République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique



Université Dr. Yahia Farès de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Option pollution chimique et gestion environnementale

Thème :

Caractérisation des produits de dégradation des colorants par procédé de traitement enzymatique et chimique

Proposé et dirigé par : Mme. BOUCHERIT.N

Co-promotrice: Melle NEGGAB Imane

Réalisé par: HAMID Imane

BELKACEM Dehbia

Promotion2015 /2016

Remerciements

Tous d'abord nous remercions ALLAH pour nous avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.

Nous tenons à remercier vivement Madame.BOUCHERIT Nabila, Maitre de Conférences à l'université Yahia Fares de Médéa, qui a accepté de nous encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils dont elle nous a fait part au cours de la réalisation de ce travail.

Nous exprimons notre gratitude à Melle NEGGAB Imane, chef de service toxicologique au complexe Antibiotical de Médéa et notre Co-promotrice, pour son aide illimité

et ses conseils Précieux.

Nous tenons également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : Monsieur HADIDI Noureddine, Maitre de conférences, et chef du département de Génie des Procédés à l'université Yahia Fares de Médéa, et également Monsieur KERCHICHE Yassine, Maitre de conférences à l'université de Yahia Fares de Médea.

Merci pour toutes les remarques constructives apportées à ce travail, et pour tout l'aide qu'il nous a apporté durant ces années d'étude

.

Nos plus vifs remerciements à, Mr. CHERIF Taib pour l'aide énorme qu'il nous a apporté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier vivement Mme.BOUAISSA Nassima pour ses conseils et son aide pour la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour son esprit critique, sa disponibilité et sa bonne humeur.

Nous remercions également l'ensemble des membres du Hall Technologique et du laboratoire de contrôle de qualité du complexe Antibioticalsans exception.

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

Il est difficile, dans un si petit espace, de remercier toutes les personnes qui ont eu une influence sur notre vie de tous les jours pendant la durée de notre thèse. Ces personnes se reconnaitront facilement et sauront combien notre tendresse et notre amitié sont grandes pour eux. À Amira, Naima, Samira, Habiba, Amina, Imene et Ilhem , Sihem, Wissam,Hanen, Lamyia Dalila Assmaa ,Fadila, Soumia, Sarah, Samiha, Khalida,Hadjer, Louiza, FaizaAdel,Zakaria,Amin,Sadek ,Mohammed et Hakim Abdennour .

L'expression de nos remerciements les plus chaleureux pour notre amitié, et pour tous les étudiants de la 2ème master environnement.

Enfin un grand merci à nos parents pour leurs soutient et encouragements qu'ils nous ont apporté.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes très chers parents,

Pour tout l'amour qu'ils m'ont porté, le soutient ainsi que
L'encouragement qu'ils m'ont apporté durant ma formation, je

Leur dédie ce travail en témoignage d'un grand amour et

reconnaissance infinie, qu'ils trouvent ce travail en témoignage de ma

Profonde gratitude et mon infini dévouement.

A mes frères,

Pour votre soutient et encouragements, vous occupez une place

Particulière dans mon cœur. Je vous dédie ce travail en vous

Souhaitant un avenir radieux, plein de bonheur et de succès.

A mes chers amis,

En souvenir de nos éclats de rire et des bons moments. En souvenir de

tout ce qu'on a vécu ensemble. J'espère de tout mon cœur que notre

amitié durera éternellement.

Le meilleur pour la fin,
A ma chère Dehbia

IMANE

Dédicace

J'offre ce modeste travail

A ceux qui m'ont mis au monde, que je respecte et qui

M'honorent, ma mère et mon père.

A mes chers frères et sœurs,

A mes amis : Mohamed, Younes, Djamel,Imane et Ilhem

toute la joie je le dédie à tous mes collègues de génie des procédés de la promotion 2016.

A tous ceux qui m'ont encouragés tout au long de mes

Études.

A tous mes professeurs de l'université Yahia Fares

à Médéa.

DEHBIA

ملخص:

تعتمد هذه الدراسة على معالجة ملونين اثنين من أصباغ النسيج :اصفر مباشر 106 وازرق معلق 77 تمت معالجتهما بواسطة بيروكسيدازالكوسة, فنتون و الجمع بينهما. مع اعطاء مميزات كل من نواتجهما السائلة والرواسب مرد ودية ازالة الصبغتين عن طريق فنتون وصلت الى 97.2٪ و 98.25 ٪ بالنسبة للأصفر المباشر 106 و الازرق المعلق 77 على التوالي .

في حين أن تطبيق البيروكسيداز قدم قيم أكثر من 87 ٪ بالنسبة للصبغتين

اكدت طريقة الجمع بين البيروكسيداز و الفنتون على مرد ودية ازالة الصبغتين الى اكثر من 95 ٪ بالنسبة الى ازرق معلق 77 و أكثر من 66 ٪بالنسبة الى اصفرمباشر 106

اكد التحليل الطيفي للمحاليل الناتجة على ان معالجة الصبغتين بالفنتون ادى الى محاليل ناتجة ليس لها قمة في مناطق الاشعة فوق البنفسجية و المرئية

و ايضا فان المحاليل الناتجة التي تم جمعها من جميع المعالجات ليس لها اثر مكروبيولوجي او تسممي

أظهر تحليل الأشعة تحت الحمراء للرواسب على تحول الروابط المسؤولة عن اللون بالنسبة للصبغتين من طرف جميع الطرق المطبقة

الكلمات المفتاح: ملون – معالجة- بيروكسيداز –فنتون- الجمع بين المعالجتين-مميزات

.

Résumé :

Cette étude est basé sur l'élimination des deux colorants textiles : JD106 et BD77 ont été traité par peroxydase de courgette, Fenton et leurs couplage et leurs surnageant et précipités ont été caractérisés.

Les rendements de décoloration par le procédé Fenton atteignent 97.2 et 98.25 % pour le JD 106 et le BD 77 respectivement. Tandis que l'application de la peroxydase a donné des valeurs de plus de 87 % pour les deux colorants. Le procédé de couplage a assuré un rendement de décoloration de plus de 95 % pour le BD 77 et plus de 66 % pour le JD 106.

L'analyse spectrale des surnageants a confirmé que le traitement Fenton des deux colorants conduits aux surnageants qui ne présentent aucun pic dans les régions UV et visible.

Ainsi, les surnageants récupérés à partir de tous les traitements, ne présentent aucun effet microbiologique ni toxicologique.

L’analyse des précipités par IR, a montré la transformation des groupements chromophores des deux colorants par les procédés appliques.
Mots clés : Colorant, Traitement, Peroxydase, Fenton, couplage, caractérisation.

Abstract:

This study is based on the treatment two textile’s dyes: Direct Yellow 106 and Disperse Blue 77 were treated with peroxidase of zucchini, Fenton and their coupling, their supernatant and precipitates were characterized.

The efficiency of discoloration by the Fenton process reaches 97.2 and 98.25% for the Direct yellow 106 and the disperse blue 77 respectively. While the application of peroxidase gave over 87% values for the two dyes. The coupling process was assured an efficiency of discoloration over 95% and over 66% for the disperse blue 77 and the Direct yellow 106 respectively.

Spectral analysis of the supernatants confirmed that the Fenton treatment of both dyes led to the supernatants which have no peak in the UV and visible regions.

Thus, the supernatants collected from all treatments have no microbiological or toxicological effects.

The analysis of precipitated by, IR showed the transformation of groups chromophore of the two dyes by applied methods done before.

Keywords: Dye, Treatment, peroxidase, Fenton, coupling, characterization.

Sommaire

Introduction général …… 1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : généralité sur les colorants

I.1. Introduction …… 3

I.2. Généralités sur les colorants …… 3

A. Définition d'un colorant **……..** 3

B. Propriétés des colorants **……** 4

C. Utilisations des colorants **……** 4

I.3. Classification des colorants……... 5

I.3.1. Classification technologique ou (appellation usuelle) …… 5

I.3 .2. Classification tinctoriale …….. 5

I.3.3. Classification chimique …… 6

A. Colorants azoïques **…… …..** 6

B. Colorants anthraquinoniques **……..** 6

C. Colorants indigoïdes**……..** 6

D. Les colorants xanthène **……** 6

E. Colorants phtalocyanines **……** 7

F. Colorants nitrés et nitrosés **……** 7

G. Colorants triphénylméthanes **……** 7

I.4. Rejets de l'industrie textile …… … 7

I.5. Impacts environnementaux des colorants textiles …… 8

I.5.1. Les dangers potentiels **…… …** 8

I.5.2. Les dangers à long terme **……** 9

I.6. Conclusion …….. 10

chapitre II : Méthodes de traitement des colorants textiles

II.1. Introduction …….. 11

II.2. Procédés de traitement des colorants …… . 11

II.2.1. Procédés physiques …… 11

A. Adsorption **……** 11

B. Filtration membranaire ……. … 12
C. Coagulation – floculation…… 12
II.2.2. Procédés biologiques …….. 12
A. Traitement aérobie …… 13
B. Traitement anaérobie …….. .. 13
II.2.3. Procédés chimiques…… 14
A. Procédés classiques d'oxydation chimique…… 14
B. Procédés d'oxydation avancée ……. 14
B .1 Définition …….. 15
B.2 Réactivité des radicaux hydroxyles …….. …. 15
B.3 Classification des procédés d'oxydation avancée …… …. 16
C. Procédé Fenton ……. …. 17
C.1. Principe …….. 17
C.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé fenton …… 17
II.2.4 Méthodes enzymatiques ……. … 18
A. Laccases ……. 19
B. Peroxydases…….. 20
II.4. Conclusion …… 21

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériel et méthodes

III.1.Introduction …….. 22
III.2. Matériels et réactifs utilisés …….. 22
III.2.1.Matériel ……. 22
III.2.2. Réactifs utilisés ……. 22
III.2.3. Caractéristiques des colorants utilisés…….. 23
III.3. Principe de la spectrophotométrie UV-Vis …… 23
III.4.Extraction et purification de la peroxydase de la courgette …… 25
III.5. Caractérisation de la peroxydase …….. 25
III.5.1. Mesure de l'activité enzymatique ……. 25
III.6. Préparation et étalonnage des solutions de colorant…… 28
III.7.Décoloration par Fenton …… 28
III.8. Décoloration par la peroxydase …….. 31
III.9.Décoloration par couplage : enzyme-Fenton…… 31

III.10. Caractérisation produits de transformation……... 34
II.10.1. Analyse spectrale**……...** 34
III.10.2. Détermination de la DCO**……** 34
III.10.3. Test de solubilité **……..** 35
III.10.4. Etude microbiologique **……** 36
III.10.5.Etude toxicologique**……** 37
III.10.6. Test de phytotoxicité **……** 38

Chapitre IV Résultats &discussion

IV.1. Détermination de l'activité enzymatique de la peroxydase …… 40
IV.2. Caractérisation spectrale des colorants …… 40
IV.3. pH optimal …….. 41
IV.4. Caractérisation produits de transformation ……..... 42
IV.4.1. Détermination des rendements de décoloration **……** 42
IV.4.2. Analyse des surnageant par spectrophotomètre UV-vis **……..** 43
1. Traitement par la C-peroxydase **……** 43
2. Traitement par la méthode Fenton **……** 45
3. Traitement par couplage des procédés Enzyme-Fenton**……..** 46
IV.4.3. Analyse des colorants et précipités par spectroscopie IR **……** 48
IV.4.4. Test de solubilité des précipités obtenus**……...** 54
IV.4.5.résultats de DCO…**……** 55
IV.4.6. Analyse microbiologique des surnageant **……**….. 56
IV.4.7. Test de toxicité des surnageant **……** 56
IV.4.8. Test de phytotoxicité **……..** 57
IV.4.9.Conclusion **……..** 60
Conclusion générale…….. 61
Références bibliographiques

Annexes

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Figure I.1. Association des groupements chromophores aux systèmes conjugués…… 4

Figure I.2. Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau……. 10

Chapitre II : Méthode de traitement des colorants textiles

Figure II.1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles…… 16

Figure II.2. Structure de Ferriproto-porphyrine IX ou l'héminique……... 20

Figure II.3. Structure Tridimensionnelle de la peroxydase d'arachide……. 20

Chapitre III : Matériel et méthodes

Figure.III.1. Extraction et purification de la peroxydase de la courgette…….. 26

Figure.III.2. principe de mesure de l'AE de peroxydase : réaction entre phénol et peroxyde d'hydrogène en présence de 4-amino-Antipyrine……... 27

Figure.III. 3. Protocole expérimental de décoloration par la méthode Fenton…….. 30

Figure. III. 4. Protocole expérimental de décoloration par peroxydase……. 32

Figure.III. 5. Protocole expérimental de décoloration par traitement de couplage : Enzyme-Fenton…… 33

Figure.III.6 Test toxicologique sur les souris…… 37

Chapitre VI : Résultats et discussion

Figure. IV.1. Courbe d'étalonnage de JD 106 (pH 2, T=25°C, λ_{max}=396 nm)…….... 40

Figure. IV.2. Courbe d'étalonnage de BD 77 (pH 2, T=25°C, λ_{max}= 628 nm)……... 41

Figure. IV.3. Effet de pH sur le rendement de décoloration pour les deux colorants…….. 41

Figure. IV.4. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de JD 106 et du surnageant après traitement enzymatique sous conditions expérimentales déterminées……..**.....**43.

Figure. IV.5. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de BD 77 et du surnageant après traitement enzymatique sous conditions expérimentales déterminées……44

Figure. IV.6. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de JD 106 et du surnageant après traitement Fenton sous conditions expérimentales déterminées…….. 45

Figure. IV.7. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de BD 77 et du surnageant après traitement Fenton sous conditions expérimentales déterminées…….. 46
Figure. IV.8. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de JD 106 et du surnageant après traitement de couplage sous conditions expérimentales déterminées…….. 47
Figure. IV.9. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de BD 77 et du surnageant après traitement de couplage sous conditions expérimentales déterminées…….. 48
Figure. IV.10. Spectre IR de JD 106 ……. 49
Figure. IV.11. Spectre IR de précipité de JD 106 récupéré du traitement enzymatique 49
Figure. IV.12. Spectre IR de précipité de JD 106 récupéré du traitement Fenton……. 50
Figure. IV.13. Spectre IR de précipité de JD 106 récupéré du traitement de couplage…….. 50
Figure. IV.14. Spectre IR de BD 77 …….. 52
Figure. IV.15. Spectre IR de précipité de BD 77 récupéré du traitement enzymatique……. 52
Figure. IV.16. Spectre IR de précipité de BD 77 récupéré du traitement Fenton…….. 53
Figure. IV.17. Spectre IR de précipité de BD 77 récupéré du traitement de couplage…….. 53
Figure. IV.18: Photos du test phytotocixité des solutions de BD77 et JD106 de (50mg/L) et leurs surnageants sur les grains d'haricot…….. 59

Liste des photos

Photo.III.1. Préparation des boites pétris champignon (SAB) et bactéries (Escherichia Coli)…… 36
Photo. IV.1. Développement de Candida Albicons…… 56
Photo. IV.2. Développement d'Escherichia coli…… 56
Photo. IV.3. Résultats du test de toxicité sur les souris……..... 57

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes……..... 4

Tableau I.2 : Norme algérienne (n° 06-141) des rejets d'effluents d'industrie textile…….. ... 8

Chapitre II : Méthode de traitement des colorants textiles

Tableau. II.1 : Avantages et inconvénients des méthodes de dépollution des effluents textiles…….. 21

Chapitre III : Matériel et méthodes

Tableau.III.1. Propriétés des différents réactifs utilisés……..... 23

Tableau III.2. Caractéristiques des colorants utilisés……..... 24

Tableau III.3. Caractères de solubilité substance vis-à-vis solvant…….. 35

Chapitre VI : Résultats et discussion

Tableau. IV.1. RD des colorants étudiés après chaque traitement……..... 42

Tableau.IV.2. Solubilités des colorants et leurs précipités dans l'eau distillée…….. .. 55

Tableau. IV.3. Solubilités des colorants et leurs précipités dans le méthanol…….. 55

Tableau IV.4. Valeurs de DCO de JD 106 et de BD 77 et leurs surnageants des différents traitements…….. 55

Tableau IV.5. Pourcentages et indices de germination et longueurs relatives des tiges pour les colorants et leurs surnageants……... 57

Abréviations et symboles grecs

Abréviation	signification	Unité
AE	Activité Enzymatique	UI /ml
BD 77	Bleu disperse 77	-
BGP	Peroxydase de Bitter Gourd	-
DBO	Demande biologique en oxygène	mg/L
DCO	Demande chimique en oxygène	mg/L
DO	Densité Optique	-
EE	Extrait Enzymatique	-
EEPP	Extrait enzymatique partiellement purifié	-
HRP	Peroxydase de raifort	-
IG	Indice de germination	%
IR	Infra-Rouge	-
LRR	Longueur relative des racines	cm
JD 106	Jaune direct 106	-
MES	Matière En Suspension	mg/L
PG	Pourcentage de germination	%
POA	Procédé d'oxydation avancée	-
RD	Rendement de la décoloration	%
UV-vis	UV-Visible	-
SPC	Les sous-produits de chloration	-
CI	Colore index	-

Symbole	Signification	Unité
λ_{max}	Longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale	nm
ε	Coefficient d'extinction molaire	L/mol

Chapitre I
Généralités sur les colorants

Chapitre II

Méthodes de traitement des colorants textiles

Chapitre III
Matériel et méthodes

Chapitre IV
Résultats & Discussions

Références Bibliographiques

INTRODUCTION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Partie Théorique

Partie Expérimentale

Annexe

Introduction générale

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité. Dans l'industrie de textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles (qualité de la récolte) et sur la faune et la flore. Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Cependant, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile dont la plus grande partie est constitués de colorants azoïques et anthraquinoniques (65-75% des colorants), représentent ce type de contaminants [1].

