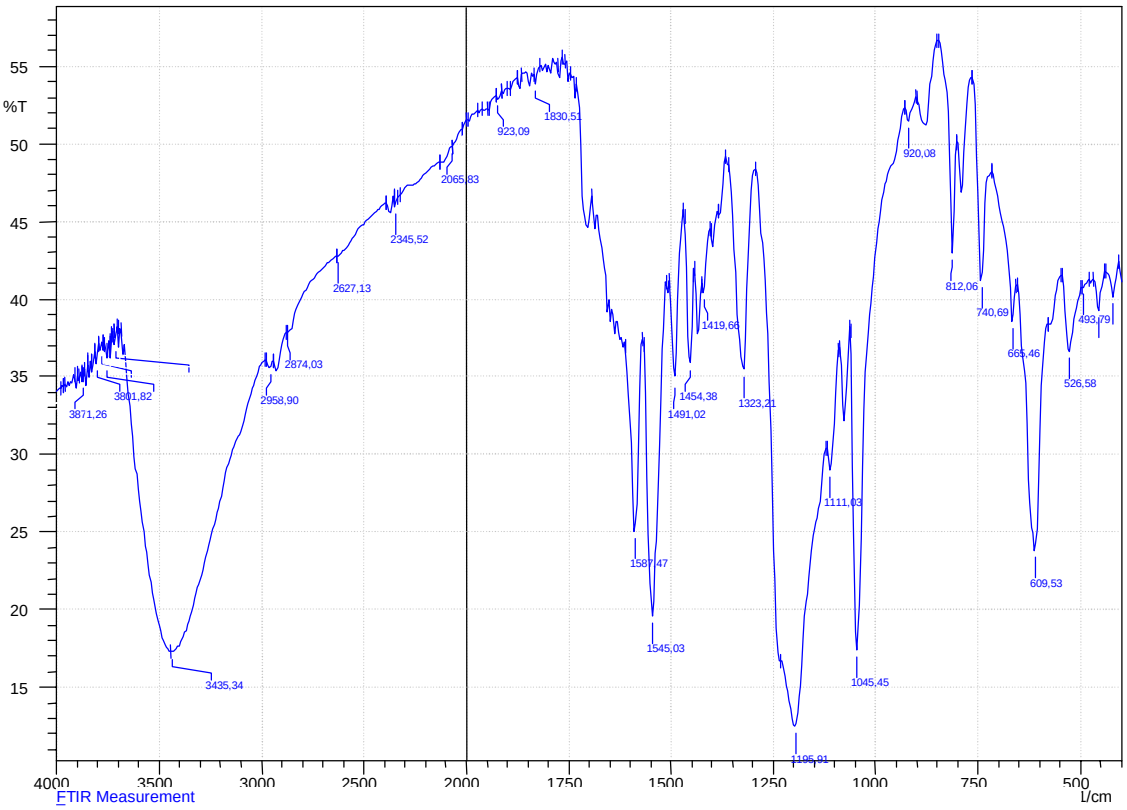
L'analyse de des spectres permet de les deviser en deux parties :

