

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE SCIENCES DE
LA NATURE ET DE LA VIE^o :

.....



DOMAINE : ECOLOGIE DES
ZONES ARIDES ET SEMI ARIDES

FILIERE :

OPTION :

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Présenté par :

ABD ERAHIM NOUR ELHOUDA

BEN BELKHIRE NESRINE

SEDIRI RAYANE

Intitulé :

Procédé Physicochimique Dans Le Traitement Des Colorants Industriels

Soutenu le : 11 /06 /2024

Devant le jury :

MERABTI	MAA	Université Med Boudiaf M'sila
CHENNA .M	MCA	Université Med Boudiaf M'sila
NOUFEL. K	MCA	Université Med Boudiaf M'sila

President
Rapporteur
Examineur

Année Universitaire : 2023 /2024

*Ce n'est pas dans la science qu'est le
bonheur, mais dans l'acquisition de la science.*



EDGAR POE (1809/1849), LE POUVOIR DES MOTS

Remerciements

Bien que sur la couverture apparaisse le nom de trois personnes, une thèse est en réalité le résultat de l'investissement des plusieurs personnes qu'on voudrait ici remercier.

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des procédés « BIOGEP » de département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique et sous la direction De M CHENNA.

Tout d'abord, on voudrait exprimer notre sincère gratitude à notre promotrice Docteur CHENNA Malika pour sa disponibilité tout au long de ce projet, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, son soutien moral et ses conseils. Qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M MERABTI qui a bien voulu accepter de présider cet honorable jury.

Mes vifs remerciements s'adressent également au Docteur NOUFEL K classe MCA à L'Université de M'sila en nous faisant l'honneur d'accepter de faire partie du JURY

Je tiens spécialement à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie à tous mes amis du laboratoire qui m'ont soutenue, encouragé et remonté le moral avant et pendant ce travail de mémoire et durant sa rédaction. Un grand remerciement également pour tous mes enseignants de l'université UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

Dédicaces

A mes plus grands soutiens et sources d'inspiration, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance infinie.

A ma mère qui a toujours été mon port d'attachement et ma boussole, merci pour ton amour inconditionnel, ton dévouement et ton soutien inébranlable. Tu as été la lumière qui a éclairé mon chemin dans les moments sombres et tu as toujours cru en moi, même lorsque je doutais.

A mon père qui m'a appris l'importance du travail acharné, de la persévérance et de l'honnêteté, je suis reconnaissante pour tes conseils avisés et ton soutien sans faille. Tu m'as inspiré à viser plus haut et à poursuivre mes rêves. Je te suis infiniment reconnaissante pour ton soutien indéfectible, ta confiance en moi et ton amour.

A mon frère KHALIL ainsi qu'à mes sœurs adorées HADIL et DJANA et ALAA qui sont aussi mes meilleures amies, merci pour votre soutien constant, votre humour contagieux et votre présence réconfortante. Vous êtes ma source de joie et de bonheur, et je suis fière de vous avoir dans ma vie.

À la source de ma force, de ma terre ferme et de mon mur solide, mon soutien en secret, ISLAM

NOUR ELHOUDA

Dédicaces

Je remercie dieu qui m'a donné la santé, la force et les moyens pour achever ce travail.

A mes très chers parents Karim et Ben Taleb Fatiha pour leurs sacrifices, leurs encouragements leurs soutiens, leurs précieux conseils et leurs prières durant tout ma vie.

Que dieu vous procure bonne santé et longue vie.

A mes oncle Hocine et Foudile

A mon cher mari Aymen lebouazda pour tout votre soutien, vos efforts

A ma chère sœur Sawsen

A mon frère soufiane

A mon binôme Nour El Houda et Rayane

A tous la famille Ben belkhire

NESRINE

Dédicaces

Je rends grâce à DIEU, qui m'a donné la santé, la force et les moyens pour mener à terme ce travail et à qui je le dédie : A mes très chers parents et Tous les mots ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour toutes les peines endurées, toutes les privations et sacrifices consentis, pour faire de moi ce que je suis aujourd'hui. Que Dieu vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie et vous remercie tous, de la plus grande à la plus petite personne de ma grande famille, et je leur souhaite beaucoup de bonheur. Je remercie également mes Amis et tous ceux qui étaient avec moi

