

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie de l'Environnement

Titre

**Elimination d'un polluant organique (Basic Fuchsin) par
procédé Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)**

Présenté par

Mabrouki Hanane

Devant le jury composé de

Président : Dr. Nedjar Zohir

Encadreur : M^{elle} Boutamine Zineb

Examineur : Dr. Hamdi Ines

Promotion Juin 2017

ملخص

تسمح عمليات ما يسمى بالأكسدة المتقدمة بالتخلص التام من المواد العضوية السامة المتواجدة في المحيط المائي والتي بإمكانها الاضرار بالإنسان والبيئة. تركز هذه الدراسة على معالجة المياه الملوثة بالملونات النسيجية بتطبيق إحدى عمليات الأكسدة المتقدمة، كاشف فنتون. تكمن خصوصية هذه العملية في إنتاج مؤكسد (جذور الهيدروكسيل) عالية التفاعل التي تكون قادرة على أكسدة أي ملوث عضوي أو عضوي معدني حتى المرحلة النهائية من الأكسدة، أي التمعدن (التحول إلى CO_2 و H_2O).

في هذا العمل، درسنا عملية تفكيك ملون الفوشين الأساسي (BF) باستعمال عملية فنتون. حددت التجارب المخبرية العوامل التي تؤثر على حركية الإزالة، مثل (درجة الحموضة، وتراكيز كواشف فنتون H_2O_2 , Fe^{2+} والملون BF) وتفاعلاتها مع إضافة كلوريد الصوديوم NaCl بهدف تحسين التفكك. التجارب في المياه المعدنية ومياه الحنفية تظهر تراجع واضح بين تفكك الملون الحاصل في الماء المقطر.

الكلمات المفتاحية: عمليات الأكسدة المتقدمة؛ كواشف فنتون، انحلال؛ معالجة المياه الملوثة. الاحمر البنفسجي القاعدي.

Résumé

Les procédés dits d'oxydation avancés (POA) permettent la dégradation totale (minéralisation) en milieu aqueux des polluants organiques persistants et/ou toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Cette étude porte sur l'application d'un des POA, il s'agit du réactif Fenton, au traitement des eaux polluées par des colorants textiles. La particularité de ce procédé tient à la génération dans le milieu d'entités oxydantes très réactives, les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) qui sont capables d'oxyder n'importe quel polluant organique ou organométallique jusqu'au stade ultime d'oxydation, c'est-à-dire la minéralisation (transformation en CO_2 et H_2O).

Dans ce travail, nous avons étudié la dégradation du colorant Basic Fuchsin (BF) par procédé Fenton. Les expériences menées au laboratoire ont permis de déterminer les paramètres qui influent sur la cinétique d'élimination tels que (pH, concentrations des réactifs Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) et de colorant BF) et leurs interactions avec l'addition de NaCl, dans le but d'améliorer le rendement de dégradation. La dégradation du BF dans les eaux naturelles montre une réduction du taux d'élimination dans l'eau de robinet et l'eau minérale naturelle par rapport à celle obtenue dans de l'eau distillée du rendement 95,60%.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancés ; Réactifs Fenton ; Dégradation ; Traitement des eaux polluées ; Basic Fuchsin

Abstract

The so-called advanced oxidation processes (AOP) allow the total degradation (mineralization) in aqueous medium of persistent organic pollutants and/or toxic to humans and the environment. This study concerns the application of one of the POAs, the Fenton reagent, to the treatment of water polluted by textile dyes. The peculiarity of this process is due to the generation in the medium of very reactive oxidizing entities, hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) which are capable of oxidizing any organic or organometallic pollutant up to the final stage of oxidation, that is to say the mineralization (transformation into CO_2 and H_2O).

In this work, we have studied the degradation of the Basic Fuchsin dye (BF) by Fenton process. Laboratory experiments determined the parameters that influence elimination kinetics, such as (pH, concentrations of Fenton reagents (Fe^{2+} and H_2O_2) and BF dye) and their interactions with the addition of NaCl, to improve degradation efficiency. The degradation of BF in natural waters shows a reduction in the rate of elimination in tap water and natural mineral water compared to that obtained in distilled water.

Key words:

Advanced oxidation processes; Fenton reagents; Degradation; Treatment of polluted water; Basic Fuchsin.



Remerciements



Remerciements

Je tiens à remercier *ALLAH* le tout puissant de m'avoir donné la foi et de m'avoir permis d'en arriver là.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de mémoire *M^{lle} Boutamine Zineb*. Je la remercie d'avoir encadré ce travail, orienté, aidé et conseillé et aussi pour son encouragement, mon respect et ma gratitude.

Mes remerciements s'adressent aussi au membre de jury qui ont accepté de juger ce travail.

Je voudrais aussi remercier tous les enseignants du département de chimie industrielle qu'ils trouvent ici ma reconnaissance et ma gratitude et l'expression de mon profond respect et mes remerciements les plus sincères.

Sans oublier tous l'équipe de laboratoire de chimie industriel pour leurs aides, leurs sympathies. Je vous remercie vivement.