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer les méthodes suivantes : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Malheureusement, ces méthodes sont d'un coût élevé, et elles se sont avérés insuffisantes voire inefficaces : certaines sont inhibées par la nature et la concentration de la molécule polluante et d'autres n'assurent qu'un déplacement de la pollution [2].

Dans ce contexte on propose d'utiliser deux méthodes à savoir :

- Enzymatique, par application d'une enzyme oxydoréductase telle que la peroxydase, cette dernière a prouvé son efficacité dans la transformation des molécules récalcitrantes.
- Chimique, par application d'une des méthodes d'oxydation avancée utilisant les radicaux hydroxyles comme agent d'oxydation puissant, c'est la méthode Fenton. Cette dernière présente l'avantage d'être simple, rapide et efficace.

Néanmoins, malgré que ces méthodes sont alternatives, mais chacune d'elle présente l'inconvénient d'être soit inefficace vis-à-vis certaines molécules du colorant. Ou elle peut générer une nouvelle forme de pollution.

Afin de surmonter ces deux contraintes, une combinaison entre la méthode enzymatique et la méthode Fenton sera appliquée.

L'objectif de ce travail vise d'une part à appliquer les procédés : enzymatique et Fenton individuellement et simultanément sur deux colorants textiles.

Et d'autre part, à caractériser les produits de transformation issus des différents procédés.

Afin d'atteindre les objectifs cités, notre travail est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire, sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants de textile et leur impact environnemental ;

Dans le deuxième chapitre, les principales méthodes de traitement des eaux contaminées par les colorants de textile seront présentées;

Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Les résultats obtenus sur l'étude de caractérisation des colorants et leurs produits de dégradation par les trois méthodes seront présentés dans le quatrième chapitre.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale et les perspectives qui peuvent être envisagées dans le futur.

I.1. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. 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'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.
Actuellement, les colorants sont largement utilisés dans différentes applications industrielles, en particulier l'industrie textile, qui fait appel à toutes les classes des colorants produits.

I.2. Généralités sur les colorants

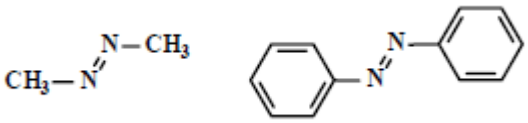
Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [3]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [4].

A. Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [5]. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [6].
Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements
Lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores.
De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Le tableau I.1. Récapitule les principaux groupements chromophores et auxochromes.

Ainsi, l'existence des structures aromatiques confère aux groupements chromophores la couleur du colorant (figure I.1).

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.



Composé incolore Composé coloré

Figure I.1. Association des groupements chromophores aux systèmes conjugués [7]

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes [8]

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

B. Propriétés des colorants [9]

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits et des fibres sur lesquels ils sont appliqués. Les colorants doivent être caractérisés par :

✓ Une résistance à l'abrasion et le lavage ;

✓ Une stabilité photocatalytique des couleurs contre les rayons UV du soleil ;

✓ Une résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes ;

✓ Une stabilité thermique et une résistance à différentes sources de chaleur.

C. Utilisations des colorants [10]

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés. Les principales utilisations des colorants concernent:

- ❖ Les pigments : industrie des matières plastiques ;

- L'encre et papier : imprimerie ;
- Les colorants alimentaires : industrie agro-alimentaire ;
- Les pigments des peintures, des matériaux de construction et des céramiques : industrie du bâtiment ;
- Les colorants capillaires : industrie des cosmétiques ;
- Les colorants et conservateurs : industrie pharmaceutique ;
- Les carburants et huiles : industrie automobile etc. ;
- Les colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport.
- Les colorants textiles à tout usage : médical, etc.

I.3. Classification des colorants

Plusieurs modes de classifications des colorants sont cités dans la littérature, dont on cite :

I.3.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

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

Cette classification comprend trois éléments :

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

I.3 .2. Classification tinctoriale [11]

Cette classification est utilisée par le teinturier. Elle caractérise la propriété de solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente.

D'une autre manière, cette classification est liée à la nature du groupement auxochromes. Parmi les groupements auxochromes : les amines, les hydroxyles et les groupements donneurs d'électrons.

Les principales catégories tinctoriales sont résumées sur le tableau .1.de l'annexe1.

Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage**.** Se sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants.

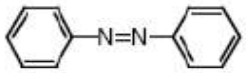
I.3.3. Classification chimique [13]

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1). Cette classification s'intéresse les fabricants.

De même, les principaux groupements chromophores sont classés comme suit :

A. Colorants azoïques

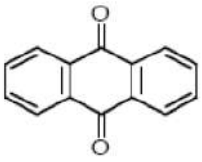
Ces colorants sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou Aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).



Exemple: Le bleu direct 71. Il est destiné à l'impression des fibres cellulosiques ; son groupe actif est ***azoïque***.

B. Colorants anthraquinoniques

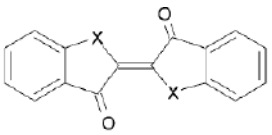
Du point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Le chromophore est un noyau quninonique sur lequel sont attachés des groupements hydroxyles, amines, etc.



Exemple : Blue Disperse 77, il est destiné à l'impression et la teinture des polyesters.

C. Colorants indigoïdes

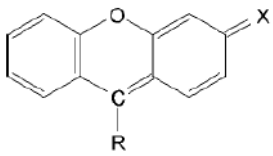
Ils sont basés sur la structure de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, Leurs nuances s'étendent du bleue au rouge selon la nature de X.



Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

D. Les colorants xanthène

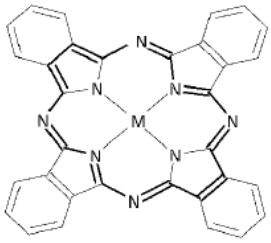
Ces colorants sont caractérisés par l'existence d'un atome d'oxygène dans le squelette du chromophore. Le X peut être un atome d'azote ou un atome d'oxygène et le R peut être un atome d'hydrogène, un alkyl ou un aryle.



Les colorants xanthène, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

Exemple : la fluorescéine, les éosines ou les rhodamines.

E. Colorants phtalocyanines



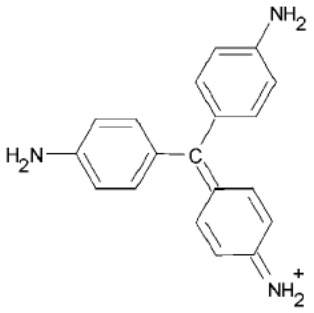
Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central d'un métal (généralement le cuivre). Les colorants et pigments de ce groupe sont caractérisés par un nombre élevés de liaisons conjuguées.

Le pigment de phtalocyanine est très utilisé aujourd'hui dans la fabrication des peintures.

F. Colorants nitrés et nitrosés

Ils sont caractérisés par la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) ou par un groupe nitroso (-N=O) en position ortho ou para d'un phénol.

G. Colorants triphénylméthanes



Ce sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

Example: C.I. Basic Green 4

Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.

I.4. Rejets de l'industrie textile

La législation sur les rejets des eaux usées devient de plus en plus stricte. Cependant, l'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 spécifique aux rejets d'effluents de l'industrie textile. Le tableau I.2 donne les limites réglementaires de ces rejets selon la réglementation nationale.

D'autres composés présentant des risques ont été aussi réglementés par la législation internationale, et cela afin d'imposer au industriel des obligations dans le but d'une éventuelle protection de l'homme et l'environnement.

Cependant, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants cancérigènes.

Tableau I.2 : Norme algérienne (n° 06-141) des rejets d'effluents d'industrie textile [14]

Paramètre	Unité	Valeur limite	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO_5	mg/l	150	200
DCO	”	250	300
Matière décantable	”	0.4	0.5
MES	”	30	40
Oxydabilité	”	100	120
Permanganate	”	20	25

I.5.Impacts environnementaux des colorants textiles

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.

I.5.1. Les dangers potentiels [15]

- ***Eutrophisation* :** est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives.

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 et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- ***Sous-oxygénation* :** lorsque des charges importantes de matière organique sont

apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène 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**.** 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**.**

I.5.2. Les dangers à long terme

- ***La persistance*** **:** les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle**.** 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 substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- ***La bioaccumulation*** **:** désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).Chez les animaux et l'homme, les teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (Figure. I.2)

Ainsi, chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

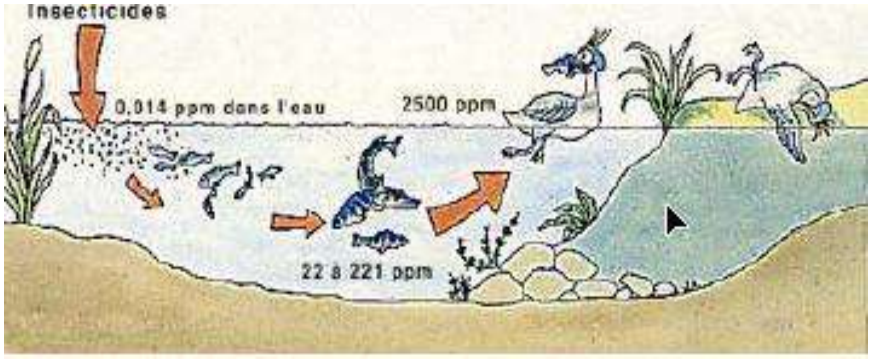


Figure I.2. Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [16].

- ***Cancer* :** si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques 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 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.

I.6. Conclusion

D'après cette recherche concernant les colorants, il a été démontré que ces molécules sont de nature diverses. L'industrie textile dégage des rejets chargés de colorants, ce qui entraine des problèmes majeurs, l'un esthétique (une concentration de l'ordre de 1 mg/L peut donner une couleur) et l'autre lié à la santé publique.

De plus, les colorants azoïques et anthraquinoniques, constituent la plus grande classe des colorants produits dans le monde, qui trouvent des applications très répondues, en particulier en opérations de teinture et d'imprimerie.

Les azoïques, sont ceux qui comportent une fonction azo liée à des structures aromatiques, leurs transformation peur générer des produits plus toxiques que les molécules mères.

Les anthraquinoniques, avec le noyau quinone qui comportent, sont parmi les colorants les plus récalcitrants.

Face à ces situations, nous présentons dans le deuxième chapitre les principales méthodes appliquées dans le traitement des colorants et effluents textiles.

II.1. Introduction

La présence de couleur et de composés aromatiques de nature diverses dans les rejets de l'industrie textile, pose un vrai problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction chimique et/ou microbienne.

Ainsi, le rejet des effluents de certaines industries sans traitement efficace voire sans traitement, cause de sérieux problèmes environnementaux y compris le système écologique aquatique.

De plus, au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer : variant de 3 % pour les colorants basiques à 50 % pour les colorants réactifs. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives :

- Eliminer de la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.
- Traitement de la pollution: classique ou alternatif.

II.2. Procédés de traitement des colorants

L'industrie textile est parmi les industries qui génèrent beaucoup de déchets organiques. Ces effluents sont saturés en polluants organiques et présentent de forts taux de DCO, ce qui pose un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique.

Parmi ces déchets organiques, les colorants et certains dérivés tensioactifs difficilement dégradables (auxquels on substitue de plus en plus d'autres produits plus facilement biodégradables) dont le traitement par les techniques traditionnellement employées pour la dépollution de ce type d'effluents s'avère relativement inefficace, en raison de la nature réfractaire de ces polluants organiques.

II.2.1. Procédés physiques [17]

A. Adsorption

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. La sélection d'un adsorbant est basé sur quelques caractéristiques tel que : l'affinité aux colorants, la capacité d'adsorption et la possibilité de régénérer l'adsorbant.

Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants**.**

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

B. Filtration membranaire

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des matières en suspension. Dans ce cas, qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse, l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un filtrat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

- Microfiltration
- Ultrafiltration
- Nanofiltration
- Osmose inverse

La perméabilité de la membrane peut être suffisamment petite pour permettre de filtrer quasiment toutes les impuretés, sels, ainsi que bactéries et virus.

Parmi les quatre types de procédés cités ci-dessus, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques 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 6 fois plus cher que celui de l'effluent originel.

C. Coagulation – floculation

Cette technique de traitement est utilisée pour enlever davantage DCO et la couleur avant d'un traitement biologique. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des flocs avec les polluants organiques. Ces flocs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les coagulants inorganiques donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques.

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

II.2.2. Procédés biologiques [17]

L'utilisation des microorganismes pour la biodégradation des colorants synthétiques représente une méthode simple et intéressante.

Les avantages que présente ce genre de traitement sont résumés dans le fait qu'il est bon marché, que les coûts de fonctionnement sont bas et que les produits finaux obtenus suite à la minéralisation complète du colorant ne sont pas toxiques.

A. Traitement aérobie

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

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

B. Traitement anaérobie

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

Les conditions de réduction dans la digestion anaérobique sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azoïque, entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Cependant, la majorité des colorants sont bien entendu résistants à cette attaque microbienne, de plus la toxicité des colorants inhibe la croissance des bactéries, ce qui rend le traitement d'effluents contenant des colorants en station d'épuration difficile, voire impossible.

II.2.3. Procédés chimiques

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. On distingue:

A. Procédés classiques d'oxydation chimique

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- **Cl_2 :** Il représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone ;
- **O_2 :** Il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- **H_2O_2 :** Il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- **O_3:** C'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

B. Procédés d'oxydation avancée

Les POA ont commencé à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le traitement des eaux contaminées, elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$).

Ces radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants parce qu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- N'induisant pas de polluants secondaires ;
- Non toxiques ;
- Non corrosifs pour les équipements ;
- Les plus rentables possibles ;
- Relativement simples à manipuler.

B .1 Définition

Il existe de nombreux POA qui utilisent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques ou sonolytiques. Tous ces procédés ont été développés ces trois dernières décennies. Les POA sont fondés sur des réactions de dégradation induites par des espèces réactives de l'oxygène, notamment les radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$).

Les POA peuvent être mis en œuvre en phase homogène (Fenton, photo-Fenton…) ou en phase hétérogène (photocatalyse, sonocatalyse…).

B.2 Réactivité des radicaux hydroxyles [18]

Le radical $OH^{\bullet}$ a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques. En milieu fortement alcalin (pH > 11,9), ils sont convertis en leur base conjuguée $\mathbf{O^{2-}}$ (réaction II.1).

$$OH^{\bullet} + OH^{-} \longrightarrow O^{2-} + H_2O \qquad \text{(II.1)}$$

Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction:

- ✓ Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):

Les radicaux hydroxyle peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées. La réactivité de ces composés est liée à certains facteurs comme l'effet inducteur et l'effet de résonance, donc à la position de l'atome d'hydrogène par rapport à un groupement activeur comme OH, NH_2, COOH (réaction II.2).

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

- ✓ Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation) :

Les radicaux réagissent comme un substituant électrophile en s'additionnant sur les doubles liaisons. L'attaque des radicaux est liée à la présence de substituants sur le cycle. Elle se produit de préférence sur les sites ortho ou para et faiblement sur les sites méta. Ainsi en présence d'un groupement donneur d'électrons, l'attaque de ces radicaux se produit en grande majorité sur le site para.

$$ArX + HO^{\bullet} \longrightarrow HOArX^{\bullet} \qquad \text{(II.3)}$$

- ✓ Par transfert d'électrons (oxydoréduction):

Le mécanisme de transfert électronique n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un

encombrement stérique. Ces réactions engendrent des radicaux organiques qui, par addition de dioxygène, donneront des radicaux peroxyle, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de CO_2 et H_2O.

$$RX + HO^{\bullet} \longrightarrow RX^{+\bullet} + OH^{-} \qquad (II.4)$$

Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la Figure II.1.

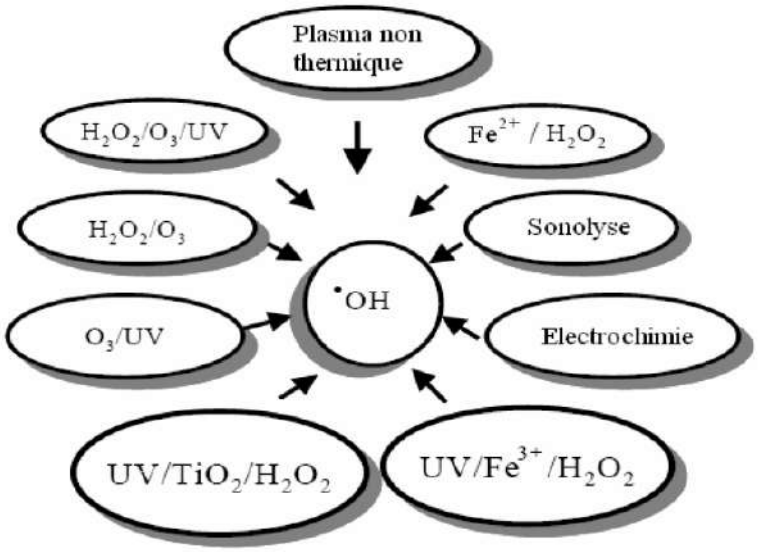


Figure II.1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [18]

B.3 Classification des procédés d'oxydation avancée

Comme les radicaux hydroxyle sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de réactions chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est la suivante :

- **Procédés énergétiques**
  - Procédés photochimiques
  - Procédés sonolytiques
  - Procédés électrochimiques.
- **Procédés non enéregétiques**
  - Ozonation
  - Peroxonation
  - Peroxyde d'hydrogène en présence de catalyseur
- Procédés hétérogènes
- **Autres procédés,** tels que les procédés hybrides.

C. Procédé Fenton

C.1. Principe [19]

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton 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 la réaction II.5 :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet} \qquad (II.5)$$

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

- Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation(II.5) réagissent très rapidement ;
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement ;
- Les produits finaux (H_2O_2, 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.