RAYANE

Dédicaces

Dédicaces

Abréviation

Symbole	Description
C_0	Concentration initiale de la solution à $t = 0$
M	mole / Litre
mg/L	milligramme par litre
MES	Matières En Suspension
mg	Milligramme
min	Minute
mL	Millilitre
ppm	Partie par million
UF	Ultrafiltration
UV	Ultra Violet
V	Volume
Symboles grecs	
λ	Longueur d'onde

LISTE DES ÉQUATIONS

Matériel Et Méthodes Chapitre I Résultats et discussion :

Equation III.1 $v = -\frac{d[R]}{dt} = \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\} potolyse + \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\} HO^\circ$	45
Equation III.2 $\ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = k_{app} * OH$	45
Equation III.3 $\ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = (k_{app} * OH + k_{app.photo}) \cdot t = k_{app.tot} \cdot t$	45

LISTE DES TABLES

Revue Bibliographique

Chapitre I

Tableau 1 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin	26
--	----

Matériel Et Méthodes discussion :

Chapitre I

Résultats et

Tableau I.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude	49
Tableau I. 2. : Caractéristique de colorant chimique employé	49
Tableau I.3 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) de l'influence de la concentration initiales de la solution sur la photolyse	56
Tableau I.4 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) de l'influence de volume en H_2O_2 sur la photolyse	58
Tableau I.5 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) de l'influence de PH sur la photolyse de colorant	61

LISTE DES FIGURES

Revue Bibliographique

Chapitre II

Figure 1 Structure des colorants azoïques	17
Figure 2 : Structure des colorants anthraquinonique	18
Figure 3 : Les colorants xanthènes	18
Figure 4 : Les colorants patalocyanines	19
Figure 5 : Structure des colorants nitrés et nitrosés	19
Figure 6 : structure d'un colorant triphénylméthane	20
Figure 7 : Structure des colorants indigoïdes	20
Figure 8 : structure des colorants Thiazines et Oxazines	23

Chapitre IV

Chimie Verte

Figure 1 : Synthèse de l'oxyde d'éthylène	37
Figure 2 : Synthèse de l'ibuprofène.	38
Figure 3 : Exemples de réactions «vertes»: (a)Réarrangement de Cope, (b) réaction à multi composants	39
Figure 4 : Réaction de couplage C-H.	39
Figure 5 : La barrière énergétique lors du déroulement d'une réaction.	44
Figure 6 : Réduction de la bio persistance.	45

Figure (1) : Spectres d'absorbance du BH	48
Figure (2) : Réacteur pour le procédé UV/H ₂ O ₂	50
Figure (3) : Modélisation de l'influence de la présence de H ₂ O ₂ sur la photolyse de colorants	51
Figure (4) : Evolution spectrale du processus de décoloration de colorant en fonction du temps de traitement. (3ppm)-H ₂ O ₂ (3mL) BS	52
Figure (5) : Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de différent colorant BS	53
Figure (6) : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la photolyse de colorant BS	55
Figure (7) : Modélisation de l'influence de volume en H ₂ O ₂ sur la photolyse de colorant BS	57
Figure (8) : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de volume en H ₂ O ₂ sur la photolyse de colorant BS	58
Figure (9) : Modélisation de l'influence de PH de la solution sur la photolyse de colorant BS	59
Figure (10) : Evolution du pH de la solution de colorant à dégrader par le procédé UV/H ₂ O ₂ BS	60
Figure (11) : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de pH sur la photolyse de colorant BS	61