Enfin, je remercie tous mes ami(e)s que j'aime pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.



Dédicace



Dédicace



Je dédie ce mémoire à toute ma famille

***A** la mémoire de ma chère Mère, qui n'a pas pu voir ce que je suis devenue. Qui a été toujours dans mon esprit et dans mon cœur, je te dédie aujourd'hui ma réussite. Que Dieu, le miséricordieux, t'accueille dans son éternel paradis.*

***A** mon très cher père, qui je remercie beaucoup pour ses encouragements et son soutien.*

***A** ma grande mère*

***A** mes chers frères et sœurs : Chameseddine, Ismaïl, Dhiaa, Sara et son mari, Rafika et son mari et Hassiba et les petites Nada, Hanine, Mayara et le petit Nizare.*

Je le dédie aussi à tous mes oncles et tantes.

***A** mes amies Imene, Khaoula, Najoua, Asma, Djawhara*

***A** toute la promo de Master 2 Génie de l'environnement qui restera toujours gravée dans mes pensées*

***E**nfin je le dédie à tous mes amis que je n'ai pas cités et à tous ceux qui me connaissent*

Liste des abréviations (par ordre alphabétique)

A	Absorbance
BF	Basic Fuchsin
C ₀	Concentration initiale du composé organique
C _r	Concentration résiduelle du composé organique
CI	Colour Index
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO ₅	La demande biochimique en oxygène
I ₀	Intensité initiale de la lumière traversée
I	Intensité de la lumière transmise
L	Epaisseur de la cellule optique
min	minute
POAs	Procédés d'Oxydation Avancés
ROS	Réactive Oxygen Species
R	Rendement
ε	Coefficient d'extinction
λ	Longueur d'onde

Liste des figures

Chapitre I	
Figure I.1	: Colorant Basic Red 29..... 5
Figure I.2	: Colorant Basic fuchsin..... 5
Figure I.3	: Structure d'un colorant indigoïdes..... 6
Figure I.4	: Structure du Rose de Bengal 6
Figure I.5	: Structure d'un colorant anthraquinoniques..... 7
Figure I.6	: Structure d'un colorant nitrés et nitrosés..... 7
Figure I.7	: Colorant C.I. Acid red 27..... 8
Figure I.8	: Colorant CI Disperse Yellow 3..... 9
Figure I.9	: Structure d'un colorant de cuve..... 9
Figure I.10	: Colorant CI direct Bleue 1..... 10
Figure I.11	: Colorant C.I. mordant bleue 9..... 10
Chapitre II	
Figure II.1	: Évolution du nombre d'articles sur les POA appliqués aux chloro aromatique. 20
Figure II.2	: Principe de la réaction photo-Fenton..... 23
Figure II.3	: Traitement d'effluent par le procédé Fenton..... 28
Chapitre III	
Figure III.1	: Dispositif du procédé d'oxydation avancé Fenton..... 35
Figure III.2	: Courbe d'étalonnage du colorant Basic Fuchsin..... 35
Figure III.3.a:	Effet de la concentration initiale du H ₂ O ₂ sur la cinétique de dégradation du BF (Conditions : V = 250 mL ; [Fe ²⁺]=15 mg/L; T = 20°C±3 ; pH =3; [BF]=5(mg/L)..... 37
Figure III.3.b:	Rendements de dégradation du BF par le procédé Fenton en fonction de la concentration de H ₂ O ₂ à t = 60 m..... 38
Figure III.4.a:	Effet de la concentration initiale du Fe ²⁺ sur la cinétique de dégradation du BF (Conditions: V = 250 mL ; T = 20°C±3; [H ₂ O ₂]=100 mM ; [BF]=5 (mg/L)..... 39
Figure III.4.b:	Rendements de dégradation du BF par le procédé Fenton en fonction de la

	concentration de Fe^{2+} à $t = 60$ min.....	40
Figure III.5.a:	Effet de la concentration initiale du BF sur la cinétique de dégradation (Conditions : $V = 250$ mL ; $[\text{Fe}^{2+}] = 5$ mg/L; $T = 20^\circ\text{C} \pm 3$; pH $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100$ mM).....	40
Figure III.5.b:	Rendements de dégradation du BF par le procédé Fenton en fonction de sa concentration à $t = 60$ min.....	41
Figure III.6.a:	Effet du pH sur la cinétique de dégradation du BF (Conditions : $V = 250$ mL ; $[\text{Fe}^{2+}] = 5$ mg/L; $T = 20^\circ\text{C} \pm 3$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100$ mM ; $[\text{BF}] = 5$ mg/L).....	42
Figure III.6.b:	Rendements de dégradation du BF par le procédé Fenton en fonction du pH à $t = 2$ min.....	43
Figure III.7.a:	Effet de la concentration du NaCl sur la cinétique de dégradation du BF (Conditions : $V = 250$ mL ; $[\text{Fe}^{2+}] = 5$ mg/L; $T = 20^\circ\text{C} \pm 3$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100$ mM ; $[\text{BF}] = 5$ mg/L).....	44
Figure III.7.b:	Rendements de dégradation du BF par le procédé Fenton avec addition de NaCl à $t = 60$ min.....	45
Figure III.8.a:	Dégradation de BF par procédé Fenton dans différentes matrices naturelles (Conditions: $V = 250$ mL ; $[\text{Fe}^{2+}] = 5$ mg/l; $T = 20^\circ\text{C} \pm 3$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100$ mM ; $[\text{BF}] = 5$ mg/L).....	46
Figure III.8.b:	Rendements de dégradation du BF par le procédé Fenton en fonction de différentes matrices naturelles à $t = 60$ min.....	46