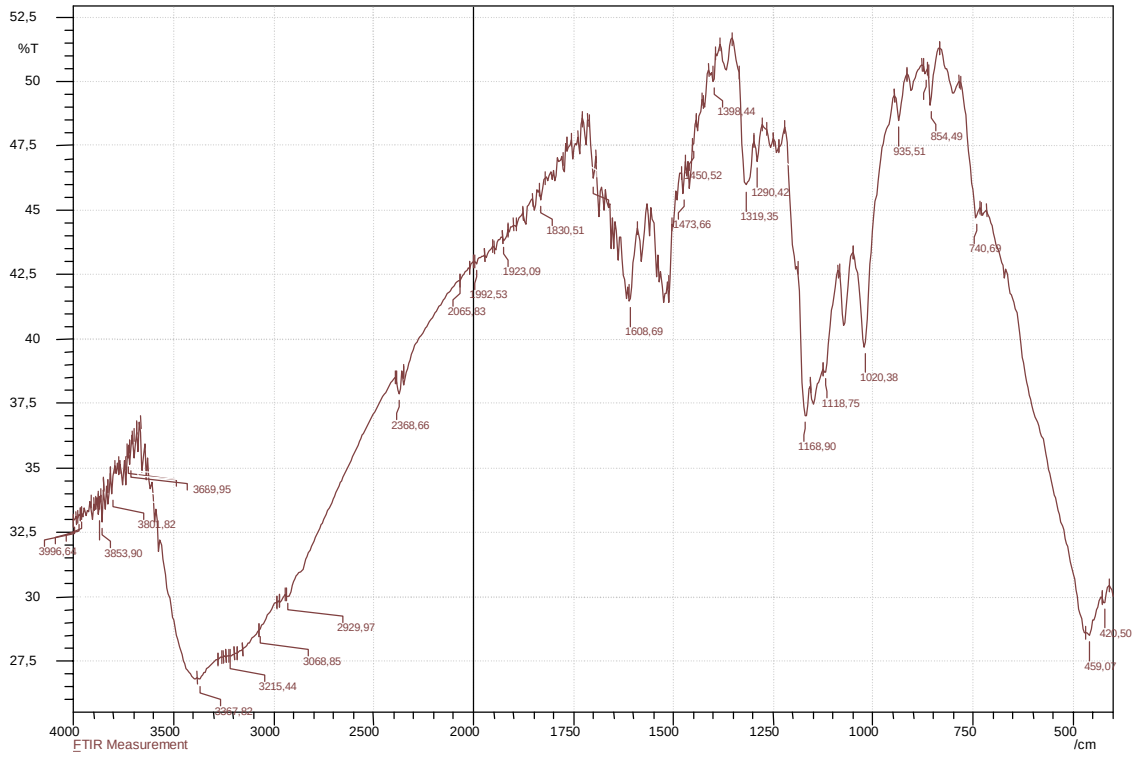
- Partie du visible : disparition de pic correspondant à la longueur d'onde maximale (395 nm pour le JD106 et 608 nm pour le BD77) et cela pour les temps : 1min, 30 min et 60 min, d'où l'intensité de pic diminue légerement dans l'ordre de progression du temps. Nous intrepretons ce phenomène par le clivage des groupement chromophore (liaison azoique du JD 106 et liaison –C=O liée aux doubles liaison : anthraquinone du BD77) ; c'est la décoloration, cette est trop rapide.
- Partie de l'ultra-violet : apparition de pics à la longueur d'onde 225 nm pour le BD77 et 245 nm pour le JD 106, c'est l'intervalle d'absorption de certains métabolites produits de la transformation des deux colorants.

IV.7. Caractérisation spectrale de la décoloration des deux colorants

L'analyse des spectres FTIR nous permet d'identifier et de confirmer la présence des groupes caractéristiques de chaque molécule de colorant et ses produits de dé

gradation, la modification chimique de la molécule du colorant apparaitre par une simple comparaison avec le spectre original en se basant sur les données théorique concernant le mode vibrationnel de quelques groupements chimiques. Les résultats sont représentés sur les spectres de la figure IV. 22 et IV.23, pour les colorants (JD106) et (BD77) respectivemen