Dans ce cas, les radicaux hydroxyles sont générés dans le milieu grâce à la réaction principale suivante II.5. D'une part, les radicaux $OH^{\bullet}$ générés par cette réaction peuvent dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique, d'autre part, le fer ferrique généré peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \qquad (II.6)$$

Cette réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et est s'effectue en milieu acide. L'étape limitant est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III) ($Fe(OOH)^{2+}$), en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

La présence de grandes quantités initiales en réactifs réduit l'efficacité du système H_2O_2 /Fe^{2+} car à la fois H_2O_2 et le fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés.

C.2. Facteurs influençants l'efficacité du procédé fenton [18]

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux sont : le pH, la concentration des réactif Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2), la concentration initiale des polluants et la température :

- ✓ **Effet du pH**

Le procédé Fenton et les procédés reliés (photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) fonctionnent de manière optimale pour les valeurs de pH autour de 3**.** Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,5 ; l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes :

1. Formation de complexes ferreux
2. Augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $^{\bullet}OH$ par H_2O_2:

$$OH^{\bullet}+H_2O_2 \rightarrow H_2O+HO_2^{\bullet} \quad (II.7)$$

3. Inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux (réaction II.6)

- ✓ **Effet de la concentration du catalyseur**

Il a été démontré dans de nombreuses études, qu'une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{3+}, dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction II.8) entre $^{\bullet}OH$ et Fe^{2+}.

$$Fe^{2+}+{}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+}+OH^{-} \quad (II.8)$$

- ✓ **Effet du rapport des réactifs $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$**

Le rapport de concentration des réactifs, $R = [H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton.

Une augmentation de concentration des deux réactifs peut entrainer une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès des réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car les réactifs Fenton peuvent devenir des pièges pour le radicaux hydroxyles et provoquent une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique Inhibition de la réaction de Fenton.

- ✓ **Effet de la concentration de polluant**

Plusieurs études montrent une proportionnalité inverse entre la dégradation des colorants et leurs concentrations. Cela est dû à plusieurs facteurs, comme la concentration des réactifs Fenton, et la structure de la molécule du colorant

II.2.4 Méthodes enzymatiques [20]

Les traitements enzymatiques des colorants impliquent des réactions chimiques extrêmement spécifiques et rapides, basées sur l'action des enzymes. Ces méthodes sont classées entre les procédés chimiques et biologiques **.**Ainsi, la variété de transformations catalysées par les

enzymes a fait ces derniers une cible principale pour l'exploitation des industries biotechnologiques récentes. Cependant, des recherches récentes ont été entrepris pour une optimisation des procédés d'isolement et de purification des enzymes menues de capacité de transformation voire de détoxification des polluants persistants et récalcitrants des effluents industriels**.**

Les enzymes isolées catalysent la détoxication/décoloration des colorants rapidement, (des minutes à peu d'heures) par rapport aux algues et aux mycètes qui prennent plusieurs jours ou même mois pour fournir les mêmes résultats.

Plusieurs de chercheurs ont proposé le traitement enzymatique comme une méthode alternative aux méthodes conventionnelles. Les procédés enzymatiques courants sont intéressants pour différents raisons **:**

- Les méthodes de séparation des enzymes et d'extraction sont simples et facile à réaliser ;
- Simplicité de mécanisme d'action ;
- Absence de phase de latence ou d'adaptation ;
- Rapidité de transformation ;
- Flexibilité de fonctionnement sous différentes conditions opératoires ;
- Facilité de contrôle des paramètres opératoires ;
- Processus est moins coûteux;
- La détection de la nature des produits de la réaction ainsi que leurs séparations sont en général faciles à réaliser.

Les enzymes oxydoréductase, telles que : les peroxydases, les laccases et les oxydases de polyphénol ont montré leur potentiel dans la décoloration et la transformation des polluants aromatiques tels que les phénols, les amines aromatiques, les diphényles, les diphenols et les colorants (anthraquinoniques, azoïques, nitro et nitroso) en composés insolubles moins toxiques, qui pourraient être facilement enlevé de la solution et parmi les enzymes les plus utilisé on a :

A. Laccases (E.C.1.10.3.2), holoenzyme, est une glycoprotéine dimèrique ou tètradimériques, contenant habituellement quatre atomes de cuivre par monomère. La laccase catalyse l'oxydation de plusieurs substances aromatiques et inorganiques avec réduction de l'oxygène en eau.

B .Peroxydases [21]

B.1. Définition et structure

Les peroxydases (E.C.1.11.1.Z) sont des oxydoréductases, qui utilisent le peroxyde d'hydrogène comme un Co-substrat pour oxyder une variété de composés organiques et/ou inorganiques. Selon la nomenclature établie par la commission européenne des enzymes, les peroxydases se classent en 16 familles.

Les peroxydases sont de nature hemoprotéique, où le groupe héminique est le coenzyme, c'est le « Ferriprotoporphyrine IX », (voir figureII.2)**.**La structure tridimensionnelle de la peroxydase d'arachide est représentée sur la figure II.3

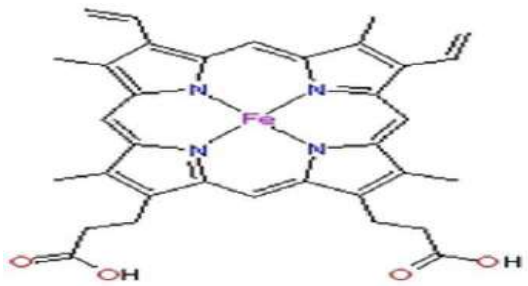


Figure II.2. Structure de Ferriproto-porphyrine IX ou l'héminique[22]

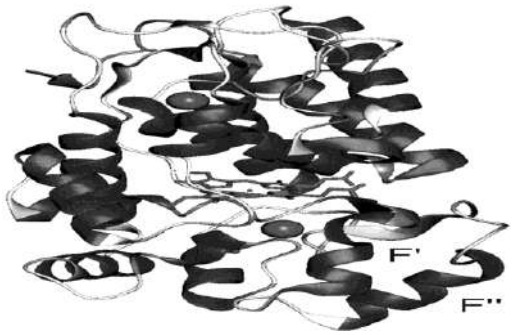


Figure II.3. Structure Tridimensionnelle de la peroxydase d'arachide [13]

B.3. Dégradation des colorants synthétiques [21]

La plupart des colorants synthétiques sont ne se prêtent pas à des eaux usées par un traitement biologique conventionnel en raison de leurs structures , et le traitement des effluents contenant des colorants implique généralement des méthodes physico- chimiques.

Certains auteur sont montré que la destruction oxydative des composés colorés est considérablement stimulé par des enzymes oxydatives, et peut-être d'un intérêt pratique pour la décoloration des colorants synthétiques. Les enzymes tels que la lignine peroxydase et manganèse peroxydase, sont impliqués dans la décoloration de colorants azoïques tels que Orange II, et d'autres.

II.4. Conclusion

Les données bibliographiques ont montré la diversité des techniques de traitement des effluents textile. Les colorants synthétiques sont généralement très résistants aux certains traitements mentionnés au par avant, comme ils peuvent se transformé en produits plus toxiques qu'eux-mêmes.

Cependant, le tableau II.1 présente quelques avantages et inconvénients des méthodes appliquées au tel traitement.

Tableau. II.1 : Avantages et inconvénients des méthodes de dépollution des effluents textiles [23]

Méthodes de traitement	**Avantage**	**Inconvénient**
Physiques		Déplacement de la pollution.
- Adsorption	Efficace, économique	Coût élevé, pas de séparation des produits dissous.
- Filtration membranaire	Recyclage, appliquées aux effluents les plus complexes	Génération d'une autre pollution.
-Coagulation/floculation	Efficace , rapide, économique	
Chimique	Efficaces, non énergétique	Non efficaces pour les colorants dispersés, production d'amines aromatiques
Biologiques	Décoloration et réduction de DCO, minéralisation partielle et totale, production de biogaz	Procédé lent, traitement des colorants biodégradables seulement, accumulation de biomasse.
POA	Simple, Minéralisation totale, traitement des colorants non biodégradables	Coût élevé, possibilité de formation d'amines aromatiques dans certains cas
Enzymatiques	Simple, efficace, rapide, spécifique.	Isolement purification d'enzymes plus au moins coûteuse. Difficulté de transformation de certains types de colorants.

III.1.Introduction

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élimination par voies enzymatique et chimique de deux colorants : Jaune Solophényle (Jaune direct 106) et Bleu Marine Bemacron (Blue Disperse 77).

Où nous avons essayé d'atteindre les objectifs suivants :

1. Traitement des colorants par peroxydase d'origine végétale : il s'agit de courgette ;
2. Traitement des colorants par méthode Fenton ;
3. Traitement des colorants par couplage de la méthode enzymatique et chimique ;
4. Caractérisation des précipités et des surnageant issus de différents traitements.

Pour ce faire, nous avons adopté le plan expérimental suivant :

-Extraction et purification de la peroxydase de courgette « Cucurbitapepo ».

- Application des différents traitements sur deux colorants textiles JD106 et BD77.

-Détermination des différentes propriétés des sous-produits récupérés.

III.2. Matériels et réactifs utilisés

III.2.1.Matériel

- Chronomètre
- Bain-marie
- Agitateur, type Hiedolph
- Centrifugeuse Hettich ZENTRIFUGEN (6000 $tr.min^{-1}$)
- pH- mètre, type : DENVER.
- Mixeur domestique.
- Spectrophotomètre UV-Vis, type :SHIMARDZU.
- Spectroscope Infra-Rouge type Shimadzu.
- Montage de DCO et
- Balance électronique :Sartorius BP 121S de précision 10^{-4} g.
- Verrerie de palliasse.
- Etuve, type :MEMMERT 40050-IP20.
- Vortex Heidolph.

III.2.2. Réactifs utilisés

Les différents réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont présentés sur le tableau III.1.

Tableau.III.1. Propriétés des différents réactifs utilisés.

Réactif chimique	**Structure chimique**	**Fournisseur**
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2 (30%)	Sigma-Aldrich
Phénol	C_6H_6O (99.5%)	Riedel-de Haen
4 -Amino-antipyrine	$C_{11}H_{13}N_3O$ (98%)	Sigma-Aldrich
Acétone	C_3H_6O	Sigma-Aldrich
Biphtalate de potassium monobasique	KH_2PO_4 (99%)	Riedel-de Haen
Ethanol	C_2H_6O (95%)	Sigma-Aldrich
Sulfate de fer	$FeSO_4$ (85%)	Riedel-de Haen
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Haen
Chlorure de potassium	KCl (99.5%)	Riedel-de Haen
Hydroxyde de sodium	NaOH (97%)	Riedel-de Haen
Solution tampons : pH 2, pH 3 et pH 7.		Préparés selon la pharmacopée américaine, [24]

III.2.3. Caractéristiques des colorants utilisés

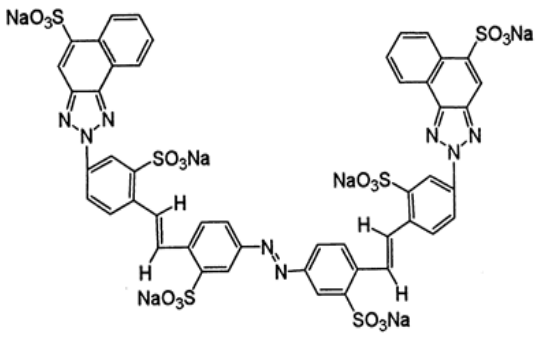
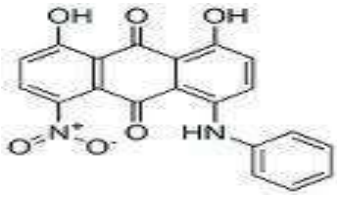
Les colorants que nous avons utilisés lors de ce travail, proviennent de l'industrie textile à savoir SOITEX de Tlemcen. Ces colorants appartiennent de deux familles chimiques et tinctoriales différentes.

Les principales caractéristiques de ces colorants sont données sur le tableau (III.2).

III.3. Principe de la spectrophotométrie UV-vis [25]

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux Progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière.

Tableau III.2. Caractéristiques des colorants utilisés

Colorant / **Propriété**	**JD 106**	**DB 77**
Nom selon CI	Jaune direct106	Disperse Blue77
Nom commercial	Jaune Solophényle.	Bleu Marine Bemacron
Formule chimique	$C_{48}H_{26}N_8Na_6O_{18}S_6$	$C_{20}H_{12}N_2O_6$
Famille	Azoïque	Anthraquinonique
Domaine d'application	Teinture de coton, soie, laine, tissu de nylon et industrie de papeterie.	impression et teinture des polyesters
λ(nm)	396	628
ε(L/mol)	29333.3	4135.33
Masse molaire (g/ mol)	1333.091	376.32
Couleur	 Jaune orange	 Blue marine
Formule développée		

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'une espèce chimique, cette dernière absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une

intensité I du faisceau initial. La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

$\text{Log } (I_0 / I) = Ɛ.C.L$ (III.1)

Où : $\text{Log } (I_0 / I)$ = Absorbance notée : A

Avec:

Ɛ: Coefficient d'extinction (L/mol)

C : Concentration de soluté (mol/l)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

III.4.Extraction et purification de la peroxydase de la courgette

150g de courgette bien rincée avec l'eau distillée et coupée en carreaux a été homogénéisée avec 100 ml d'eau distillée dans un mixeur. Ensuite l'homogénéisât est filtré sur multicouche de gaze. Le filtrat est l'extrait enzymatique brut. Cet extrait est purifié partiellement à l'acétone. Le mélange obtenu est mis dans le frigo pendant 2h.

L'extrait enzymatique partiellement purifié, ce dernier fait objet à une centrifugation à 3000 tr/min pendant 10mn. Finalement, le culot est récupéré et est dissout dans un volume de 50 ml de tampon pH7. Le mélange obtenu est l'extrait enzymatique partiellement purifié.

Les différentes étapes d'extraction et de purification sont illustrées sur la figure III.1

III.5. Caractérisation de la peroxydase

III.5.1. Mesure de l'activité enzymatique [26]

L'unité d'activité enzymatique est définie comme la quantité de la peroxydase qui transfère 1µmol du peroxyde d'hydrogène par minute à 25°C. Cette activité est calculée à partir de relation III.2.



1. Pesée de 150 g de courgette coupée



2. Homogénéisation de la courgette avec l'eau



3. Filtration de l'homogénéisât



EEB



4. Précipitation à l'acétone



5. Centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 min



6. Récupération du culot



7. dissolution du culot dans 50 ml de solution tampon pH 7

Figure.III.1. Extraction et purification de la peroxydase de la courgette

$$AE = \frac{\left(\frac{dc}{dt}\right) * \text{volume de mélange réactionnel}}{\text{volume d'enzyme injectée}} \quad \text{(III.2)}$$

Donc nous aboutissons à l'expression de l'activité enzymatique donnée comme suit :

$$AE\left(\frac{UI}{ml}\right) = \left(\frac{dc}{dt}\right)\frac{\text{volume de mélange réactionnel} * 10^3}{\text{volume d'enzyme prélevé}} \quad \text{(III.3)}$$

La mesure d'activité enzymatique peroxydasique est basée sur utilisation de 4-amino-Antipyrine en présence de phénol et peroxyde d'hydrogène (réaction de la figure III.2), le produit formé au cours de cette réaction est un chromogène de Quinoneimine(produit coloré en rose).

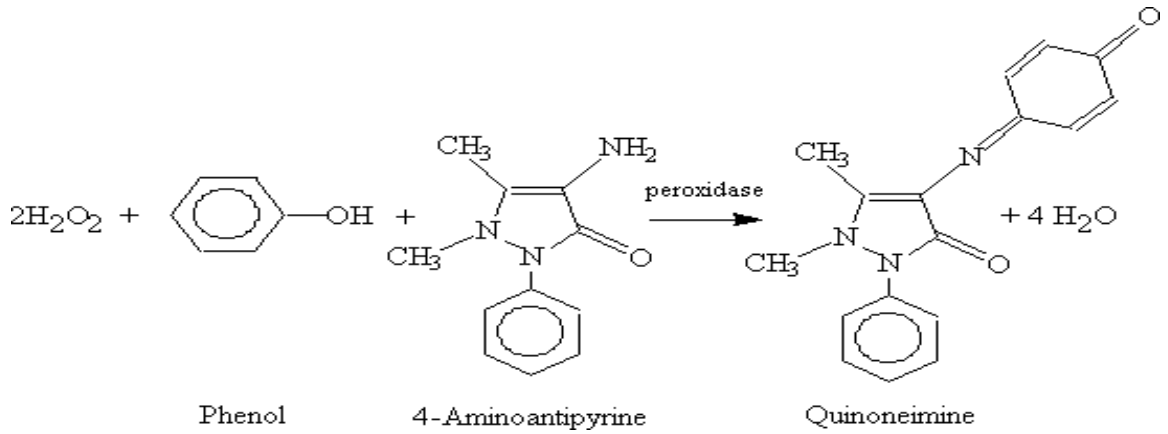


Figure.III.2. principe de mesure de l'AE de peroxydase : réaction entre phénol et peroxyde d'hydrogène en présence de 4-amino-Antipyrine.

Le Quinoneimine est un produit coloré en rose présente des caractéristiques d'absorption particulières dans la gamme visible ce qui permet de maitre en œuvre une technique de mesure d'activité enzymatique en continu, la vitesse initiale est alors déterminée à partir de la pente de la partie linéaire initiale de la courbe obtenue. Nous avons basé sur ce dernier principe de mesure de l'AE, pour évaluer l'activité peroxydasique des extraits de courgette.