Liste des tableaux

Chapitre I	
Tableau I.1 :	Principaux groupes chromophores et auxochromes 4
Tableau I.2 :	Valeur limites des paramètres de rejets d'effluents textiles..... 11
Tableau I.3 :	Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile 13
Tableau I.4 :	Propriétés physico-chimiques du Basic Fuchsin..... 16
Chapitre III	
Tableau III.1 :	Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont illustrés.. 33
Tableau III.2 :	Absorbances des solutions du Basic Fuchsin en fonction de leurs concentrations..... 36

Sommaire

Abréviations	I
Liste des tableaux	II
Liste des figures	III
Sommaire	IV
Introduction générale	1

Chapitre I

Les colorants

Introduction.....	3
I.1. Définition des colorants	3
I.2. Classification des colorants	4
I.2.1. Classification chimique	4
a) Les colorants azoïques.....	4
b) Les colorants triphénylméthanes.....	5
c) Les colorants indigoïdes.....	5
d) Les colorants xanthènes.....	6
e) Les colorants anthraquinoniques.....	6
f) Les colorants nitrés et nitrosés.....	7
I.2.2. Classification tinctoriale.....	7
a) Les colorants acides ou anioniques.....	8
b) Les colorants basiques ou cationiques.....	8
c) Les colorants développés ou azoïques insolubles	8
d) Les colorants de cuve.....	9
e) Les colorants dispersés.....	9
f) Les colorants réactifs.....	9
g) Les colorants directs.....	10

h) Les colorants à mordants.....	10
I.3. Impacts environnementaux.....	11
I.4 .Toxicité des colorants.....	12
I.4.1. Sur la santé humaine.....	12
I.4.2. Sur les milieux aquatiques.....	12
I.5. Procédés de traitement des colorants.....	13
I.5.1. Traitements physiques.....	13
I.5.1.1. Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)	13
I.5.1.2. Adsorption (sur charbon actif).....	14
I.5.1.3. Osmose inverse, filtration.....	14
I.5.2. Traitements chimiques.....	14
I-5-3. Traitements biologiques.....	15
I-6. Basic Fuchsin.....	15

Chapitre II

Les procédés d'oxydation avancés

II.1. Introduction	20
II.2. Généralités	20
II.3. Les radicaux libres (*OH).....	21
II.3.1. Réactivité des radicaux hydroxyles	21
II.4. Classification des procédés d'oxydation avancés	21
II.4.1. Procédé photochimiques homogènes	21
II .4.1.1. Couplage peroxyde/ultraviolet (H ₂ O ₂ /UV).....	22

II.4.1.2. Couplage (O ₃ /UV)	22
II .4.1.3. Photo Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	23
II.4.2. Procédés photochimiques en phase hétérogènes	23
II.4.2.1. Photocatalyse (TiO ₂ /UV)	23
II.5. Procédé de nature physique (la sonochimie)	24
II.5.1. Sonochimie.....	24
II.6. Procédés chimique en phase homogènes	24
II.6.1. Peroxonation (H ₂ O ₂ /O ₃).....	24
II.6.2. Procédé Fenton	25
II.6.2.1. Origine	25
II.6.2.2. Les différents réactifs du procédé Fenton	25
a) Système H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton).....	25
b) système H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Fenton like).....	25
II .6.2.3. Mécanismes d'oxydation Fenton.....	26
II.6.2.4. Paramètres influençant le procédé Fenton.....	26
II.6.2.5. Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents.....	27
II .6.2.6. Les Avantages	28

Chapitre III

Dégradation du Basic Fuchsin par le procédé Fenton

III.1. Introduction	32
III.2. Matériel et méthodes	33
III.2.1. Réactifs	33

III.2.2. Appareillage.....	33
a) Le pH mètre	33
b) la spectrophotométrie UV/Visible.....	33
III.2.3. Méthodes	35
III.2.3.1. Courbe d'étalonnage	36
III.2.3.2. Les rendements d'élimination du Basic Fuchsin	37
III.3. Résultats et discussion	37
III.3.1. Effet de la concentration initial du peroxyde d'oxygène H ₂ O ₂	37
III.3.2. Effet de la concentration initial du Fe ²⁺	38
III.3.3. Effet de la concentration initial du colorant Basic Fuchsin BF.....	40
III.3.4. Effet du pH	41
III.3.5. Effet de chlorure de sodium (NaCl) sur la dégradation du mélange de colorant	43
III .3.6. Effet des différentes matrices naturelles.....	45
III .4.Conclusion	47
Conclusion Générale.....	50



Introduction générale



Introduction générale

L'eau est un des quatre éléments constituant de notre planète terre. Cette eau, essentielle pour le développement des organismes vivants, n'est pas directement utilisable par le genre humain. En effet, 97 % de cette eau, constitutive des mers et océans, est salée. Une grande portion du reste fait partie des glaciers, des régions polaires et des eaux souterraines. Ainsi, seulement 1 % de la masse de l'eau terrestre, peut être utilisée immédiatement par l'homme pour sa consommation et ses activités [1].