ABRIVATION	<i>i</i>
LISTE DES FIGURES	<i>vi</i>
LISTE DES TABLES	<i>ix</i>

INTRODUCTION

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Pollution Des Eaux

I- I. Pollution des eaux (Définition)	3
II. Type de pollution des eaux	3
II.1. Pollution accidentelle	3
II.2.La pollution chronique	4
III. Différents types de la pollution dans l'eau	4
III.1. Pollution physique	5
III.2. Pollution mécanique	5
III.3.Pollution thermique	5
III.4.Pollution radioactive	5
III.5. Pollution chimique	6
III.5.1. Pollution organique	6
III.5.2. Hydrocarbures	6
III.5.3. Phénols	7
III.6.Pollution minérale	8
III.6.1.Métaux lourds	8
III.6.2.Les cyanures	9
III.6.3. Pollution par L'azote	9
III.6.4.Pollution par le phosphore	9
III.6.5. Pollution microbiologique	10
IV. Origines de la pollution des eaux	10
IV.1. Pollution domestique	10
IV.2. Pollution industrielle	10
IV.3 Pollution agricole	11
V. Mode de la pollution des eaux	12
V.1. Les pollutions ponctuelles	13
V.2. Les pollutions diffuses	

CHAPITRE II Colorants

I.1 Définition d'un colorant	14
I.2.Utilisation des colorants	14
I.3. Classification des colorants synthétiques	15
I.4.Classification technologique	15
I.5. Classification technique	15

TABLE DES MATIERES

I.6. Colorants naturels	16
I.7. Colorants synthétiques	16
I.I. Classification chimique	17
I.I.1. Colorants azoïques	17
I.I.2. Colorants anthraquinoniques	18
I.I.3. Colorants xanthène	18
I.I.4. Colorants phtalocyanines	18
I.I.5. Colorants nitrés et nitrosés	19
I.I.6. Colorants triphénylméthanes	19
I.I.7. Colorants indigoïdes	20
II. Classification tinctoriale	21
II.1. Colorants au soufre	21
II.2. Colorants de cuve	21
II.3. Colorants réactifs	22
II.4. Colorants directs	22
II.5. Colorants à mordants	22
II.6. Colorants dispersés	22
II.7. Colorants Aziniques (Thiazines)	22
III. Toxicité et impacts environnementaux	23
III.1. Bioaccumulation	24
III.2. Toxicité des colorants	24
III.3. Toxicité sur la santé humaine	26
III.4. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels	27

CHAPITRE III Techniques De Traitement

I. Techniques de traitement des eaux polluées par les colorants textiles	29
I.1. Procédés physiques	29
I.1.1. Procédés membranaires	29
I.1.2. Procédé de coagulation-floculation	30
I.1.3. Procédé d'adsorption	31
I.2. Procédés chimiques	31
I.2.1. Procédés d'oxydation classiques	31
I.2.2. Procédés d'oxydation avancée	32
I.2.3. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	32
I.2.4. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV- H_2O_2)	33
I.2.5. Photo-catalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)	33
I.3. Procédés biologiques	33
I.3.1. Traitement aérobie	34
I.3.2. Traitement anaérobique	34
I.3.3. Traitement aérobie-anaérobique combiné	34

Chapitre IV

Chimie Verte

I. Chimie verte	35
I.1. Définition	36
I.2 Les douze principes de la chimie verte	36

MATERIEL ET METHODES RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE I Élimination De Colorant Textile Par UV/H₂O₂

I-Introduction	47
II. Materiel Et Methodes	47
II.1 Caractéristiques Spectrales De Colorant	47
II.2. Caractéristiques de colorant utilisé	49
II.2. Montage	49
II.3. Protocoles des essais	50
II.4. Méthodes d'analyse	50
II.4.1. Spectrophotométrie	50
III. Résultats et discussion	51
III.1. Modélisation de l'influence de la présence de H ₂ O ₂ sur la photolyse de colorant BS	51
III.2. Evolution spectrale du processus de décoloration de colorant en fonction du temps de traitement	52
III.3 Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de colorant BS	53
III.3.1. Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)	54
III.4. Modélisation de l'influence de volume en H ₂ O ₂ sur la photolyse de colorant BS	56
III.4.1. Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)	57
III.5. Modélisation de l'influence de pH de la solution sur la photolyse de colorant BS	59
III.5.1. Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)	60

Introduction

Introduction

Introduction

L'industrie textile est l'une des plus anciennes et des plus influentes industries du monde, jouant un rôle crucial dans l'économie globale et touchant presque tous les aspects de la vie quotidienne. Depuis les premières méthodes de teinture avec des colorants naturels jusqu'aux techniques modernes utilisant des colorants synthétiques, la production de textiles colorés a connu une évolution spectaculaire. Aujourd'hui, les colorants textiles sont essentiels pour produire des vêtements attrayants et diversifiés qui répondent aux goûts et aux besoins des consommateurs du monde entier.