Par conséquent, nous faisons appel à deux expériences :

Expérience 1: une série de trois tubes à essais, contenant le mélange réactionnel sont préparés dont chaque tube contient:

- 1ml de H_2O_2 à 0.01M
- 1 ml de phénol à 0.01M

- 1 ml de 4- Amino-antipyrine à 1 mM
- 3 ml de solution tampon pH 7

- Le premier tube : servira comme blanc.
- Le deuxième tube, est y ajouté 0.2ml d'EEPP, il servira pour déterminer la longueur d'onde maximale de quinoniemine (504nm).
- Le troisième tube, est y ajouté 0.2 ml d'EEPP, et déclencher immédiatement le chronomètre, et noter la DO chaque 10 seconde.

On trace la courbe cinétique DO =f (temps). (Voir Annexe 2)

Expérience N 2 *:*

Préparer une série de tubes à essais avec des concentrations finales en H_2O_2 variant de (2.10^{-5} à 2.10^{-4}) mol/l contenant les réactifs de l'experience1. Attendre jusqu'à ce que la couleur se stabilise en suite utiliser le blanc à la même λ_{max} =504nm puis faire la lecture à l'aide de spectrophotomètre UV-Vis. On trace la courbe d'étalonnage DO = f ([H_2O_2]) =ε. [H_2O_2].

Les courbes d'étalonnage de H_2O_2 et celle de la cinétique de la réaction sont donnés en annexe2.

III.6. Préparation et étalonnage des solutions de colorant

La détermination des longueurs d'ondes maximales de JD 106 et de BD 77, se fait à l'aide de spectrophotomètre UV-vis par balayage de la longueur d'onde de 200 à 800 nm.
Les courbes d'étalonnage de chaque colorant, sont obtenues à partir des mesures des absorbances pour chaque solution de concentration donnée.

III.7.Décoloration par Fenton

En premier lieu, nous tentons à déterminer le pH optimal correspondant au maximum de décoloration. Ensuite au traitement chimique proprement dit.

- **pH optimal**

Cette expérience consiste à préparer séparément deux mélanges réactionnels de volume de 5ml, contenant :

- 2ml de solution tampon pH2ou pH 3.
- 1ml de solution de colorant de concentration finale 50mg/l.

- 1ml de solution de sulfate de fer de concentration finale (2.5mM pour le JD 106 et 1.25Mm pour le BD 77).

  La réaction est déclenchée par addition de 1ml de solution de peroxyde d'hydrogène à une concentration finale (8mM pour le JD 106 et 5mM pour le BD 77).

  Le mélange est agité magnétiquement à une vitesse de 250tr/min pendant 15 min pour assurer la l'homogénéisation de la solution. La réaction est arrêtée par ajustement de pH à l'aide d'une solution de NaOH à 0.2M jusqu'à pH 9 à 10. En fin, le mélange est centrifugé à 3000tr/min pendant 10 min et est analysé par spectrophotomètre UV-vis à la longueur d'onde maximale du colorant.

  Le pH optimal correspond à un maximum de décoloration qui se traduit par le rendement de décoloration RD, donné par l'expression III.4:

$$R(\%) = \frac{\mathrm{DOint} - \mathrm{DOfin}}{\mathrm{DOint}}.100 \qquad \text{(III.4)}$$

➢ **Application de décoloration par procédé Fenton**

Un mélange réactionnel de volume de 250 ml est préparé et contient : Une solution de colorant de concentration finale (50mg/L) portée à un pH 2 et une solution de fer de concentration finale (2.5mM pour le JD 106 et 1.25mM pour le BD 77) est agité magnétiquement à une vitesse de 250tr/min. Enfin, la réaction est déclenchée par addition de peroxyde d'hydrogène à concentration finale (de 8mM pour le JD 106 et 5mM pour le BD 77).La réaction se déroule pendant 15 min.

Les étapes de traitement chimique (Fenton) des deux colorants sont résumées sur la figure III.3.



1. Solutions des colorants : BD 77 et JD 106 à 50 mg/L



2. Mélanges réactionnels des colorants après addition de NaOH 0.2 M



3. Surnageants récupérés après traitement des colorants après traitement Fenton



4. Précipités récupérés après traitement des colorants après traitement Fenton

Figure.III. 3. Protocole expérimental de décoloration par la méthode Fenton

III.8. Décoloration par la peroxydase

Un volume réactionnel de 200 ml, contenant des solutions de concentration fixes de colorant (50mg/L), de peroxyde d'hydrogène (1mM pour le JD 106 et 8mM pour le BD 77), AE 2.25UI/ml pour le JD 106 et 1.75UI/ml pour le BD 77 et de solution tampon à pH2. Ce mélange est soumis sous agitation magnétique à 300tr/min pendant 10min à la température ambiante.

- L'arrêt de la réaction se fait par désactivation de l'enzyme à l'aide d'un chauffage du mélange à une température de 85°C puis un refroidissement à 0°C.
- Ensuite, les mélanges sont centrifugés à 3000tr/min pendant 10min. Les surnageants et les précipités obtenus sont récupérés pour analyses.

Le protocole expérimental de traitement des deux colorants est résumé sur la figure III.4.

III.9.Décoloration par couplage : enzyme-Fenton

Pour chaque colorant, des mélanges réactionnels de volume de 200 ml, portés à pH 2 et contenant 50 mg /L de colorant sont préparées. A chaque mélange, on y ajoute une AE de C-peroxydase (2.25 UI/ml pour le JD 106 et 2.5 UI/ml pour le BD 77) et des solutions de sulfates ferreux (1.25 mM pour chaque colorant). Les réactions sont déclenchées par addition de 8mM de H_2O_2 pour le JD 106 et de 10 mM pour le BD 77.

- Après 30 min d'agitation (à 300 tr/min), les réactions sont arrêtées par ajustement de pH (9à10) et par chauffage à 85°C suivi d'un refroidissement à 0°C.
- En fin, les mélanges sont centrifugés puis les surnageant et les précipités sont récupérés.

Les différentes étapes de traitement de couplage sont illustrées sur la figure III.5.




1. Mélanges réactionnels des colorants : BD 77 et JD 106 à 50 mg/L avant traitement




2. Arrêt de la réaction par chauffage (85 °C) puis refroidissement (0°C)




3. Surnageants récupérés après traitement enzymatique




4. Précipités récupérés après traitement enzymatique

Figure. III. 4. Protocole expérimental de décoloration par peroxydase




1. Mélanges réactionnels des colorants : BD 77 et JD 106 à 50 mg/L avant traitement enzymatique




2. Arrêt de la réaction par ajustement de pH (9à 10) et chauffage (85 °C) puis refroidissement (0°C).




3. Surnageants récupérés après traitement de couplage : Enzyme-Fenton




4. Précipités récupérés après traitement de couplage : Enzyme-Fenton

Figure. III. 5. Protocole expérimental de décoloration par traitement de couplage : Enzyme-Fenton

III.10. Caractérisation des produits de transformation

III.10.1. Analyse spectrale

- Les différents surnageant récupérés sont analysés par spectrophotomètre UV-vis.
- Les différents précipités sont séchés à 60 °C pendant 24 h puis analysés par IR.

III.10.2. Détermination de la DCO [27]

✓ ***Principe***

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale.
On évalue la quantité d'oxygène (en mg /L), utilisée par les réactions d'oxydation, à partir de la mesure du résidu de réactifs au bout de 2 h. L'oxydation s'effectue à chaud, en milieu acide, en présence d'un excès d'oxydant.

✓ **Mode opératoire**

-Dans un ballon de 500ml introduire 10ml de la solution à analyser.

-Ajouter 25ml d'une solution $K_2Cr_2O_7$ à 0.25N (12.259g de $K_2Cr_2O_7$ par litre ; le $K_2Cr_2O_7$ doit être d'abord séché dans l'étuve). Et successivement 75ml de H_2SO_4 avec Ag_2SO_4(1 litre de H_2SO_4 concentré +10g de Ag_2SO_4 :préparer cette solution une paire de jours en avances, le sel d'argent se dissout avec difficulté .

-Faire bouillir avec réfrigérant pendent 2 heures ensuite refroidir et laver le réfrigérant avec de l'eau distillée.

-Diluer le contenu de ballon à 400ml (refroidir à T ambiante) et titrer l'excès de dichromate avec une solution de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $6H_2O$ à0.25N (=98.0 g sulfate de Fer-+20ml d' H_2SO_4) concentré dans 1 litre d'eau distillée.

-En employant 3 à 8 goutte de l'indication (1.48g de 1 /10 de phénontroline mono hydraté dans 100ml d'eau distillée+0.7g de sulfate de Fer) au point d'équivalence, l'on a un virage d'une couleur vert /bleu passant à la couleur rougeâtre en parallèle, il est nécessaire d'effectuer un essai à blanc en employant le même procédé adopté par l'échantillon avec50ml d'eau distillée.

La DCO est calculée selon la relation (III.5)

$$DCO\ (mg/L) = \frac{(a-b)*N*800}{\text{Prise échantillon}} \qquad (III.5)$$

a : volume de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ employés pour le blanc

b : volume de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ employés pour l'échantillon

f : facteur de correction de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$.

La prise d'échantillon

N : normalité du fer (II) ammonium sulfate

III.10.3. Test de solubilité [25]

Les poudres des colorants étudiés (JD 106 et BD 77) ainsi que leurs précipités récupérés après différents traitement, ont subi le test de solubilité.

Les indications de solubilité figurant sous la rubrique (caractères) sont exprimées en termes ayant la signification présentée sur le tableau III.3, pour une température de 15°C à 25°C :

Tableau III.3. Caractères de solubilité substance vis-à-vis solvant [25]

Termes descriptifs	Volume approximatifs de solvant ml/g de substance
Très soluble	< 1
Facilement soluble	de 1 à 10
Soluble	de 10 à 30
Assez soluble	de 30 à 100
Peu soluble	de 100 à 1000
Très peu soluble	de 1000 à 10000
Pratiquement insoluble	Plus de 10000

Les solvants testés pour l'essai de solubilité sont l'eau distillée et le méthanol.

III.10.4. Etude microbiologique [25]

Afin de détecter l'effet microbiologique des colorants ainsi que leurs surnageant.

- ✓ **Mode opératoire**

Le matériel doit être stérile.

-On prépare les biotes pétris qui contiennent les milieux de culture.

-A l'aide d'un écouvillon on fait l'ensemencement des milieux de cultures coulés dans des boites pétris par des micro-organismes tels que :

- Champignons : Candida Albicons.ATCC 10231

- Bactérie : Escherichia Coli. ATCC 11105(685)

-L'opération se fait devant un bec benzène pour éviter toute contamination.

-A l'aide d'une pince prend les disques ensuite on les imbibe dans les échantillons à étudier, puis on les met dans les boites de pétris qui doivent être numéroté.

-On laisse les boites 5 minute, puis on les place dans l'incubateur (25°C pour la bactérie et 40°C pour le champignon) pendant 24 heures. Les différents milieux de cultures ensemencés avec les souches microbiennes et imbibés avec les différentes solutions sont présentés sur la photo.III.1.

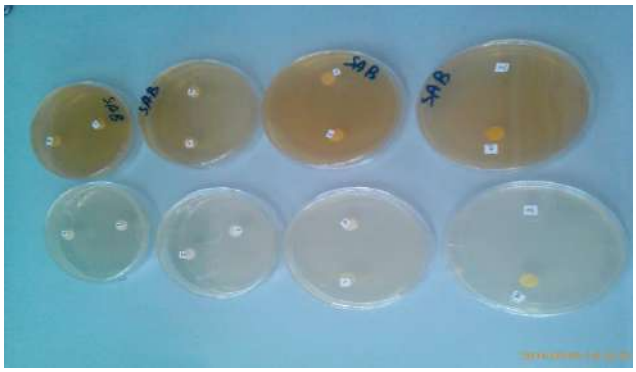


Photo.III.1.Préparation des boites pétris de champignon et bactéries (Escherichia Coli)

III.10.5. Etude toxicologique [25]

- ✓ **Principe**

Le contrôle consiste en l'administration à des souris ; une dose unique et adéquat de produit par voie appropriée.

La détection se fait par dénombre de mortalité ou anormalité constatées si elles existent après 24 heures.

- ✓ **Mode opératoire**

➢ **Toxicité anormale par voie orale : per os**

Les étapes de test de toxicité des solutions de colorant et leurs surnageant récupérés après les différents traitements sont résumées comme suit :

- les souris (au nombre de 3 pour chaque solution) sont mises à jeun la veille (minimum 18 heures et privées d'eau 1heures avant l'essai ;
- placer la sonde du côté gauche de la bouche de la souris avec un angle 45^0 et l'insère délicatement en longeant le palais ;
- redresser la seringue à la verticale en douceur et la descendre sans qu'il y ait de résistance;
- Administrer le volume et retirer doucement la sonde

L'administration d'une souris par la solution est illustrée sur la figure.III.6.



Figure.III.6. Test toxicologique sur les souris

III.10.6. Test de phytotoxicité

Les effluents textiles colorés posent de sérieux problèmes à la santé et à l'environnement, ils peuvent être rejetés directement et rentrent donc dans les activités d'agriculture. Cependant, cela provoque des effets négatifs sur la vitesse de germination sur plusieurs plantes, ces dernières jouent un rôle important dans les fonctions écologiques et dégagent du carbone nécessaire à la fertilité de la terre [28]. Ceci, montre l'importance de tester la phytotoxocité des plantes par effluents colorés avant et après leurs transformations ou dégradation par l'estimation de certains paramètres de germination. L'indice de germination (IG) est une mesure relative à la germination des grains et l'élongation des racines. Toutefois, l'augmentation de l'IG est une indication sur la diminution de phytotoxicité. Dans des études antérieures, plusieurs espèces ont été utilisées dans les tests de phytotoxicité et il n'y a pas d'espèce généralisée dans le monde, dans notre étude nous avons ciblé les grains d'haricot, qui sont très utilisés en agriculture locale [29].

Le protocole des tests de germination est issu des normes relatives à l'essai d'inhibition de Germination de semences par une substance et à la détermination des effets des polluants sur la flore du sol [30,31].Ces tests permettent d'aborder le risque d'impact de la mise en contact des solutions de colorant non traités et leurs surnageant issus des traitements Fenton, enzymatiques et du couplage, 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 [30]. Dans cette étude, l'apparition de radicules et aussi de parties aériennes (pré-feuilles), constituera la germination des grains d'haricot (initialement de 10 grains) 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 de température (25°C) et d'humidité considérées constantes. 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.

Le pourcentage de germination, la longueur relative des racines permettent d'estimer l'indice de germination sont calculés comme en utilisant les expressions suivantes [31] :

$$PG\ (\%) = \frac{\text{Nombre de grains germés dans l'essais}}{\text{nombre de grains germés dans le témoin}} .100 \qquad \text{(III.6)}$$

$$LRR\ (\%) = \frac{\text{longueur moyenne de racine de l'essais}}{\text{longueur moyenne de racine du témoin}} .100 \qquad \text{(III.7)}$$

$$IG = PG\,.\,LRR/100 \qquad \text{(III.8)}$$

Ainsi, une mesure des longueurs des tiges est effectuée

IV.1. Détermination de l'activité enzymatique de la peroxydase

La détermination de l'AE de la peroxydase se fait par l'utilisation de l'expression IV.1 :

$$AE = \frac{A.\text{volume de mélange réactionnel} .10^3}{\varepsilon.10^3.D.\text{volume d'enzyme injectée}} \quad \text{(IV.1)}$$

Avec :

A : Vitesse initiale de la réaction (exprimée dans la figure2) et est représentée en annexe 2.

D : distance parcourue par les rayons lumineux (1cm).

Le coefficient d'extinction molaire ε_{517} est égal à 3134 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ (déterminé selon la figure 2 de l'annexe 2).

D'où on obtient : l'activité enzymatique de la peroxydase de courgette égale à 3.9UI/ml.

IV.2. Caractérisation spectrale des colorants

Les spectres d'absorption des solutions de JD106 et le BD77 sont illustrés en annexe 3, possèdent un maximum d'absorption aux longueurs d'onde de 396 et de et 628 nm pour le JD106 et le BD 77 respectivement.

Les courbes d'étalonnages des deux colorants ainsi obtenues sont données par les figures IV.1 et VI.2.

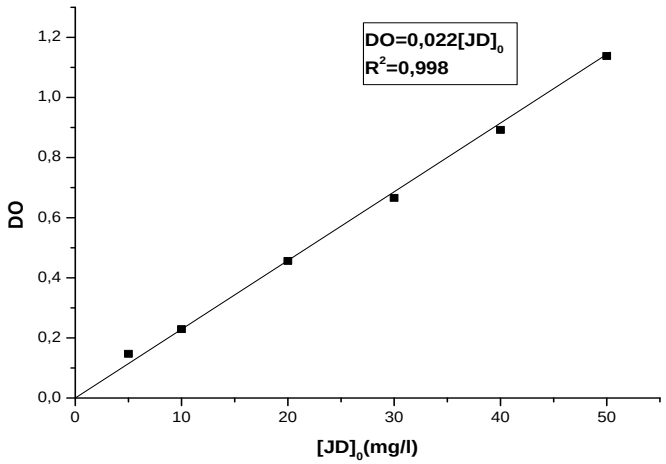


Figure. IV.1. Courbe d'étalonnage de JD 106 (pH 2, T=25°C, λ_{max}=396 nm).

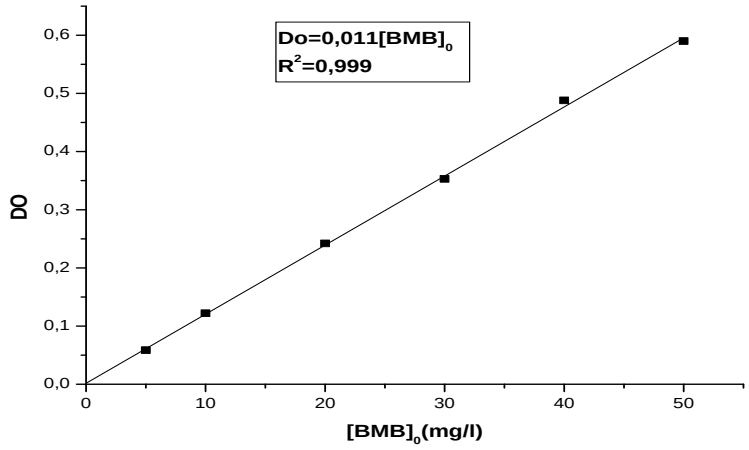


Figure. IV.2. Courbe d'étalonnage de BD 77 (pH 2, T=25°C, λ_{max}=628 nm).