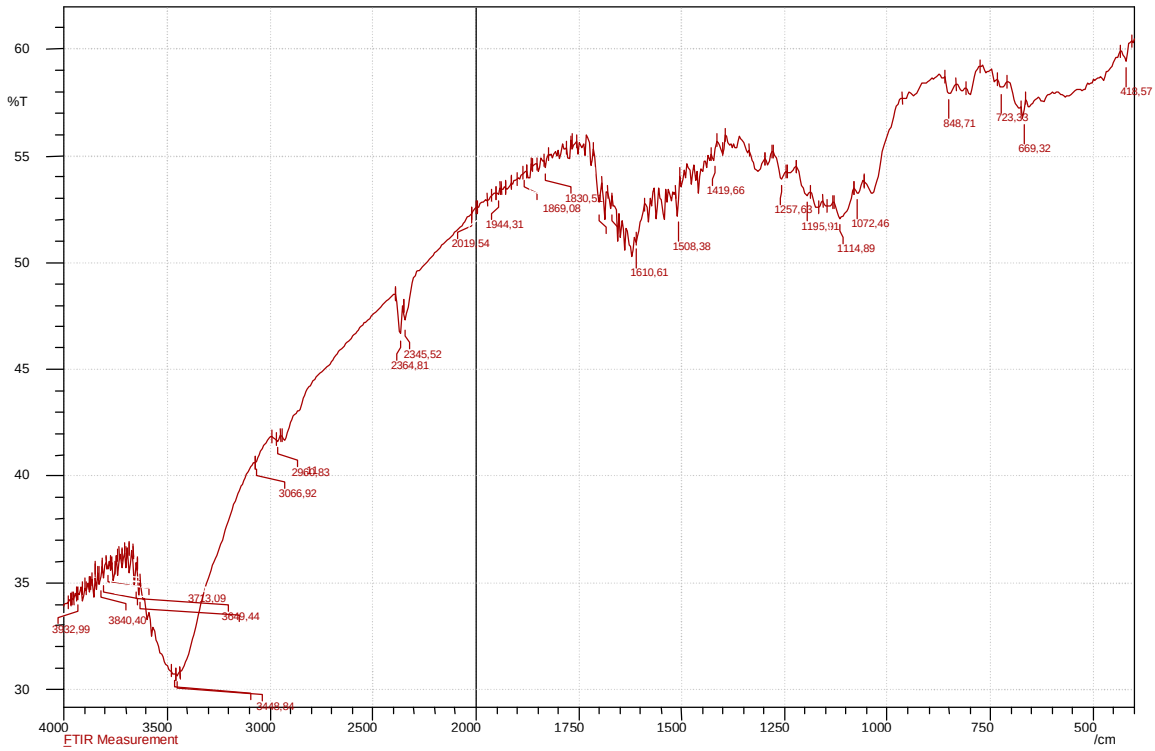


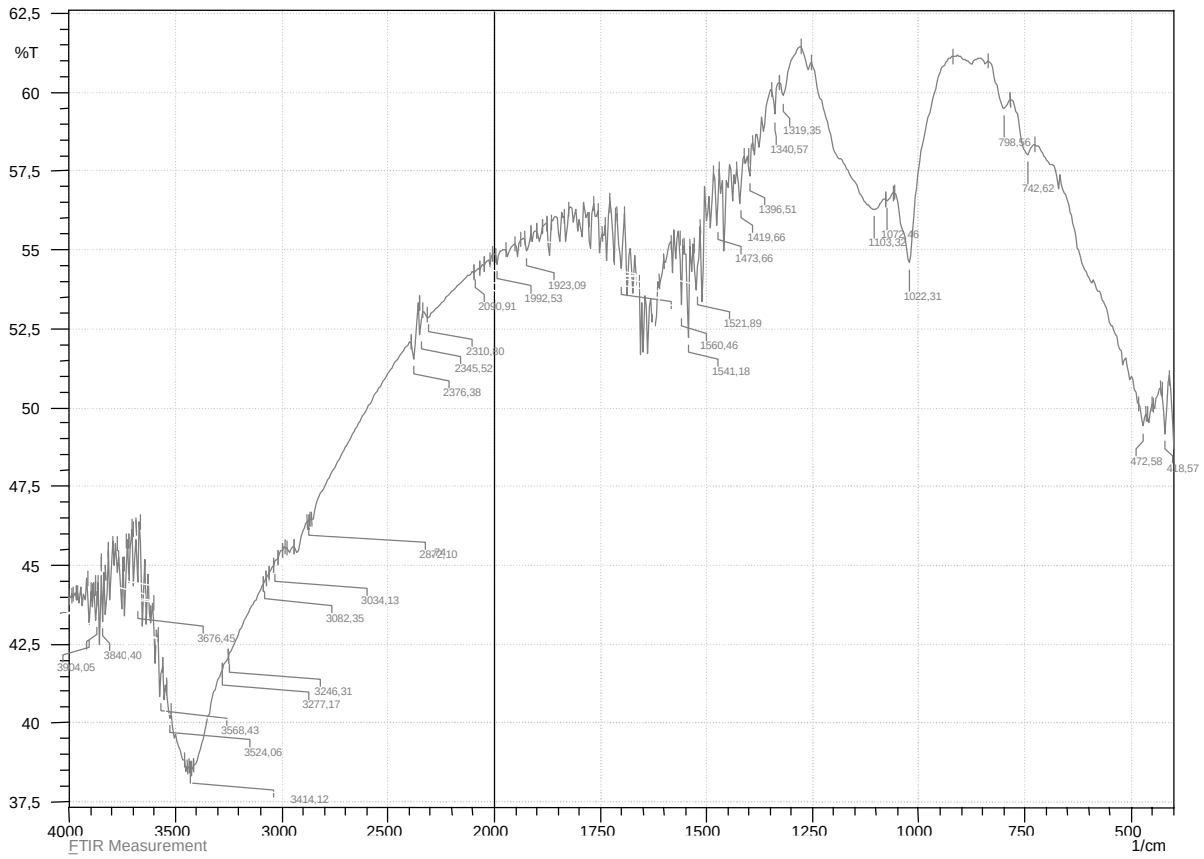


après traitement

Figure IV.22 : Spectre FTIR de JD106 et sons précipité après traitement Fenton

Les résultats sont représentés sur la figure IV.21, pour le colorant (BD7)





Après traitement

Figure IV.23 : Spectres FTIR de BD77 et son précipité après traitement Fenton

L'étude spectrale des colorants consiste à mettre en évidence l'apparition ou la disparition de certaines bandes de façon très significative.

La zone du nombre d'ondes compris entre 500 et 1000 cm^{-1} se présente très encombrée et plus intense dans les spectres des colorants que dans les spectres de leurs produits ,à cause des bandes caractéristique des cycles aromatiques donc, des ruptures peuvent avoir lieu, soit au niveau des chromophores qui rendent l'absorbance des produits moins intense comparée à celle des colorants.

En ce qui concerne le JD106, Le fièvres **[124]** et ses collaborateurs ont examiné plusieurs dérivés azo et diazo en arylazo-arènes, et ils ont suggéré pour ces échantillons que, la bande d'absorption –N=N- se trouve dans la zone 1400-1700 cm^{-1} ,Ces pics sont disparus des produits précipités de ces colorants azoïques après le traitement.

Dans la zone s'étendant de 1700- 3000 cm^{-1} , il y a une apparition des nouvelles bandes attribuées les groupements aldéhydes ,cycloalcanes, ainsi, la fonction azo dans la molécule du colorant azoïque a été donc remplacée par la liaison amide dans les précipités**[125].**

Pour le BD 77, une forte absorption de la fonction –C=O « groupement chromophore » traduite par plusieurs pics aux voisinage de 1700 cm^{-1}, et l'absorption de la liaison –C-O existe à 1280 cm^{-1}. Cependant après décoloration c'est-à-dire transformation des coomposés cycliques en composés acycliques et les pics IR des groupements carbonyles se situent dans la région allant de 1650 à 1700 cm^{-1}. D'une manière générale, l'analyse montre soit une disparition ou un déplacement des pics du

spectre du colorant, cela indique comme cité dans certains études antérieures que les composés aromatiques ont transformés en molécules plus simples**[126].**

IV.8. Résultats de phytotoxicité sur les grains d'haricots

Les photos indiquent ces résultats sont illustrées sur les figures IV. 24 et IV.25



Avant traitement Après traitement

Figure IV.24: Photos du tests de phytotocixité des solutions de JD106 (50mg/L) et son surnageant sur les grains d'haricot.