Cependant, l'impact environnemental de l'industrie textile, en particulier en ce qui concerne l'utilisation et le rejet des colorants, est une préoccupation majeure. Les effluents des usines de teinture contiennent souvent des colorants non fixés et d'autres produits chimiques auxiliaires, rendant ces eaux usées extrêmement polluantes. Les colorants synthétiques, qui dominent le marché en raison de leur éclat, de leur durabilité et de leur large gamme de couleurs, posent des défis significatifs pour le traitement des eaux usées. Ces composés sont conçus pour résister aux lavages, à la lumière et aux produits chimiques, ce qui rend leur dégradation naturelle très difficile. En conséquence, les colorants peuvent persister dans l'environnement, affectant négativement les écosystèmes aquatiques et posant des risques pour la santé humaine.

La complexité des effluents textiles exige l'utilisation de technologies de traitement sophistiquées pour garantir que les eaux usées peuvent être rejetées sans danger dans l'environnement. Les procédés physico-chimiques offrent des solutions prometteuses pour traiter les colorants textiles en raison de leur capacité à transformer ou à éliminer efficacement ces composés résistants. Ces techniques incluent une gamme de méthodes telles que la coagulation-floculation, l'adsorption, l'ozonation, les procédés d'oxydation avancée, et l'électrocoagulation. Chacune de ces méthodes repose sur des principes distincts et peut être optimisée pour traiter différents types de colorants et de compositions d'effluents.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) combinent plusieurs agents oxydants pour produire des radicaux hydroxyles hautement réactifs capables de dégrader les colorants en composés inoffensifs. Ces procédés peuvent inclure l'utilisation de peroxyde d'hydrogène en

Introduction

combinaison avec la lumière UV ou l'ozone. Les POA sont particulièrement efficaces pour décomposer les composés réfractaires et peuvent atteindre des niveaux de purification très élevés. Cependant, ils peuvent être coûteux à mettre en œuvre et nécessitent des infrastructures sophistiquées.

Le procédé d'oxydation avancée (UV+H₂O₂) joue un rôle essentiel dans le traitement des colorants textiles, offrant des solutions efficaces pour réduire l'impact environnemental de cette industrie. Le choix de cette technique appropriée dépend de nombreux facteurs, tels que la nature des colorants, les caractéristiques des effluents et les considérations économiques. L'optimisation et la combinaison de ce procédé peut offrir des meilleures solutions pour un traitement efficace et durable des eaux usées textiles.

L'industrie textile doit continuer à investir dans la recherche et le développement de nouvelles technologies de traitement des eaux usées pour répondre aux exigences environnementales croissantes. Les innovations dans les matériaux adsorbants, les techniques d'oxydation et les systèmes de traitement hybrides promettent de rendre ces processus plus efficaces et plus économiques. En promouvant une gestion responsable des effluents et en adoptant des technologies de pointe, l'industrie textile peut réduire son empreinte écologique et contribuer à la protection des ressources en eau pour les générations futures.

L'avenir du traitement des colorants textiles repose sur une combinaison de stratégies technologiques et de politiques environnementales rigoureuses. Les collaborations entre les chercheurs, les industries et les gouvernements sont essentielles pour développer et mettre en œuvre des solutions durables. En intégrant des approches innovantes et en adoptant une perspective holistique, il est possible de surmonter les défis posés par les effluents textiles et de créer un avenir plus propre et plus durable pour l'industrie textile et la planète.

Revue Bibliographique

CHAPITRE I

Pollution des eaux

I. Pollution des eaux (Définition)

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement car l'eau est une interface entre l'air et le sol. Une eau est dite polluée lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport en quantités très importantes des substances plus ou moins toxiques, d'origines naturelles ou issues d'activités humaines.