IV.3. pH optimal

Le pH du milieu réactionnel dans le procédé Fenton est un paramètre important pour l'efficacité du procédé. Il affecte directement le mécanisme d'oxydation de la molécule organique. Cet effet se traduit par la génération des radicaux hydroxyle et par le contrôle des ions ferreux, ce qui influe fortement l'efficacité de l'oxydation des molécules organiques [32]. La figure IV.3, illustre la variation du rendement de décoloration pour les valeurs de pH : 2 et 3des deux colorants.

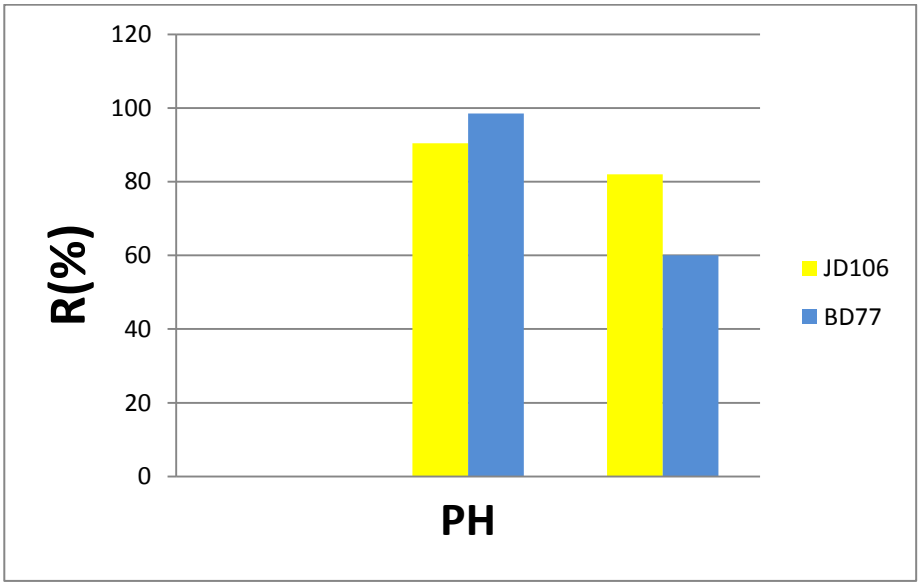


Figure. IV.3. Effet de pH sur le rendement de décoloration pour les deux colorants.

Il est clair de cette figure, qu'un maximum de décoloration est atteint à acide égale à 2 : RD égalent : 90.38 et 98.47 % pour le JD 106 et BD 77 respectivement. Tandis qu'à pH 3, il y a une réduction de 82 et de 60 % de RD de JD 106 et de BD 77 respectivement.

La quantité des radicaux hydroxyle ($^{\bullet}OH$) produite selon la réaction IV.2 est importante au pH optimal à cause de la forte régénération des molécules de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, l'équilibre de solubilité est contrôlé par les ions ferreux et l'hydroxyde ferrique [19].

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow {}^{\bullet}OH + Fe^{3+} + OH^- \qquad (IV.2)$$

Plusieurs études rapportent que le pH influe d'une manière dramatique dans la transformation des colorants synthétiques en solution aqueuse, et la valeur optimale est comprise dans l'intervalle 2 à 4 [32,33].

IV.4. Caractérisation produits de transformation

IV.4.1. Détermination des rendements de décoloration

Après chaque traitement réalisé aux conditions expérimentales précisées dans le chapitre III : Fenton, Enzymatique et couplage enzyme-Fenton, le surnageant récupéré de chaque colorant est analysé par spectrophotomètre à la longueur d'onde maximale du colorant.

Les RD des colorants : JD 106 et BD 77 sont donc calculés en utilisant l'expression III.4. Les valeurs de RD sont données sur le tableau IV.1

Tableau. IV.1. RD des colorants étudiés après chaque traitement.

Procédé de traitement / **Colorant**	**Fenton**	**Enzyme**	**Couplage : Enzyme-Fenton**
Le rendement de JD106	97.2%	88.88 %	66.52 %
Le rendement de BD 77	98.25%	87.73%	95.1 %

✓ **Pour le JD 106 :** nous constatons que le traitement Fenton donne un RD de plus de 97 %, ce qui prouve que la molécule de JD 106 s'oxyde par les radicaux hydroxyles générés dans le milieu réactionnel. Cependant, la peroxydase a agit aussi sur la molécule du colorant en conduisant en une transformation de la liaison azo.

En ce qui concerne le traitement par le couplage des deux procédés, n'a donné qu'un RD de 66.1 % seulement.

- ✓ **Pour le BD 77 :** les trois traitements conduisent en une décoloration du même ordre de rendement, mais le traitement Fenton paraît le plus intéressant du point de vue décoloration.

IV.4.2. Analyse des surnageant par spectrophotomètre UV-vis

A la lumière des résultats obtenus en terme de RD, les solutions de colorants (JD 106 et BD 77) traitées par les différents procédés de traitement aux conditions expérimentales citées dans le chapitre III, ont été analysées par spectrophotométrie UV-visible en balayant la longueur d'onde de 200 à 500 nm pour le JD 106 et de 200 nm à 800 nm pour le BD 77. Cette analyse des solutions de colorants et des surnageants a donné des résultats présentés dans les figures IV.4à IV.9.

1. **Traitement par la C-peroxydase**

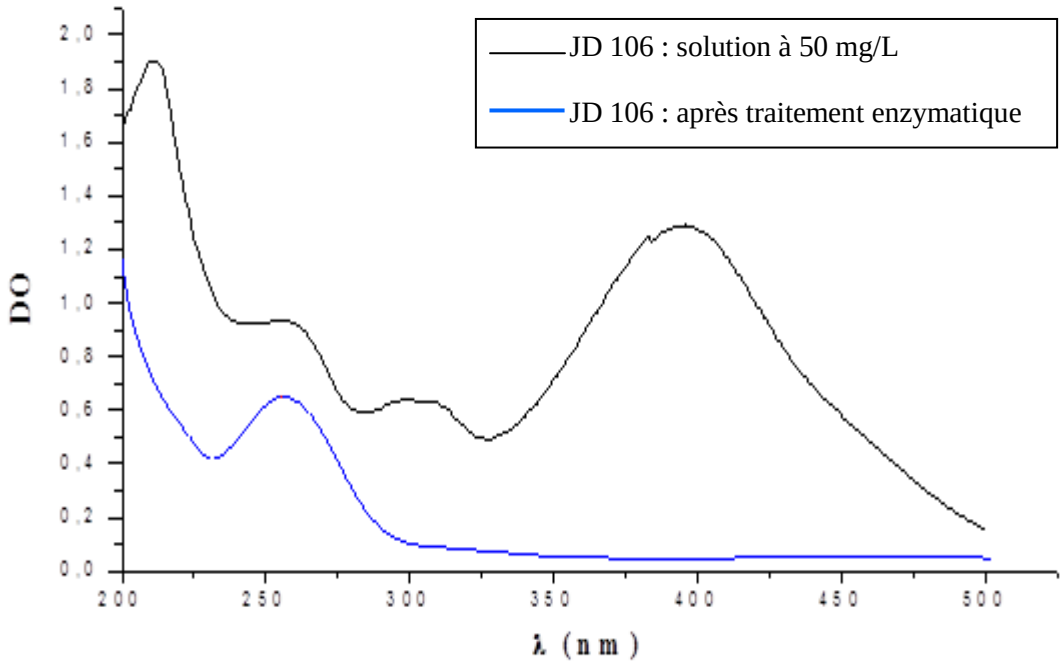


Figure. IV.4. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de JD 106 et du surnageant après traitement enzymatique sous conditions expérimentales déterminées.

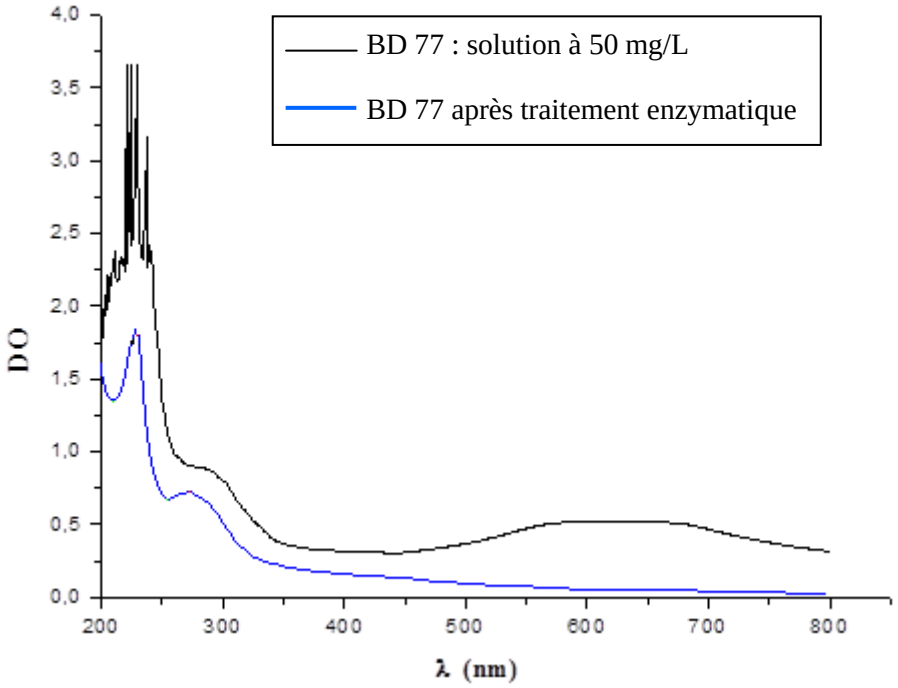


Figure. IV.5. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de BD 77 et du surnageant après traitement enzymatique sous conditions expérimentales déterminées.

A propos des spectres établis, l'analyse permet de comparer qualitativement l'efficacité du procédé enzymatique avec peroxydase.

✓ **Pour le traitement du colorant JD106**

Le spectre de la solution avant traitement présente quatre bandes d'absorption caractéristiques : trois dans la région de l'UV (à λ = 212, 256 et 298 nm) et l'autre dans le visible (à λ = 396 nm). Celles de la région de l'UV, sont caractéristiques des cycles aromatiques, tandis que celle de la région du visible est caractéristique du groupement chromophore caractéristique des colorants azoïques ($-\overline{N} = \overline{N} -$) [34]. Il est clair que ce dernier pic a disparu après le traitement enzymatique. Cela montre, que le groupement chromophore du colorant est transformé par la C-peroxydase.

Dans la zone UV, il y a aussi disparitions des bandes d'absorption avec apparition d'un nouveau pic à 262 nm dans le spectre du surnageant. Cela est probablement dû à la formation des produits intermédiaires de transformation des molécules azoïques par action de la peroxydase telles que des molécules aromatiques comportant la fonction stilbène.

[35, 36].

✓ **Pour le traitement du colorant BD 77**

Le spectre de la solution initiale de BD 77 présente une large bande d'absorption dans la région du visible avec un maximum à 628 nm, qui correspond à l'absorption du groupement chromophore : =C=0 et –C=C- caractéristiques des colorants anthraquinoniques. La seconde bande d'absorption entre 200 et 250 nm est intense, elle correspond aux absorptions des cycles aromatiques du BD 77.

Sur le spectre du surnageant, une réduction remarquable dans la bande d'absorption de la zone du visible. Cependant, les bandes d'absorption dans la région UV (aux longueurs d'ondes de 225 et 264 nm) correspondent aux composés aromatiques existant dans le mélange final. Certaines études rapportent que l'oxydation des colorants anthraquinoniques par la peroxydase, produisent des composés aromatiques mononucléaires comportant dans certains cas des fonctions alcools et/ou acides [37].

2. Traitement par la méthode Fenton

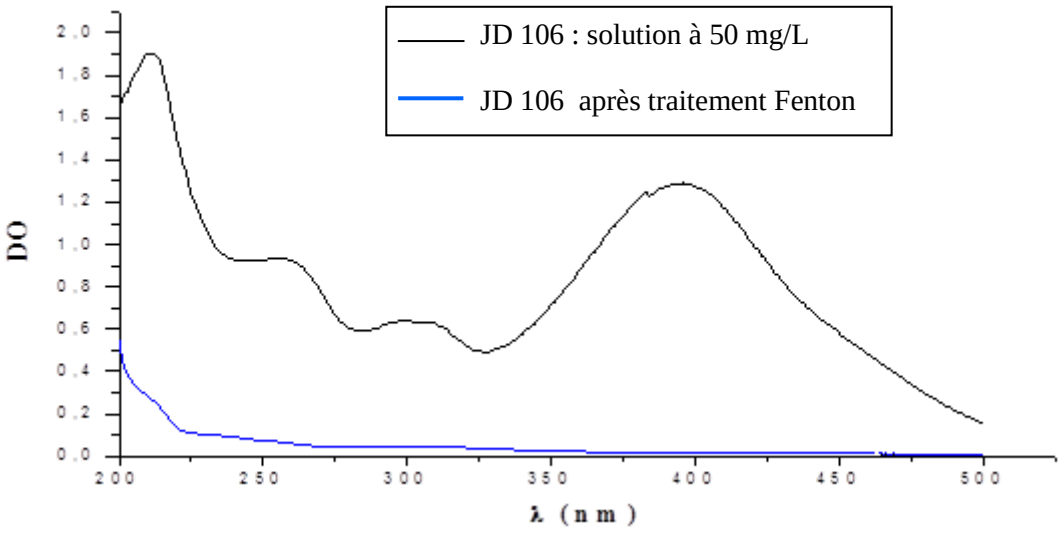


Figure. IV.6. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de JD 106 et du surnageant après traitement Fenton sous conditions expérimentales déterminées.

✓ **Pour le traitement du colorant JD106**

A partir du spectre de la figure IV.6, il est clair que la bande d'absorption dans la région du visible a disparu ainsi qu'il n'y a pas d'absorption dans la région de l'UV.

De ce fait, les radicaux hydroxyle, ont agi d'une manière efficace sur la molécule de JD 106. Ce résultat est similaire à celui obtenu par El-Desoky et al. [38] qui ont travaillé sur la dégradation du ponceau S (colorant azoïque) par électro-Fenton.

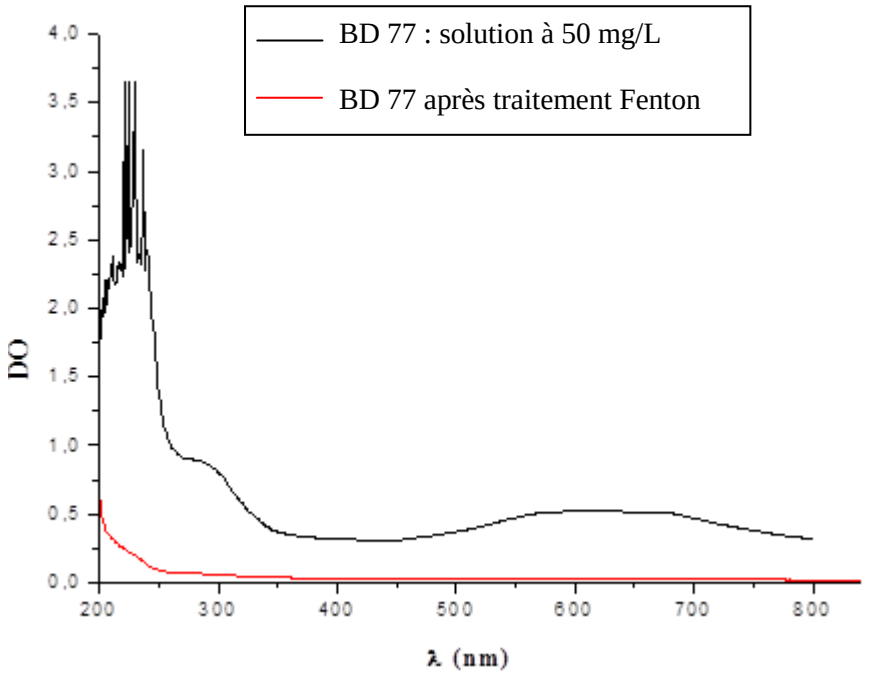


Figure. IV.7. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de BD 77 et du surnageant après traitement Fenton sous conditions expérimentales déterminées.

✓ **Pour le traitement du colorant BD 77**

De la figure IV.7, aucune absorption n'apparait dans tout l'intervalle de balayage du visible à l'UV. La transformation du groupement chromophore et des cycles aromatiques ait lieu par le procédé Fenton

3. Traitement par couplage des procédés Enzyme-Fenton

✓ **Pour le traitement du colorant JD106**

D'après la figure IV.8, le spectre du surnageant montre bien que le groupement azoïque a été transformé mais avec un rendement de décoloration inférieur que celui obtenu par les traitements individuels (de l'ordre de 66 %). Ainsi, deux bandes d'absorption correspondent aux longueurs d'onde : 225 et 250 nm apparaissent. Cela peut être probablement aux absorptions des composés aromatiques formés.