Le plus grand danger pour l'environnement et la dégradation des écosystèmes est la pollution des eaux. Quelle soit accidentelle ou volontaire, cette pollution est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, l'industrie textile en particulier, constitue une source importante des effluents liquides chargés de polluants à cause du grand volume d'eau et de substances colorantes et non colorantes utilisées au cours des opérations d'impression, de teinture et de finissage. De plus, il a été estimé que 28.104 tonnes de colorants textiles sont rejetés annuellement à l'environnement dans le monde. Les effluents contenant ces colorants sont hautement colorés, ce qui rend la couleur le premier contaminant des effluents [2].

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 [3].

Actuellement, les procédés disponibles sont divers: classiques et alternatifs. En général, les procédés conventionnels sont classés comme traitements: physiques, chimiques et biologiques. L'incapacité de ces procédés réside dans la transformation inefficace des molécules réfractaires ou toxiques et dans la production d'une nouvelle pollution. Face à ce problème, de nouveaux procédés servant à éliminer plusieurs produits est la preuve que de nouveaux systèmes efficaces de traitement sont nécessaires [4].

En outre, les procédés récents de traitement des colorants, tels que ceux d'oxydation avancés apportent une solution efficace. Ces procédés permettent une décoloration et une minéralisation partielle ou complète en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement par la formation de radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs : les radicaux hydroxyles. Parmi les procédés d'oxydation avancés producteurs des radicaux hydroxyles, on cite

le procédé Fenton qui met en jeu un catalyseur (cations ferreux) et le peroxyde d'hydrogène, en milieu acide (pH voisin de 3) [5,6].

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancés sur la dégradation du colorant BASIC FUCHSIN (BF), de la classe triphénylméthanes très utilisé en teinture par l'application de procédé de Fenton. Le procédé Fenton, un des procédés d'oxydation avancés est une technologie éprouvée et efficace pour la destruction d'un grand nombre de polluant organique Cette technique consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques en vue de générer des espèces radicalaires ($OH\cdot$, $HO_2\cdot$, etc.) très réactives [7].

Ce travail est reparti en trois chapitres, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants, leur définition, leurs classifications, et les méthodes de traitements des effluents textiles et leurs impacts environnementaux. Un deuxième chapitre qui s'intéresse aux différents procédés d'oxydation avancés «POA» (principe, les avantages, comparaison entre les différents POA), notamment le procédé Fenton.