L'activité humaine, qu'elle soit industrielle, urbaine ou agricole, produit une quantité de substance polluantes de toute nature qui sont à l'origine de différents types de pollution qui peuvent être permanents (rejets domestiques d'une grande ville par exemple), périodique ou encore accidentelle ou aiguë, à la suite du déversement intempestif des produits toxiques d'origine industrielle ou agricole, ou de lessivage des sols urbains lors de fortes pluies. (**J. Rodier, 2005**)

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel (cours d'eau, mer). (**H. Djermakoye, 2005**)

Une pollution peut affecter directement l'homme, dans sa santé ou son environnement proche. Elle peut aussi l'affecter indirectement à travers la chaîne alimentaire ou l'environnement plus lointain (**R. Mohamed ben Ali, 2014**).

II. Type de pollution des eaux

II.1. Pollution accidentelle

Les pollutions liées aux activités humaines usuelles et accidentelles pourraient entraîner une contamination de l'eau et par conséquent une crise sanitaire. (**F. De nardi, 2009**). Il existe trois principales causes de la pollution accidentelle de l'eau :

- La cause la plus fréquente de survenue d'un tel événement est constituée par les accidents de

circulation, et en particulier les accidents de poids lourds transportant des matières dangereuses.

- Un autre risque potentiel est celui de l'incendie d'un bâtiment situé à proximité de la voirie ou du parking. Cet incendie peut générer des produits potentiellement polluants et l'intervention des pompiers qui répandent de grandes quantités d'eau est susceptible d'entraîner ces contaminants vers le système de gestion des eaux pluviales.
- Le risque d'accident industriel (rupture ou débordement de cuves ou de canalisations par exemple) constitue un troisième type d'évènements potentiels.

Ces risques sont évalués au cas par cas en fonction des activités prévues sur la zone. Ils peuvent le cas échéant conduire à la mise en place de volumes de confinement à proximité des sources potentielles. (**Memento technique, 2017**)

II.2. La pollution chronique

Fait référence à la pollution qui persiste sur une longue période de temps, souvent sans diminution significative. Contrairement à la pollution ponctuelle qui peut être causée par des événements isolés ou des activités spécifiques, la pollution chronique est souvent le résultat de processus continus et répétés, tels que les émissions industrielles, les déchets urbains, l'agriculture intensive, et les émissions des véhicules à moteur.

Cette forme de pollution peut avoir des effets néfastes sur l'environnement, la santé humaine et la biodiversité. Par exemple, les émissions continues de gaz à effet de serre contribuent au réchauffement climatique, tandis que la pollution de l'air chronique peut causer des problèmes respiratoires, cardiovasculaires et même des maladies chroniques comme le cancer.

La lutte contre la pollution chronique nécessite des efforts concertés à long terme, notamment des politiques environnementales robustes, des technologies propres, des pratiques agricoles durables et une sensibilisation du public.

III. Différents types de la pollution dans l'eau

La pollution de l'eau est l'ensemble des nuisances auxquelles peut être exposé son usage et les organismes aquatiques. La pollution engendrée peut être d'ordre physique (mécanique, thermique, radioactive...), chimique (Organiques, Pollution, Minérale) et microbiologique. Pour mieux évaluer la pollution, il existe des paramètres qui permettent d'estimer l'ampleur de

celle-ci en fonction de son type.

III.1. Pollution physique

C'est une pollution due aux agents physiques (tout élément solide entraîné par l'eau), elle est d'origine domestique, essentiellement industrielle. On peut la répartir en trois classes: mécanique, thermique et radioactive (**F. Mekhalif, 2009**).

III.2. Pollution mécanique

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les ERI, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments grossiers soit du sable ou bien les matières en suspension MES. (**F. Mekhalif, 2009**)

III.3. Pollution thermique

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries...) ; ont une température de l'ordre de (70 à 80) °C. Elle diminue jusqu'à (40 à 45) °C lorsqu'elle contacte les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau, qui influe sur la solubilité de l'oxygène.