Avant traitement **Après traitement**

Figure IV.25 : Photos du test de phytotocixité des solutions de BD77 (50mg/L) et son surnageant sur les grains d'haricot.

Durant les trois premiers jours, aucun changement n'a été observé sur les essais pour les différentes solutions.

Au quatrième jour les grains ont commencé a germer. pour ceux arrosés par les solutions de colorants , le nombre de grains qui ont germés était un seul grain pour le colorant jaune 106 et deux pour le colorant bleu 77 bien que le nombre de grains arrosés par les surnageants issus après traitement le nombre germés était de sept pour le colorant jaune 106 et huit pour le colorant bleu 77 et deux pour le blanc.

le suivi de la longueur de la tige et la largeur des feuilles durant 21 jours a montré que la croissance des plantes était mieux après le traitement qu'avant le traitement par les deux colorants jaune 106 et bleu 77 ainsi que pour les racine ou douze racines se ramifient en cas du jaune et dix pour le bleu.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans la présente étude intitulée « Etude de traitement de deux colorants textiles par procèdes fenton », dont notre objectif été consisté d'une part, d'optimiser le pH, la concentration de Fe^{2+}, la concentration de H_2O_2 et la concentration de colorant pour un temps de contact déterminé.

Et d'autre part, une étude qualitative des solutions synthétiques des colorants et leurs produits de transformation a été réalisée.

Pour l'étude de décoloration des solutions synthétiques de jaune direct 106 et bleu dispersé 77 par le procédé Fenton, les résultats des effets des différents paramètres est comme suit :

- Le pH est estimé à 2 pour les deux colorants pour des concentrations de H_2O_2 16mM(JD106)et 40Mm(BD77),Fe^{2+}2mM(JD106)et0.4mM(BD77)etde colorant(50 mg/L) .
- La concentration de H_2O_2 est de 0.5mM avec un rendement de décoloration de 91.35% pour JD106 et de 1mM avec un rendement de 70.20% pour le BD77 de temps 60min.
- La concentration des ions ferreux est de0.1mM avec un rendement de décoloration de 90.08% pour JD106 et de 0.05mM avec un rendement de 75.37%pour le BD77 de temps 60min.
- La concentration du colorant est de 50mg/l avec un rendement de décoloration de 67.39% pour JD106 et de 50mg/l avec un rendement de 76.79% pour le BD77.
- Un temps optimal de la réaction Fenton a été estimé à 20 min.

D'après les résultats de l'étude cinétique, nous avons montré que les modèles d'ordre zéro, premier et deuxième ordre ne représentent pas la cinétique de décoloration de JD106 et BD77. D'où nous avons utilisé un model mathématique valable avec notre étude.

En effet, l'étude spectrale par spectrophotomètre UV-visible et par FTIR a été effectuée d'une part sur les colorants et d'autre part sur leurs surnageant et précipités après traitement Fenton. La première montre un clivage des groupements chromophores ; azoïques du JD106 et anthraquinoniques du BD77 et la deuxième la disparition de ces groupements dans les précipités ce qui due probablement à une réaction de polymérisation.

Enfin, l'essai de phytotoxicité, a montré que les solutions des surnageant ont un effet positif sur le développement des grains par apport aux solutions des colorants.

Les résultats obtenus sont encourageant pour poursuivre la présente étude. Donc comme perspectives à réaliser dans le futur nous citons :

- Une étude toxicologique sur les animaux ;
- Une caractérisation en terme de DCO et de DBO ;
- Une caractérisation par CG-SM ou CLHP-SM des produits de transformation.
- …..