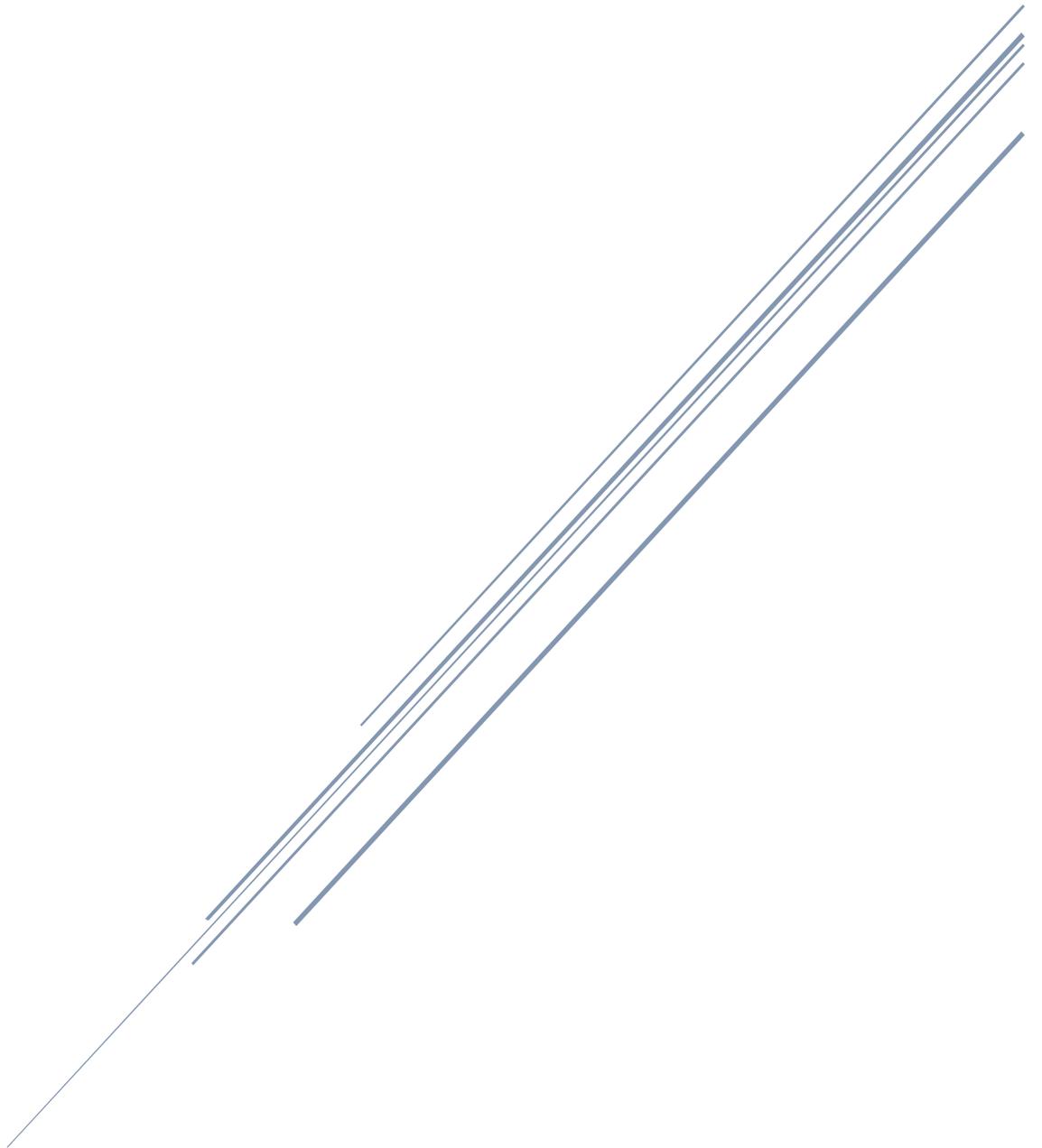
Le troisième chapitre, présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que le matériel utilisé dans ce travail. Enfin en termine par une conclusion.

Référence

- [1] S. Fassi, « Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène», Thèse Doctorat, Chimie Analytique et Environnement, Université Constantine, 28 mai 2014.
- [2] H. Ali, Biodegradation of Synthetic Dye, A Review, Water, Air and Soil Pollution, 213 (2010) 251–273
- [3] 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)55-87
- [4] R.L. Singh, P.K. Singh, R.P. Singh, Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes: A review, International Biodeterioration and Biodegradation, 104(2015)21-31
- [5] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, Environmental Science and Pollution Research 20(2013)2099–2132
- [6] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(2014) 557–572
- [7] B. MABA, « Dégradation des effluents textiles (Cas d'un colorant synthétique : Le bleu de méthylène) Par procédé fenton en utilisant la latérite», Mémoire de Master II, eau et assainissement, BURKINA FASO 2014.

Chapitre I

Les colorants



Introduction

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [1].

Les colorants sont des composés non dégradables par les micro-organismes, ces rejets toxiques et nocifs pour les eaux superficielles et de profondeur, présentent un danger certain pour l'homme et l'animal. Les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [2].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [3,4].

Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques et difficilement biodégradables. La complexité chimique et la diversité des colorants rendent les traitements dits "traditionnels" insuffisants pour être efficaces. Les Procédés d'Oxydation avancés (POA) sont en plein développement à l'heure actuelle pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes [5].

I.1. Définition des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le Tableau I.1 [6].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [7]

Groupements chromophore	Groupements auxochrome
Azo -N=N-	Aminetertiaire -NR ₂
Azométhine -CH=N-	Aminesecondaire -NHR
Azoxy -N=N=O	Amineprimaire -NH ₂
Nitro -NO ₂	Hydroxyl -OH
Nitroso -N=O	Metoxy -OCH ₃
Carbonyl CO	Iode-I
Thio CS	Brome-Br
Ethényl C=C	Chlore-Cl

I.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leurs structures chimiques et leurs méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.1. Classification chimique

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

a) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [8,9]. La Figure I.1 illustre un exemple de ce colorant.

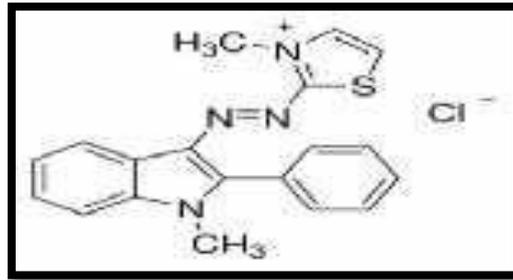


Figure I.1: structure du Basic Red 29 [10]

b) Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés 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.

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent les plus anciennes classe décolorantes synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent découvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [11]. La Figure I.2 illustre la structure du Basic Fuchsin.