En outre tout changement de température cause des effets significatifs sur la survie des organismes aquatiques. Un abaissement important de température ralentit la plupart des réactions chimiques vitales voire les arrêter. Au contraire, des augmentations de température peuvent tuer certaines espèces, mais également favoriser le développement d'autres organismes causant ainsi un déséquilibre écologique (**A. Mizi, 2006**)

III.4. Pollution radioactive

C'est celle occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (Installations et centrales d'exploitation de mine d'uranium, traitement des déchets radioactifs). Les éléments radioactifs s'incorporent dans les molécules des organismes vivants. Plus on s'élève dans la chaîne alimentaire plus les organismes sont sensibles aux rayonnements. (**F. Larkem, S. Bacel, 2005**).

III.5. Pollution chimique

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle. La pollution chimique des eaux est regroupée en deux catégories : Organiques, et Minérales.

III.5.1. Pollution organique

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentes cibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries...). Ils provoquent une consommation d'oxygène dissous de ces eaux, entraînant la mort des poissons par asphyxie et le développement de matières organiques, la fermentation anaérobie (putréfaction), génératrices de nuisances olfactives. (F. Larkem, S. Bacel, 2005)

III.5.2. Hydrocarbures

La pollution par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités liées à l'extraction du pétrole, à son transport et en aval à l'utilisation de produits finis (carburants et lubrifiants), ainsi qu'aux rejets effectués par les navires (marées noires). Les effets des hydrocarbures dans le milieu marin sont considérables. Ils dépendent largement de leur composition. En fait leurs activités peuvent s'exercer selon plusieurs modalités très différentes. (F. Galaf, S. Ghannam, 2003)

- Toxicité aigüe :

Elle s'exerce sur l'ensemble des êtres vivants du milieu (végétaux, animaux ou bactéries) provoquant des disparitions immédiates des poissons s'effectuent par colmatage des bronchites. Les oiseaux sont également tués en masses par engluage des plumes.

- Toxicité Chronique :

Les hydrocarbures ou les produits de dégradation, peuvent être accumulés par les différents organismes marins, après leur ingestion, leurs effets peuvent s'étaler sur des périodes très longues. Ce danger est évidemment plus grave lorsqu'il s'agit des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HPA) cancérigènes (méthyle chlorolanthrène, benzanthracènes, benzbopyrènes). Ils sont repris par les chaînes alimentaires et concentrés jusqu'à des taux très

élevés. On imagine le danger que peut présenter ce phénomène pour le consommateur humain. (F. Galaf, S. Ghannam, 2003).

III.5.3. Phénols

Ils désignent un ensemble de composés hydroxylés du benzène. La présence du phénol dans l'eau a pour origine les polluants industriels (usine chimique, cokeries, industries pétrochimique, raffineries...), ainsi que les revêtements bitumeux des canalisations et des réservoirs, la décomposition des produits végétaux et la dégradation des pesticides. Leur inconvénient principal est qu'ils donnent à l'eau un goût extrêmement désagréable et très persistant marqué de chloro-phénol lorsqu'ils sont en présence de chlore. (J. Rodier *et al.* 1996).

- Toxicité aiguë

Les intoxications aiguës professionnelles sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau), la faible volatilité du phénol limitant les risques d'inhalation de concentrations importantes. La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution et de la susceptibilité individuelle du sujet.

Les symptômes apparaissent très rapidement (en 15 à 20 minutes) : maux de tête, faiblesse musculaire, étourdissement, troubles de la vision et de l'audition, respiration rapide et irrégulière, pouls faible, perte de conscience, la mort pouvant survenir par défaillance respiratoire (entre 30 minutes et quelques heures après le contact).

- Toxicité Chronique

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, ptyalisme, diarrhée, anorexie), nerveux (maux de tête, évanouissement, vertiges, troubles mentaux) et cutanés (érythèmes, eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phéniqué. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale. Certaines issues fatales ont été rapportées. (4)

III.6. Pollution minérale

III.6.1. Métaux lourds

La présence des métaux lourds dans l'eau, l'atmosphère et par conséquent la chaîne alimentaire est le cas le plus intéressant parmi les problèmes posés à la pollution. Par ordre décroissant de toxicité spécifique. Les métaux sont classés comme suit :

« *Hg, Cr, Ti, Cu, Co, Ni, Pb, Zn* »

Les métaux lourds sont susceptibles d'être métabolisés et concentrés par les organismes vivants et mis en circulation dans la chaîne alimentaire ou leur toxicité augmente. L'irréversibilité de cette pollution est préoccupante du fait qu'il est impossible de les récupérer, une fois dissipés dans la nature. (N. Ramdan, 2006).