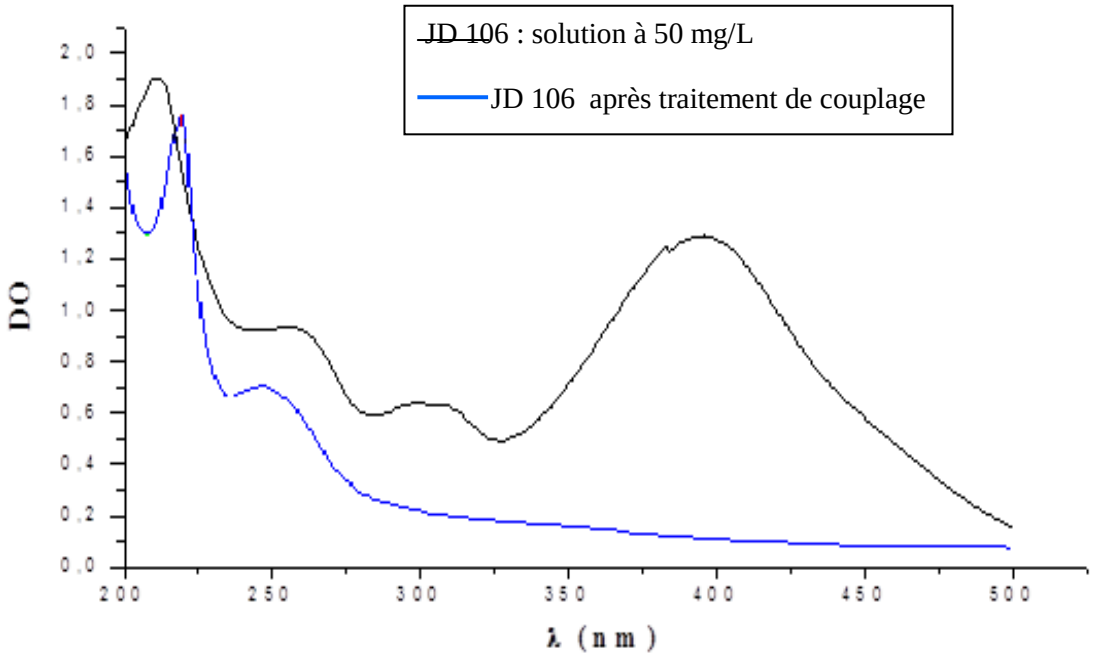


Figure. IV.8. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de JD 106 et du surnageant après traitement de couplage sous conditions expérimentales déterminées.

- ✓ **Pour le traitement du colorant BD 77**

Dans ce cas, le spectre du surnageant de la figure IV.9, est similaire à celui obtenu pour le traitement de BD 77 avec la peroxydase (les bandes absorbant dans l'UV), c'est-à-dire que les produits transformés par ce procédé sont les mêmes que ceux produits par la peroxydase appliquée individuellement et que ces produits ne peuvent pas peut être transformés par action des radicaux hydroxyles existant dans le milieu réactionnel.

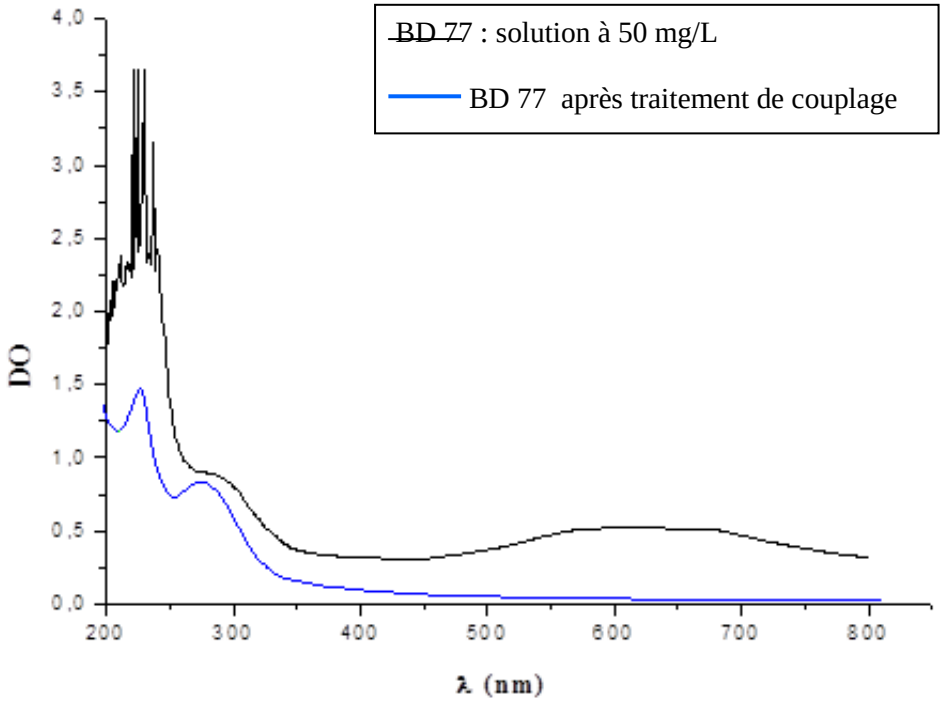


Figure. IV.9. Spectres UV-vis de la solution initiale (50 mg/L) de BD 77 et du surnageant après traitement de couplage sous conditions expérimentales déterminées.

IV.4.3. Analyse des colorants et précipités par spectroscopie IR

La majorité des réactions catalysées par la peroxydase d'origine végétale conduisent à la formation des radicaux libres suivie de leur polymérisation [39]. Ainsi, celles catalysées par les radicaux hydroxyle, sont basées sur la production des radicaux libres [32].

A la fin de chaque traitement des colorants, des précipités générés par des composés aromatiques ont été récupéré puis analysés par IR. Les spectres correspondant sont illustrés sur les figures IV.10à IV.17.

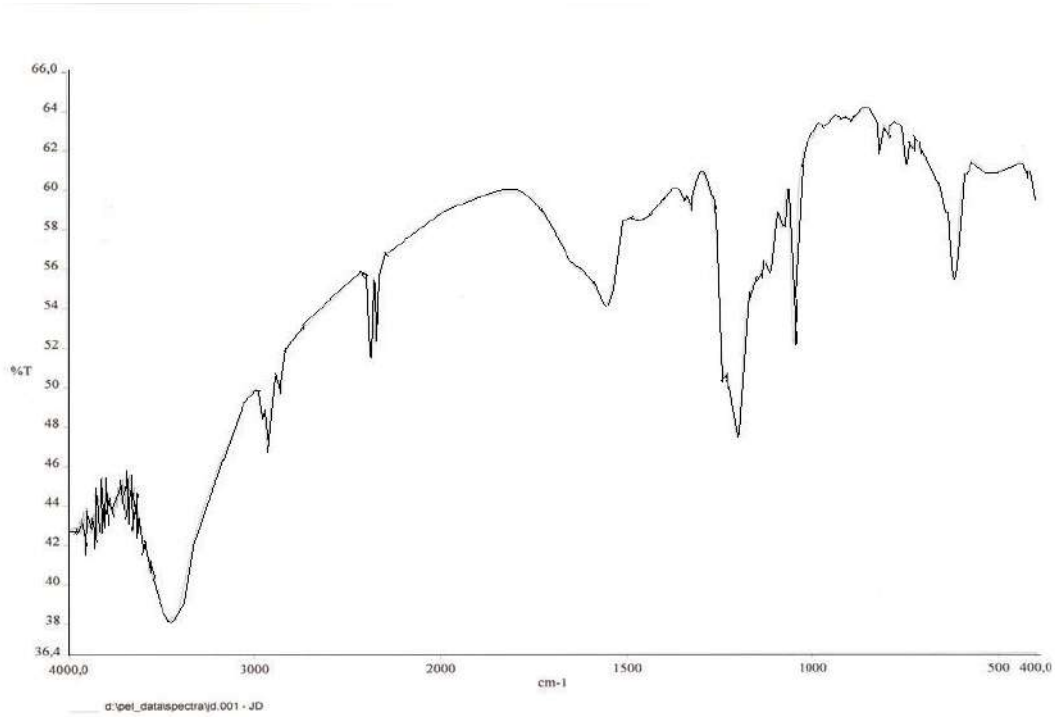


Figure. IV.10. Spectre IR de JD 106

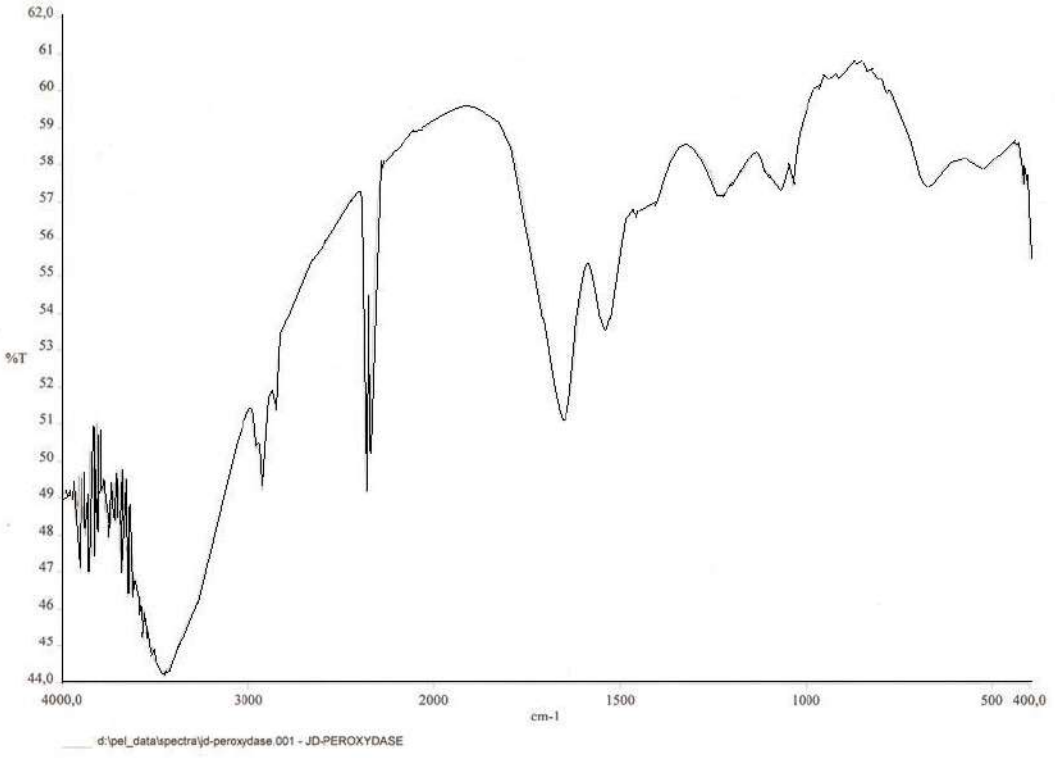


Figure. IV.11. Spectre IR de précipité de JD 106 récupéré du traitement enzymatique

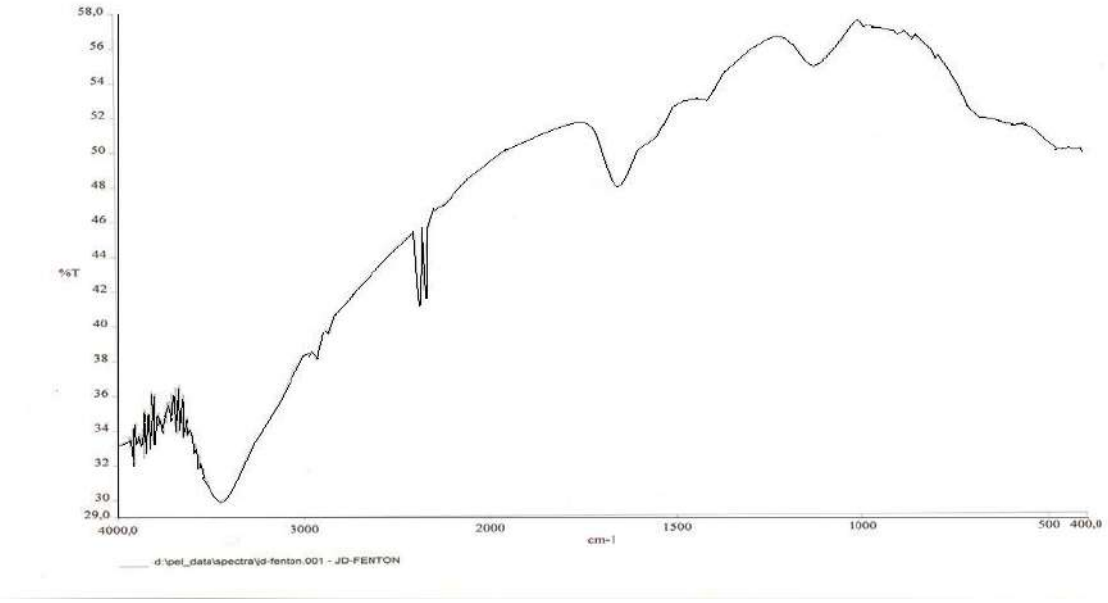


Figure. IV.12. Spectre IR de précipité de JD 106 récupéré du traitement Fenton

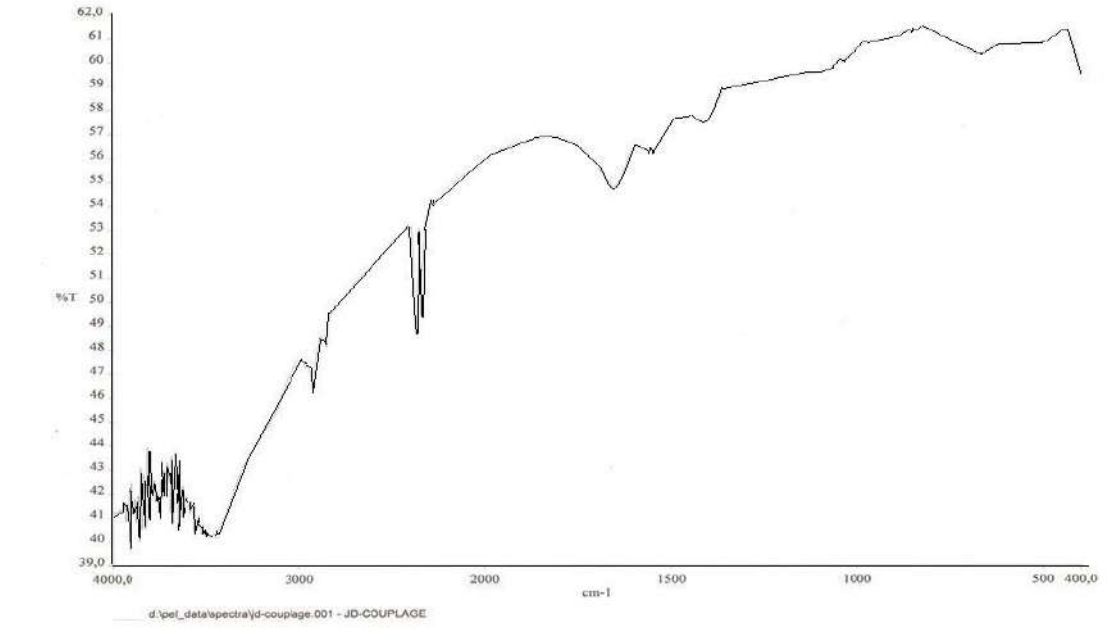


Figure. IV.13. Spectre IR de précipité de JD 106 récupéré du traitement de couplage

1Cas du colorant JD 106

✓ Pour le colorant JD 106

- Les spectres des précipités récupérés à partir des traitements Fenton et couplage, contiennent moins de pics que dans le cas du colorant et le précipité de peroxydase .

Le pic correspondant à 1045cm^{-1} est celui des vibrations de déformation des C-H des cycles aromatiques. La présence des vibrations aux nombres d'onde de 1199 et 1110 cm^{-1} concernent l'élongation de C-N [40].

Le pic à 1589 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de déformation -N=N- conjuguée avec la liaison -C=C- du cycle aromatique et l'absorption à 2923 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de C-H. Ainsi, l'élongation à 1326.9 cm^{-1} correspond à la liaison S=O du groupement sulfonique et celle de –C-S se situe à 617 cm^{-1}. Toutes ces absorptions confirment la structure azoïque sulfonique du JD 106 [40]

✓ Pour le précipité enzymatique du JD 106

L'apparition et la disparition des bandes d'absorption est remarquable dans le spectre de la figure IV.11.

- Disparition du pic correspondant au groupement -N=N- et apparition d'un pic à 1649 cm^{1} : c'est la déformation –N-H des amides.

✓ Cas du précipité Fenton du JD 106

Nous constatons la disparition de la bande d'absorption de la vibration de la liaison -N=N-. ainsi, la présence de vibration au nombre d'onde de 1190 cm^{-1} est attribuée à l'élongation C-N des amines aromatiques [40].

✓ Pour le précipité du couplage du JD 106

Le pic caractéristique de la liaison azo n'est pas présent dans le spectre, mais un pic à 1647 cm^{-1} correspondant à la déformation de la liaison N-H des aromatiques. Le pic à 1384 cm^{-1} peut être interprété par l'élongation de la liaison N-C des amines aromatiques tertiaires.