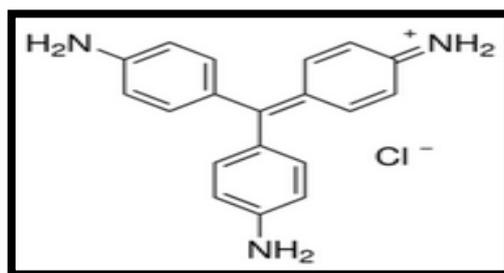


Figure I.2 : structure du Basic Fuchsin [10]

c) Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [11,12]. La Figure I.3 représente la structure générale d'un colorant indigoïde.

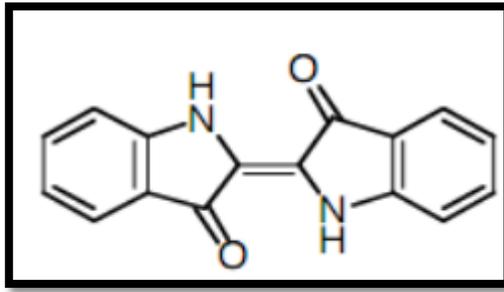


Figure I.3 : structure d'un colorant indigoïdes

d) Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression [13,14]. La Figure I.4 représente un exemple d'un colorant xanthène.

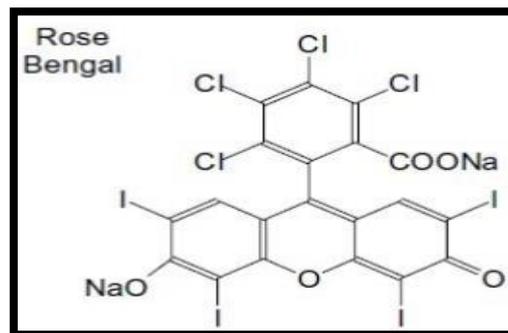


Figure I.4 : structure du Rose de Bengal [10]

e) Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [15]. La Figure I.5 représente la structure générale d'un colorant anthraquinoniques.

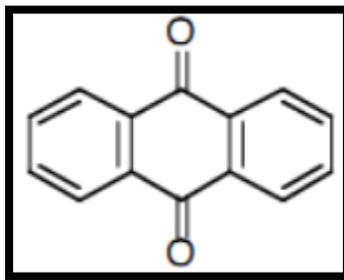


Figure I.5 : structure d'un colorant anthraquinoniques

f) Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [15]. La Figure I.6 représente la structure générale d'un colorant nitrosé.

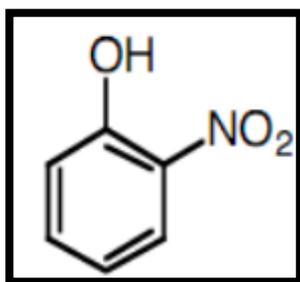


Figure I.6 : structure d'un colorant nitrosé

I.2.2. Classification tinctoriale [16]

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes :

a) Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. La Figure I.7 illustre un exemple de ce colorant.

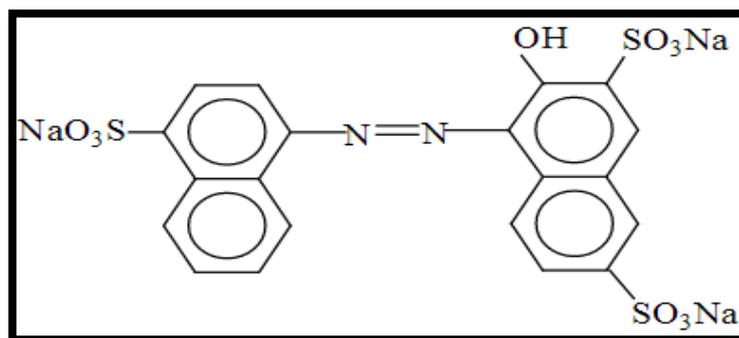


Figure I.7 : structure du colorant Acid red 27 [17]

b) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [16].

c) Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Un exemple est représenté sur la Figure I.8 [16].

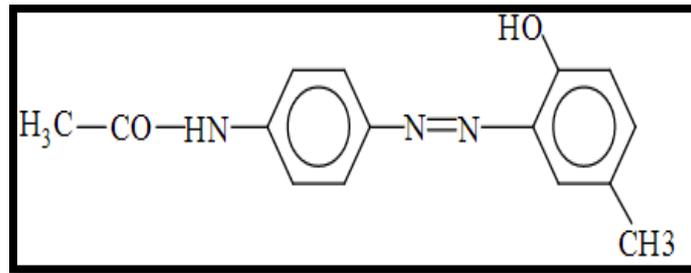


Figure I.8 : structure du colorant Disperse Yellow 3 [17]

d) Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim. La Structure générale d'un colorant de cuve représente sur la Figure I.9.

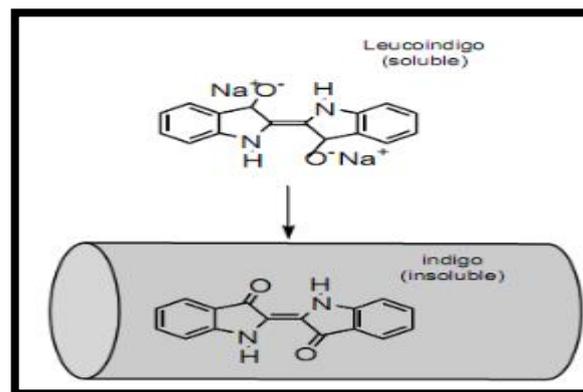


Figure I.9 : structure d'un colorant de cuve

e) Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

f) Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

g) Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. Un exemple de structure est donné sur la Figure I.10.

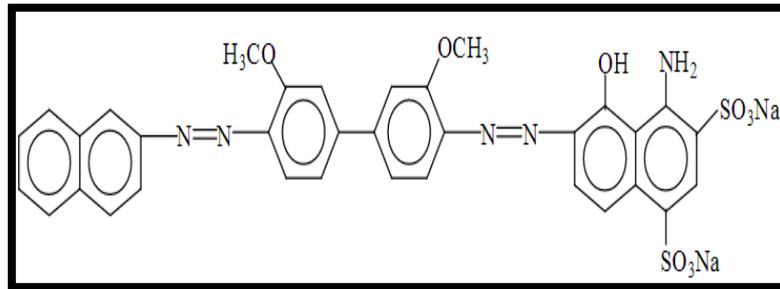


Figure I.10 : structure du colorant Direct Bleue 1 [17]

h) Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. Un exemple de ce type de colorant est représenté sur la Figure I.11.

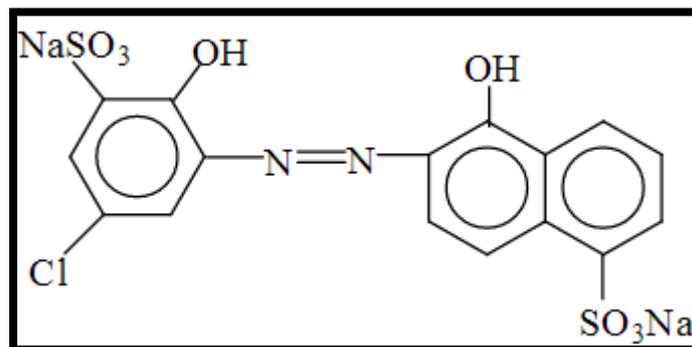


Figure I.11 : structure du colorant. Mordant bleue 9 [17]

I.3. Impacts environnementaux

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 [18].

Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. En effet, pour l'industrie textile, l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés, appliquer les colorants et produits d'apprêt ainsi que pour générer de la vapeur. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux le Tableau I.2 résume la valeur limites des paramètres de rejets d'effluents textiles. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur.

Tableau I.2 : Valeur limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [19]

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	C°	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO₅	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0.4	0.5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [20].

I.4.Toxicité des colorants

I.4.1. Sur la santé humaine

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou cardiogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [21].

De plus certains composés organiques colorants sont précurseurs de trihalométhane (THM) responsables de développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau. Au nombre de ces composés, se trouve les colorants anthraquinoniques, indigoïdes, xanthènes, les phtalocyanines, les colorants nitrés et nitrosés, etc [22].

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle [23].

I.4.2. Sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [24].

- ✓ La fuchsine, en concentration supérieure à 1 mg/L, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [25].
- ✓ Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A [26].
- ✓ Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que: l'augmentation de la DBO₅ et la DCO, diminuant la capacité de ré-aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [27].

I.5. Procédés de traitement des colorants [28]

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le Tableau I.3 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile. Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 –70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile).

Tableau I.3 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 – 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 – 100	0 – 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 – 50
soufré	Cellulose	60 - 90	10 – 40
Métallifère	Laine	90 -98	2 -10

Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide : précipitation, Coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) .

I.5.1. Traitements physiques [29]

5.1.1. Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)

Processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et

séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé, leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

5.1.2. Adsorption (sur charbon actif)

L'adsorption est un transfert de pollution de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs), pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent.

De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans de remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

5.1.3. Osmose inverse, filtration

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse.

L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

I.5.2. Traitements chimiques [30]

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de

constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les méthodes chimiques les plus utilisées sont:

- ✦ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- ✦ Réduction (Na₂S₂O₄),
- ✦ Méthode compléxo-métrique,
- ✦ Résine échangeuse d'ions.

Le procédé Fenton est considéré aujourd'hui comme le procédé dont sa mise en œuvre est facile et plus utilisé dans le monde pour le traitement d'effluents industriels textiles, mais le procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur qui nécessite généralement un apport constant en réactif et qui contraint de ce fait à l'approvisionnement en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) très coûteux.

I.5.3. Traitements biologiques [29]

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes.

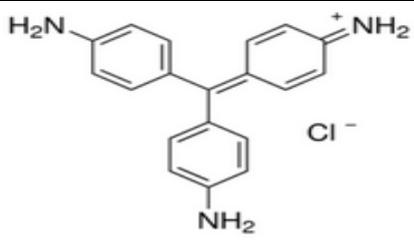
Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

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. Seuls les colorants de structures chimiques simples et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants.