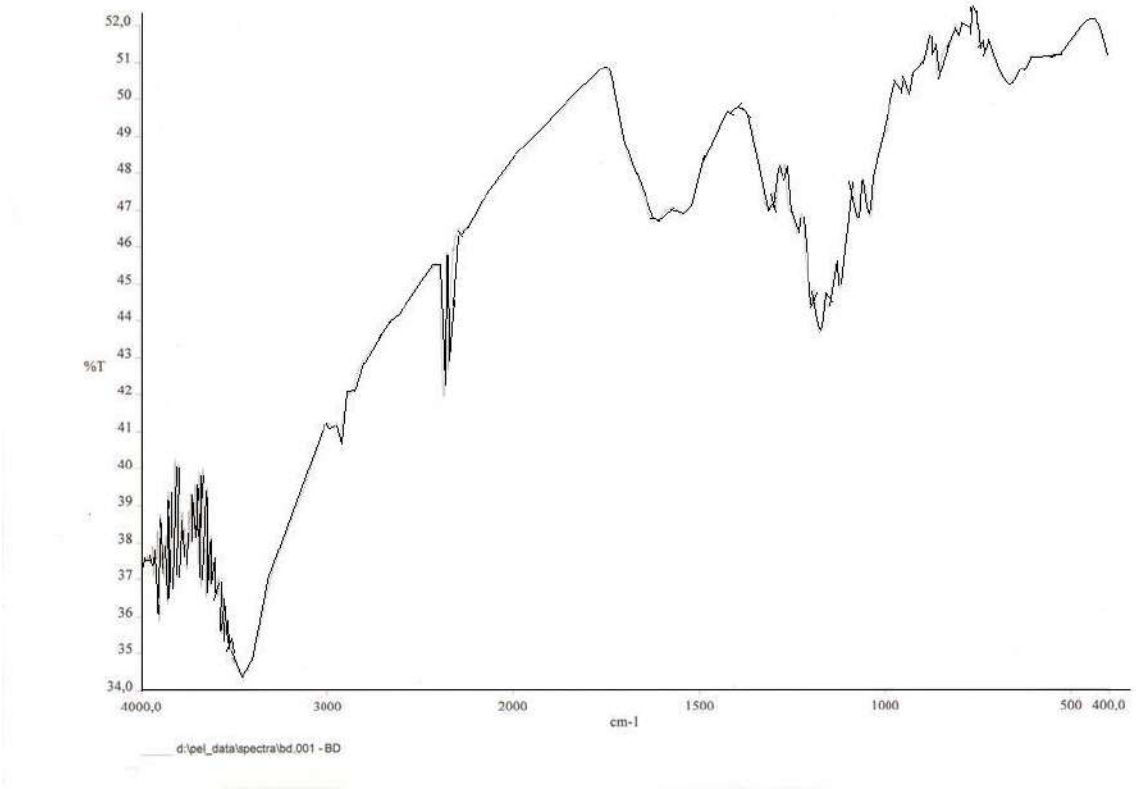


Figure. IV.14. Spectre IR de BD 77

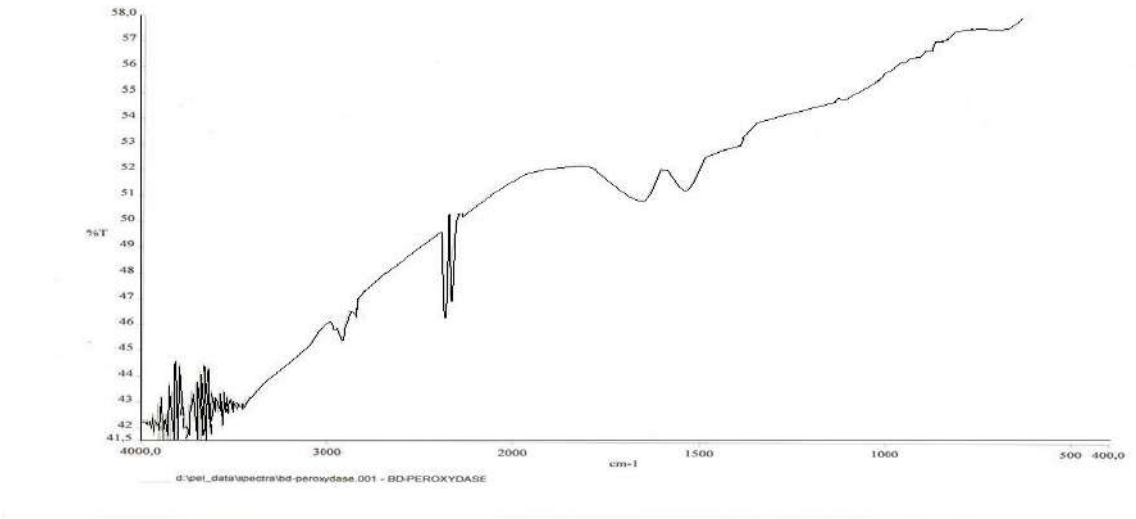


Figure. IV.15. Spectre IR de précipité de BD 77 récupéré du traitement enzymatique

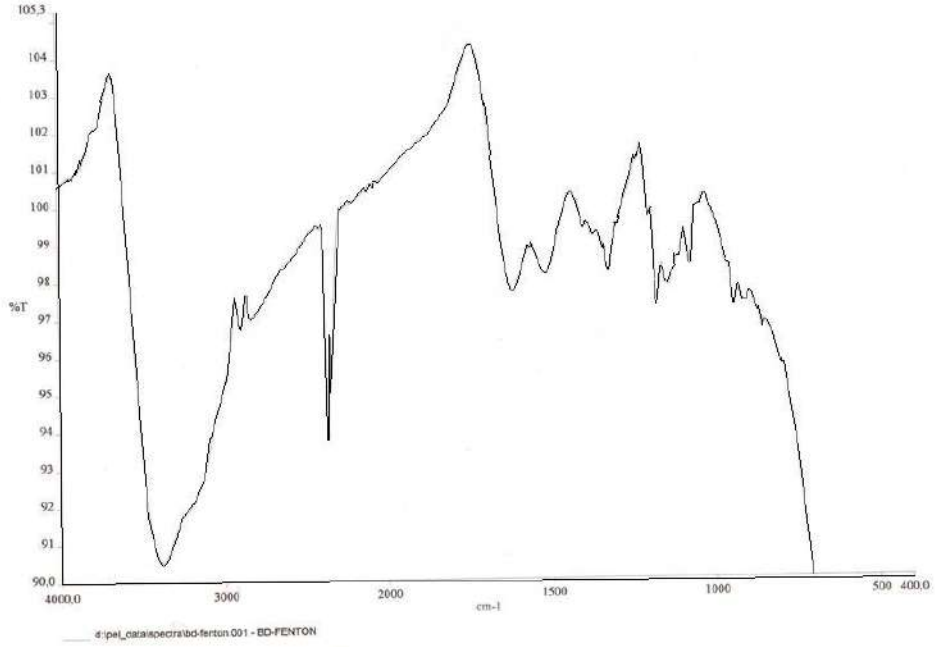


Figure. IV.16. Spectre IR de précipité de BD 77 récupéré du traitement Fenton

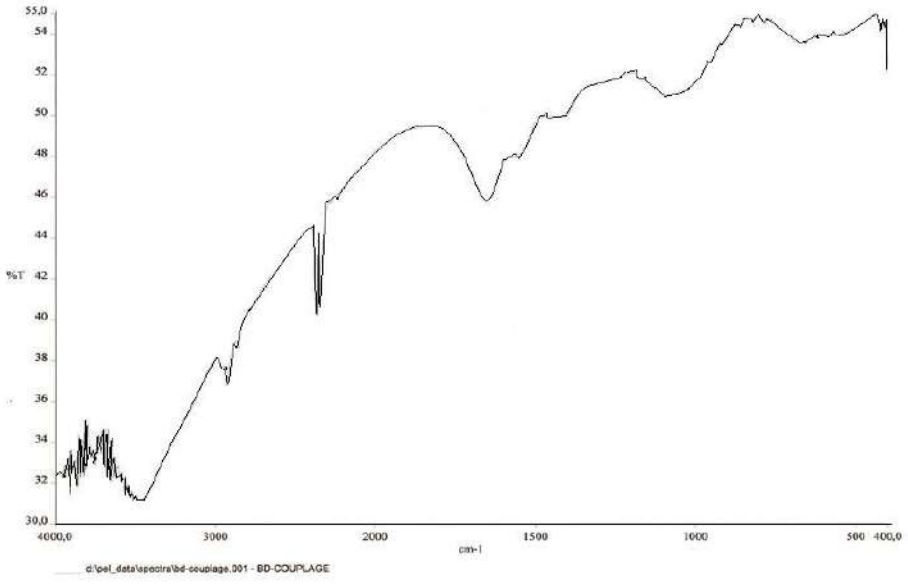


Figure. IV.17. Spectre IR de précipité de BD 77 récupéré du traitement de couplage

2. Cas du colorant BD 77

✓ Pour le colorant BD 77

- Dans la zone 500-1500, un pic à 820 cm^{-1} correspond à la déformation =C-H des aromatiques disubstitués. La présence d'une vibration au nombre d'onde de 1114 cm^{-1}correspond à d'élongations de C-N. Le pic au nombre d'onde à 1380 cm^{-1} est celui de la déformation O-H.
- Dans la zone 1500-3500 cm^{-1}, le pic à 1515 cm^{-1} correspond aux vibrations -C=C- des cycles aromatiques. Tandis que l'absorption caractéristique du quinone C=O se localise à 1698.4 cm^{-1} [40].

✓ Pour le précipité enzymatique du BD77

Il y a apparition de la vibration C=O vers 1658 cm^{-1}, caractéristique des C=O des acides carboxyliques aryliques. Le pic à 1527 cm^{-1} correspond à la vibration C=C des cycles aromatiques [40]. La peroxydase a agi sur les groupements chromophores des colorants azoïque et anthraquinonique, cela a été traduit par la disparition des pics de vibrations caractéristiques des colorants.

✓ Cas du précipité Fenton du BD 77

Les principales absorptions se localisent aux : C=C cycles aromatiques : 1616, 1515 cm^{-1}.

✓ Cas du précipité couplage du BD 77

Le spectre de couplage enzymatique Fenton (figure IV.17) est moins chargé que ceux obtenus après traitement individuel. Le pic important dans ce spectre est celui qui a apparait à la fréquence 1620 cm^{-1} correspondant à la vibration du groupement carbonyle des acides aromatiques.

IV.4.4. Test de solubilité des précipités obtenus

Les résultats du test de solubilité des colorants et leurs précipités dans l'eau distillée et dans le méthanol, sont résumés sur les tableaux IV.3 et IV.4 respectivement.

Tableau. IV.2. Solubilités des colorants et leurs précipités dans l'eau distillée.

	Colorant	**Précipité de Fenton**	**Précipité de peroxydase**	**Précipité de couplage**
JD 106	Soluble	Insoluble	insoluble	insoluble
BD 77	Soluble	Insoluble	insoluble	insoluble

Tableau. IV.3. Solubilités des colorants et leurs précipités dans le méthanol

	Colorant	**Précipité de Fenton**	**Précipité de peroxydase**	**Précipité de couplage**
JD 106	Très peu soluble	insoluble	insoluble	insoluble
BD 77	Très peu soluble	insoluble	insoluble	insoluble

Le test de solubilité a montré que le JD 106 est soluble et très peu soluble et leurs précipités sont insolubles dans l'eau distillée et le méthanol respectivement. Le BD 77 est peu soluble et très peu soluble et leurs précipités sont insolubles dans l'eau distillée et le méthanol respectivement et cela implique un changement dans la composition chimique des colorants et leurs précipités par disparition et apparition des nouvelles molécules.

IV.4.5. Résultats de DCO

Les valeurs des DCO des solutions des colorants à 50 mg/L et leurs surnageants récupérés après traitement enzymatique et Fenton individuels et simultané sont données sur le tableau IV.5.

Tableau IV.4. Valeurs de DCO de JD 106 et de BD 77 et leurs surnageants des différents traitements.

Colorant	**JD 106**				**BD 77**			
	colorant	Fenton	Enzyme	couplage	colorant	Fenton	Enzyme	couplage
DCO (mg/L)	14.18	2.83	8.66	9.72	11.34	1.39	11.06	10.95

Dans notre étude, avant le traitement on remarque que les 2 colorants sont riches en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau.

Les analyses de DCO après le traitement montrent que le procédé Fenton est plus efficace pour les 2 colorants et que la quantité en matière organique est diminue au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale.

IV.4.6. Analyse microbiologique des surnageant

Après une durée d'incubation de 24 h, le test microbiologique des différents surnageant et colorants étudiés a donné les résultats montrés dans les photos IV.1 et IV.2



Photo. IV.1. Développement de Candida

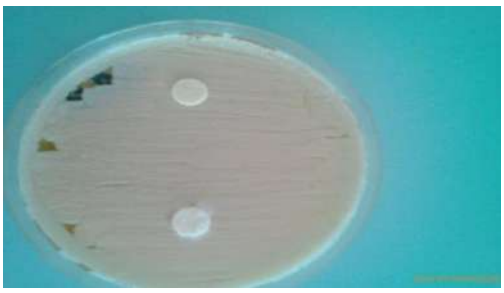


Photo. IV.2. Développement d'Escherichia coli

D'après les résultats observés on remarque le développement de la souche bactérienne dans les boites de pétris donc aucun effet anti bactérienne sur les disques après l'incubation l'étuve pendant 24 heures n'est observé.

Donc le test microbiologique des solutions des deux colorants et leurs surnageants ne présentent aucun effet antimicrobien contre l'Escherichia Coli et la Candida Albicons

IV.4.7. Test de toxicité des surnageant

Afin de garantir l'efficacité du procédé de traitement du point de vue environnemental, il nous apparait nécessaire de tester la toxicité des colorants et leurs produits de transformation dans les surnageants, et cela afin de caractériser l'effet de toxicité sur les organismes supérieurs tel que les souris.

Après 48 heures les souris restent en résistance et aucun effet n'a observé. Donc les colorants et leur surnageant n'ont pas toxiques à la dose de 50 mg/L.

La photo IV.3, représente le résultat du test de toxicité sur les souris.



Photo. IV.3. le résultat du test de toxicité sur les souris

IV.4.8. Test de phytotoxicité

Durant la première semaine, aucun changement n'a été observé sur les essais pour les solutions et leurs surnageants.

A partir de la deuxième semaine, les grains ont commencé a germer. Pour ceux arrosés par les solutions de colorant, le nombre de grains qui ont germés était de trois grains pour le colorant JD 106 et quatre pour le colorant bleu dispersé 77 bien que le nombre de grains arrosés par les surnageants issus après traitement le nombre germés était de six pour le colorant JD106 et huit pour le colorant BD 77 et cinq 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 pour les deux Colorants JD 106 et BD 77.

Le tableau IV.4. Illustre les différents résultats des paramètres de phytotoxicité.

Tableau IV.5. Pourcentages et indices de germination et longueurs relatives des tiges pour les colorants et leurs surnageants.

	JD	**JD fenton**	**JD peroxydase**	**JD couplage**	**BD**	**BD fenton**	**BD peroxydase**	**BD couplage**
PG(%)	38.46	76.92	53.85	61.53	38.46	84.61	53.84	69.23
LRR(%)	45.45	68.18	54.54	54.54	40.9	95.45	63.63	77.27
IG	17.48	52.44	29.36	33.55	15.73	80.76	34.25	53.49

A partir de tableau IV.3 il en résulte que :

Pour le JD :

- La solution JD, surnageant de JD peroxydase et JD couplage ont un IG < 50 alors ces solutions sont hautement phytotoxiques.
- Le surnageant de JD fenton a IG>50 alors il est moyennement phytotoxique.

Pour le BD :

- La solution BD et son surnageant par peroxydase ont un IG<50, alors ces solutions sont hautement phytotoxiques.
- Le surnageant BD par couplage a un 50 <IG<80, donc cette solution est moyennement phytotoxique.
- Le surnageant de BD par fenton a un IG >80, alors ce surnageant est non phytotoxique.

Les différents résultats du test de phytotoxicité sont illustrés sur la figure IV.18.

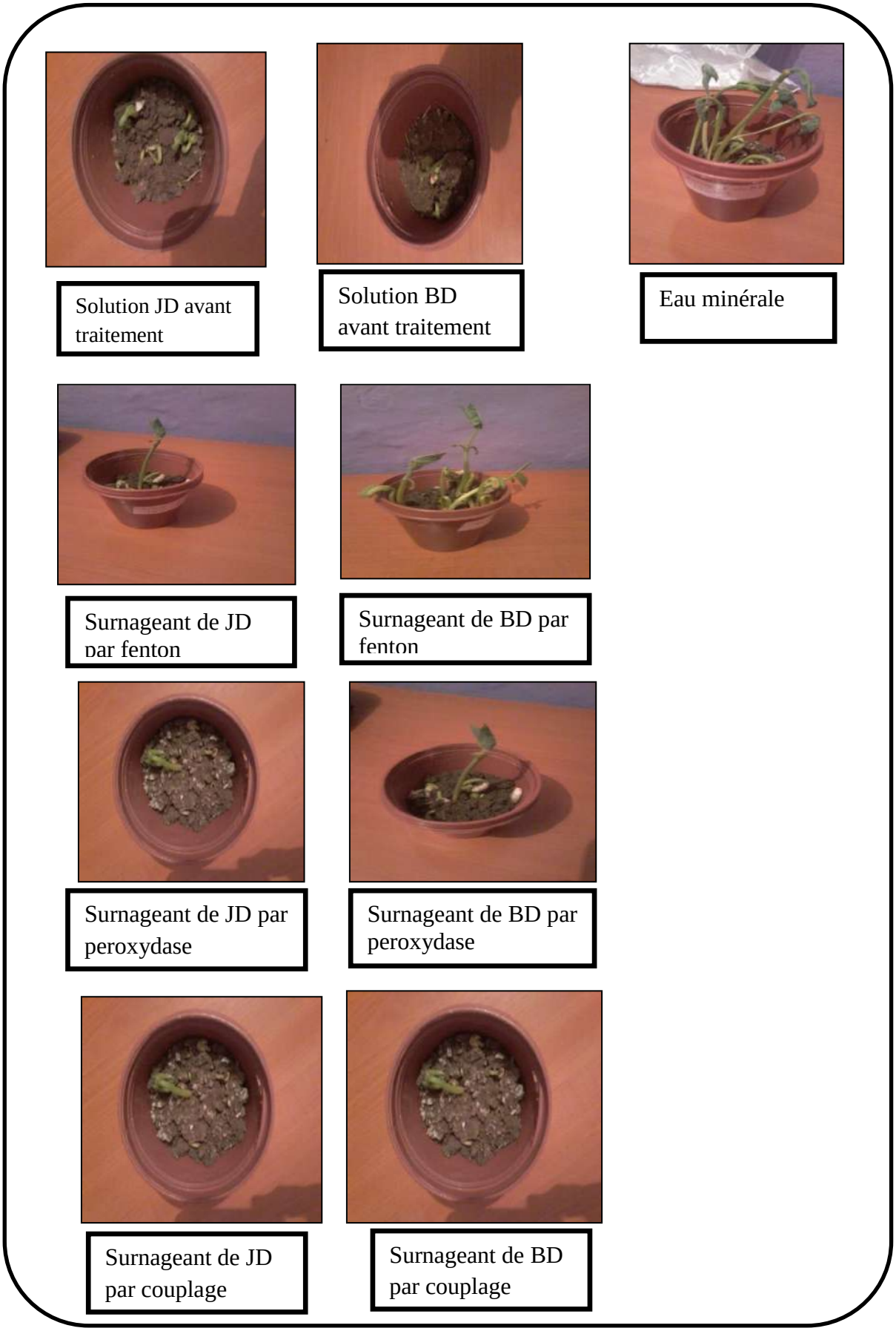


Figure. IV.18: Photos du test phytotocixité des solutions de BD77 et JD106 de (50mg/L) et leurs surnageants sur les grains d'haricot.