I.6. Basic Fuchsin

Le Basic Fuchsin est un colorant rouge violacé de la famille triphénylméthanes, ce produit intervient dans la coloration de Gram mais aussi dans les milieux de culture bactériens et dans tout autre domaine, la Fuchsin est aussi utilisée pour faire des tracés à la peau « tatouages » persistants notamment en radiothérapie externe et en teinture [31,32]. Le nom de Fuchsin est dérivé de Fuchs traduction de « renard » en allemand. Ce nom évoque aussi la couleur proche de celle des fleurs de fuchsia [33]. Les propriétés physico-chimiques du Basic Fuchsin sont récapitulées dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du Basic Fuchsin [34]

Structure chimique	
Synonymes	Parafuchsinhydrochloride
Absorption	λ_{max}545 nm
Aspect physique	Poudre, rouge violacé
Masse moléculaire	323,82 g/mol
Numéro CAS	569-61-9
Numéro CI	42500
Formule chimique	C₁₉H₁₇N₃.HCL
Solubilité dans l'eau	Soluble

Référence

- [1] A. B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, « Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi », *Revue des sciences de l'eau* 4 (2010) 375-388.
- [2] H. Anouar, A. Elhourch Kacem, E et A. Zouahri, « Elimination de l'orange 16 colorant azoïque par adsorption sur charbon actif en poudre » *International Journal of Innovation and Applied Studies* ISSN 3 Nov(2014) 1373-1377.
- [3] S. Sirianuntapiboon, P. Srisornsak, « Effect of dye concentration on sequencing batch reactor Performance », *Bioresource Technol.* 98 (2007) 1057-1066.
- [4] P.V. Messina, P.C. Schulz, *J. Colloid Interf. Sci.* 299 (2006) 305-320.
- [5] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, « Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂) » *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2) (2013) 239-250.
- [6] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, « The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism », 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October (2000), Rome.
- [7] J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, *J. Colloid Interf. Sci.* 294 (2006) 255-264.
- [8] H. Øllgaard, L. Frost, J. Galster, O.C. Hansen, « Survey of azo colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes », DEPA (Danish Environmental Protection Agency), November 1998.
- [9] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A : chem.* 140 (2001) 87-92.
- [10] J. Sanyova, J. Reisse, L. Masschelein-Kleiner - 2001 - difusion.ulb.ac.be
- [11] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) (2001) 125-130.
- [12] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43 (1991) 109-142.
- [13] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res.* 39 (1979) 4412-4417.

- [14] D. Kornbrust, T. Barfknecht, « Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays », *Environ.Mutagen.* 7 (1985) 101–20.
- [15] P. Servais. «La matière organique dans les milieux naturels». Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre, p. 49, 1999.
- [16] 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.
- [17] <http://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>.
- [18] N. Oubagha, « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique», *Chimie de l'environnement*, Université TIZI OUZOU 15/ 11/2011.
- [19] H. Zollinger. *Color Chemistry –syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publications, New York, N.Y (1991).
- [20] F. Zaviska, «Modélisation du traitement de micropolluants organique par oxydation électrochimique», Thèse de philosophiae doctor, Centre Eau Terre Environnement, Université du Québec.
- [21] EPA, *Integrated Risk Information System*, Azobenzene CASRN 103-33-3, (1998).
- [22] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto,«Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». *Langmuir*, 15, 1985, 5997-6003.
- [23] G. Bringmann, R. Kuhn, « European Union Risk Assessment Report (hydrogen fluoride) », *Ges. Ing.* 80, 1959, 115-120.
- [24] G.E. Walsh, L.H. Bahner, W.B. Houninig, (1980). *Env. Pollut. Ser.*, Vol 21, p169-179.
- [25] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». *J. Water Wood Research.*10, 1978, 926-935.
- [26] J.R. Easton, « The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent* », P. Cooper, Editor.1995, *Society of Dyers and Colourists: Bradford, England.* p. 9-21.
- [27] D.R. Merouani, « Traitement de colorant azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA)», Thèse de doctorat, *Chimie de l'Environnement*, Université de Lille et de Mostaganem, Lille 1,2011.

- [28] W.W. Eckenfelder, Chemical oxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company, 1992, Inc., p. 1-10.
- [29] K. Sani R, U.C.Banerjee; «Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia »sp. Enzyme and microbial Tech., 24, 1999,433-437.
- [30] Brigitte. Maba, « Dégradation des effluents textiles (Cas d'un colorant synthétique : Le bleu de méthylène) Par procédé Fenton en utilisant la latérite», Mémoire de Master II, eau et assainissement, BURKINA FASO 2014.
- [31] Medical Dictionary for the Health professions and Nursing © Farlex 2012
- [32] The Random House Dictionary, © Random House, Inc. 2017.
- [33] Sante.medecine.journaldesfemmes. 19 mars 2014.
- [34] Sigma Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/215597>.