IV.5.Conclusion

Les résultats obtenus montrent que élimination des deux colorants textiles par procédés fenton est plus efficace par apport les procédés enzymatique et couplage, et l'élimination du colorant BD 77 par le procédé Fenton a donnée un rendement supérieur à celui de colorant JD 106.

L'étude spectrale par spectrophotomètre UV-visible et par IR a été effectuée d'une part sur les colorants et d'autre part sur leurs surnageant et précipités après le traitement par trois procédés. La première montre un clivage des groupements chromophores ; azoïques du JD106 et anthraquinoniques du BD77 et pour la deuxième on remarque la disparition de ces groupements dans les précipités ce qui est 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.

Conclusion générale

Dans la présente étude intitulée "Caractérisation des produits de dégradation des colorants par procédé de traitement enzymatique et chimique", notre objectif été consisté d'une part, d'appliquer trois méthodes : enzymatique, chimique et combinaison des deux pour le traitement des solutions synthétiques de jaune direct 106 et bleu disperse 77 séparément et d'autre part, de caractériser des produits de transformation.

Pour le traitement par la méthode Fenton, des rendements de décoloration de 97.2 et de 98.25 % ont été atteint à pH 2 et ceux de traitement par la peroxydase de courgette sont de 88.88 et 87.73 % pour le JD 106 et le BD 77 respectivement. Ainsi, les rendements obtenus par couplage des méthodes chimique et enzymatique sont de 66.52 et de 95.1 % pour le JD 106 et le BD 77 respectivement.

L'analyse des surnageants récupérés après application des trois traitements par spectrophotomètre UV-vis, a permis de confirmer la transformation des groupements chromophores azoïque et anthraquinonique des deux colorants, ainsi :

- Pour les traitements enzymatique et simultané: les spectres contiennent des bandes d'absorption dans la zone de l'UV des colorants et leurs surnageant, correspondant aux cycles aromatiques ;
- Pour le traitement Fenton : aucune absorption dans la région de l'UV n'apparait.

L'analyse des colorants et leurs précipités par IR : a confirmé la disparition de la bande de vibration des liaisons -N=N- et C=O dans les spectres des précipités.

Le test de solubilité a montré que le JD 106 est soluble et très peu soluble et leurs précipités sont insolubles dans l'eau distillée et le méthanol respectivement. Le BD 77 est peu soluble et très peu soluble et leurs précipités sont insolubles dans l'eau distillée et le méthanol respectivement.

Le test microbiologique des solutions des deux colorants et leurs surnageants ne présentent aucun effet antimicrobien contre l'Escherichia Coli et la Candida Albicans. Ainsi, ils ne présentent aucune toxicité vis-à-vis les souris.

Le test de phytotoxicité sur les grains d'haricot, a montré que les solutions des colorants et leurs surnageants issus des traitements enzymatiques sont hautement phytotoxiques et les

surnageants récupérés du traitement Fenton du JD 106 et couplage du BD 77 sont moyennement phytotoxicques. Cependant, le surnageant issus du traitement Fenton du BD 77 n'est pas phytotoxique.

En perspective, il sera intéressant de compléter l'étude d'une part, par des analyses des surnageant et des précipités par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse, afin d'identifier les produits de transformation, et d'autre part d'appliquer le procédé de couplage sur d'autres molécules de polluant afin de minimiser la dose du fer et d'avoir des surnageants de meilleure qualité.

Références bibliographiques

[1]Z.Carmen,S.Daniela, «Textile organic dyes characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview», organic pollutants ten years after the Stockholm convention-environmental and analytical update, edition dr. tomasz puzyn,2012.

[2]R.L.Singh, P.K.Singh, R.P.Singh, «Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes» a review, international biodeterioration and biodegradation, 2015**.**

[3] J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques», édition shrwltee, Montréal, Toronto, université de Delaware, 1975.

[4]K.Mehdjoubi,M.Belmimouni,«Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités», mémoire de fin d'études DEUA chimie, Université de Tlemcen, 2010.

[5].B. Asma, «Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle», mémoire de master, université Abou bakr Balkaid**,** Tlemcen, 2012.

[6] M. Flandrin-bletty, «Technologie et chimie des textiles», 2ème Editions CEPADUES, Toulouse, 1991.

[7]R.L.M.Alleur, «colour chemistry», Thomas Nelson auds Ltd, 1971.

[8]N.Tandjaoui, «Contribution à l'étude de l'élimination descolorants textiles par voie enzymatique», mémoire de master, université Dr. Yahia Fares Médéa, 2010/2011.

[9] A. Ahmedi, «Transformation enzymatique des colorants azoïques par la peroxydase libre et immobilisée», mémoire de magister, université Dr. Yahia Fares Médéa, 2010.

[10] J. Belegald, « Les colorants industriels », encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à Paris ,1987.

[11] J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M .Josefowicz, « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes», éditions Flammarion sciences, Paris, 1974.

[12]D. Chebli, « Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique», Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif, 2012.

[13]E. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la

minéralisation des colorants synthétiques», thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.

[14] E. Torres, B.Ismael, B.Sylvie, « Potential use of oxidative enzymes for the detoxification of organic pollutants », applied catalysis b: environmental 46, 2003.

[15]N. Oubara, «Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique», université Mouloud Mammeri TiziOuzou, 2011.

[16]P. Servais, « La matière organique dans les milieux naturels », presse de l'école nationale des ponts et chausses, octobre 1999.

[17]A. Benaissa, «Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif», thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, 2010 /2011.

[18] S. Hammami, «Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels», thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2008.

[19] S. Guettari, K. Benkhatou « Elimination d'un mélange de colorants par les procédés d'oxydation avancée», mémoire de master, Université d'Oran Mohamed Boudiaf .

[20] H. Daoudi, F.baizid, « Etude de décoloration des colorants : jaune direct et bleu disperse par procédés enzymatique et chimique», mémoire de master, Université Dr. Yahia Fares de Médéa, 2013.

[21] N.Moussa, F.Bachouche, «Elimination des colorants textiles par procédés: enzymatique et fenton », mémoire de master, Université Dr. Yahia Fares de Médéa, 2013.

[22]N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté », thèse de doctorat, université Ibn Zohr de Agadir, 2008.

[23]E.G.Zawlotski, «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.

[24]United States Pharmacopeia 30, Edition May 2007.

[25] Pharmacopée Européenne 4^{éme} édition : édition 2001.

[26]F.Ghaemmaghami, I. Alemzadeh, S.Motamed, «Seed coat peroxidase: extraction and biocatalytic properties determination», Iranian journal of chemical engineering, 2010.

[27]Norme international ISO 6060:1980(F).

[28] A. Gottlieb, C. Shaw, A. Smith, A. Wheatley, S. Forsythe, «The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation», Journal of Biotechnology, 101,2003.

[29] P.R. Warman, « Evaluation of seed germination and growth tests for assessing compost maturity», Compost Science and Utilization, 1999.

[30] AFNOR X31-201, «Qualité des sols: essai d'inhibition de germination de semences par une substance», 1982.

[31] ISO 11269-2, « Qualité du sol – Détermination des effets des polluants sur la flore du sol partie 2: effets des substances chimiques sur l'émergence et la croissance des végétaux supérieurs», 1995.

[32] P. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh,« Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review», environnmental science and pollution research 20, 2013.

[33] M. Neamtu, A.Yedile, I. Siminiceanu, A Kettrup ,«Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes», Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 161, 2003.

[34]R.M. Silverstein, G.C. Basdler, T.C. Morrill, «Spectrophotometric identification of organic compounds», 5th edition Wiley, New York 1991.

[35]R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, «Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review», Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2011.

[36]W. Hailei, L. Ping, P. Min, Z. Zhijun, Y. Guangli, L. Guosheng, Y. Jianming,«Rapid decolourization of azo dyes by a new isolated higher manganese peroxidase producer: Phanerochaete sp. HSD», biochemical engineering Journal, 2009.

[37] S. Andleeb, N. Atiq, A. Parmar, G.D. Robson, S. Ahmed, «An HPLC method development for the assessment of degradation products of anthraquinone dye»,environmental monitoring and assessment,2011.

[38] H. S. El-Desoky, M. M. Ghoneim, N. M. Zidan ,«Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation»,desalination,2010.

[39] M. Matto, Q. Husain, «Decolorization of direct dyes by salt fractionated turnip proteins enhanced in the presence of hydrogen peroxide and redox mediators», Chemosphere, 2007.

[40] J. Coates, «Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach», in Encyclopaedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.

Annexe 1

Tableau.1. Principales classes tinctoriales et leurs applications [12]

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
Acide	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques	Jaune Réactif 125
mordant	- laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	Colorant C.I.mordant bleu 9
métallifères	- fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)	Le gris Irgalane BL
Directs	- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose	jaune solophenylet rouge direct 23.
Basiques (cationiques)	Fibres : acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire	Jaune basique 28.
au Soufre	coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie	structure chimique exacte n'est pas toujours connue	
de Cuve et leurs Leuco-esters	teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques	indigoïdes et anthraquinoniques	Indigo
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	- Azoïques 50% -Anthraquinoniques (25%), méthine, nitro et naphthoquinone. **Caractéristiques :** l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible	Bleu térasil BG.
Réactifs		Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile	jaune éverzol GR
Pigments	utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques : des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd , Cr.	Rouge permanent R

Annexe 2

Courbe d'étalonnage de H_2O_2 et cinétique enzymatique d'EEPP



Photo.1 Différents mélanges réactionnels utilisés pour la courbes d'étalonnage de H_2O_2

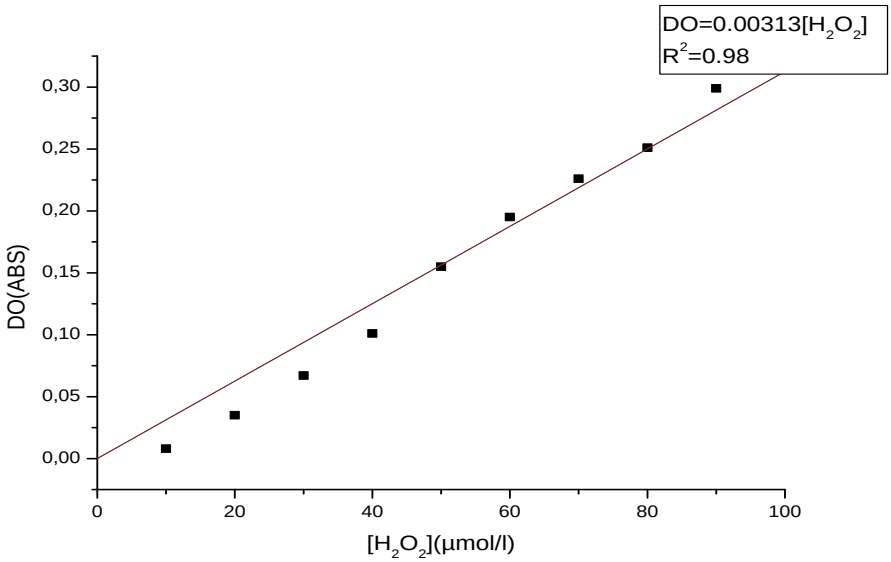


Figure .1 Courbe d'étalonnage de H_2O_2

Annexe 2

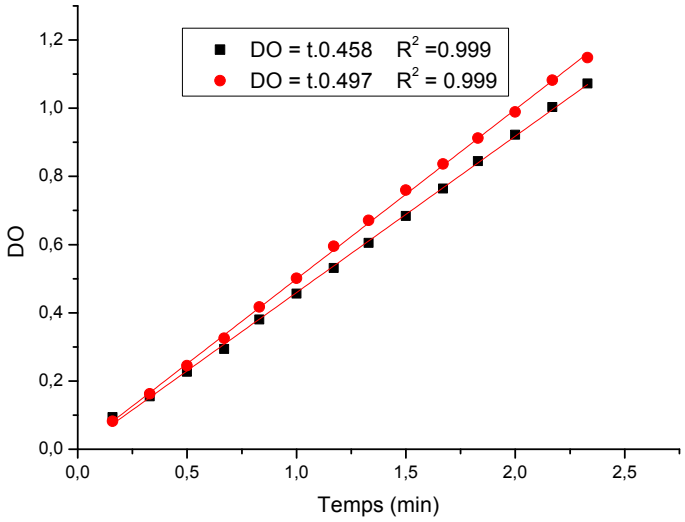


Figure .2 Variation de la DO en fonction du temps pour l'EEPP (pH 7, $T_{ambiante}$, λ = 504 nm).

Annexe 3

Détermination des longueurs maximales des colorants

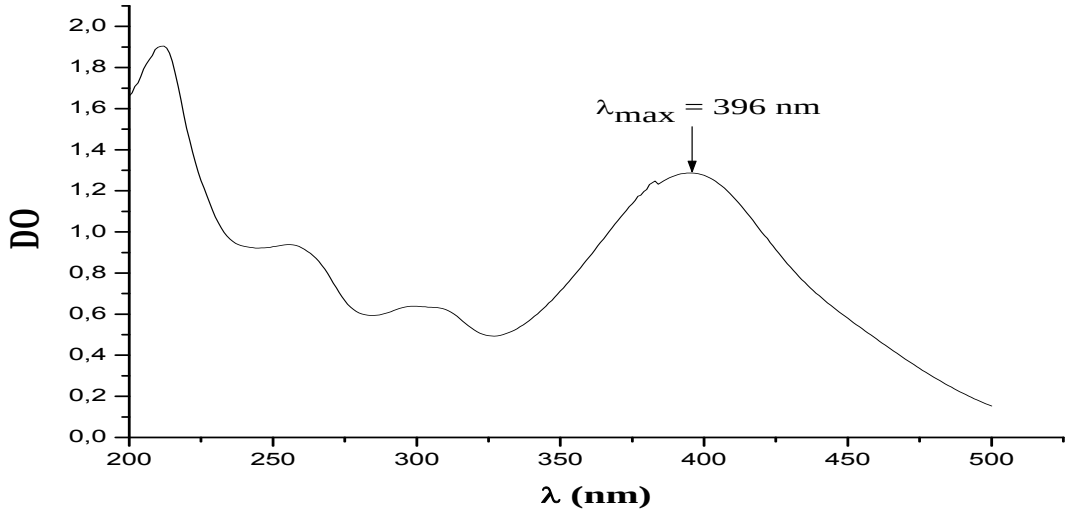


Figure .1 Variation de la DO en fonction de λ pour le JD106.

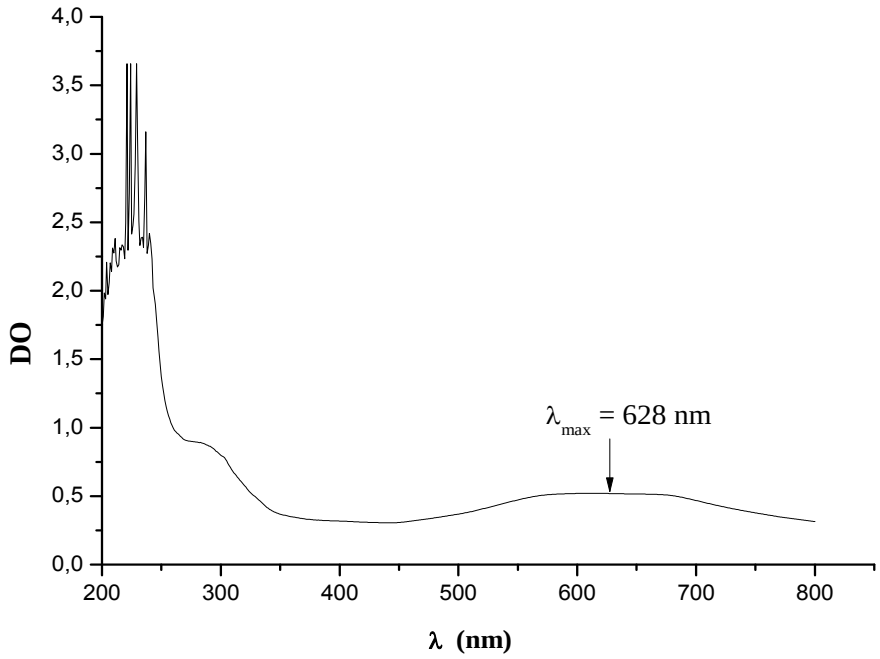


Figure .2 Variation de la DO en fonction de λ pour le BD 77