- Toxicité aiguë

L'inhalation de fumées des métaux lourds (générées lorsque les métaux lourds métalliques est porté à haute température) entraîne des symptômes semblables à ceux de la fièvre des fondeurs (état grippal débutant). Le traitement est uniquement symptomatique.

L'exposition à des niveaux plus élevés peut causer de sérieux dommages pulmonaires voire la mort. Les fumées des métaux lourds sont des irritantes pulmonaires sévères, ont une plus grande dimension. Les symptômes sont de types soit pulmonaires (les signes cliniques étant le reflet de lésions variant l'irritation naso-pharyngée et bronchique à l'œdème pulmonaire) soient de type maux de tête, frissons, douleurs musculaires, nausées, vomissements, diarrhée. Les concentrations fatales de fumées varient de 40 à 50 mg/m³.

- Toxicité Chronique

L'exposition chronique des métaux lourds, par inhalation ou ingestion, a comme conséquence des atteintes rénales qui peuvent continuer de progresser même après la cessation de l'exposition.

Elle se caractérise par des douleurs au dos et dans les articulations, de l'ostéomalacie (rachitisme adulte), des fractures osseuses, et occasionnellement des défaillances rénales. Cette maladie affecte le plus souvent les femmes et les facteurs de risque sont la multiparité

Les autres conséquences de l'exposition chronique des métaux lourds sont l'anémie,

la rhinite, l'ulcération occasionnelle du septum nasal, les dommages au nerf olfactif et la perte de l'odorat.

III.6.2. Les cyanures

Sels de l'acide cyanhydrique, ils proviennent des industries métallurgiques (galvanoplastie, traitement de minerais, électrolyses), des papeteries, industries de la bijouterie, tanneries... Les cyanures d'ammonium, de sodium, de potassium, de calcium sont des composés hydrosolubles qui peuvent dégager de l'acide cyanhydrique HCN en milieu acide. L'effet toxique principal est l'hypoxie tissulaire subaiguë, aiguë ou suraiguë par fixation de l'ion CN⁻ sur le fer ferrique de la cytochrome-oxydase au niveau de la chaîne respiratoire mitochondriale.

- Toxicité aiguë

Forme foudroyante : les effets sont immédiats et la mort survient rapidement du fait de l'hypoxie tissulaire brutale qui interdit toute utilisation de l'oxygène par les tissus alors que le transport par l'hémoglobine s'effectue normalement.

- Toxicité Chronique

Sensation de vertiges et état confusionnel céphalées, asthénie, vertiges de façon plus spécifique, troubles digestifs, sensoriels et oculaires. On évoque la possibilité d'effets neurotoxiques à long terme (A.Botta, L .Bellon,2004).

III.6.3. Pollution par L'azote

Les activités industrielles, peuvent être à l'origine des rejets plus ou moins riche en azote (élément nutritif) issu des fabrications d'engrais, des cokeries, et des industries chimiques et agroalimentaires . L'azote existe sous deux formes : la forme réduite qui regroupe l'azote ammoniacal (3 NH OU 4 NH -) et l'azote organique (protéine, créatine, acide urique). Plus une forme oxydée en ions nitrites (NO₂- 2 NO-) et nitrates (3 NO-). (F. Mekhalif, 2009)

III.6.4. Pollution par le phosphore

Le phosphore a pour origine les industries du traitement de surfaces des métaux, les laveries industrielles des fabrications, d'engrais agroalimentaire Comme l'azote, le phosphore est un élément nutritif, il est à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est-à-dire la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques. (F. Mekhalif, 2009)

- Toxicité aigüe

Le phosphore blanc est très toxique par inhalation, ingestion ou après absorption à travers les surfaces cutanées, brûlées lors d'un contact. Il est irritant pour le tractus gastro-intestinal et les voies respiratoires, hépatotoxique, néphrotoxique et induit des modifications cardiovasculaires.

III.6.5. Pollution microbiologique

La pollution microbiologique est une forme de pollution organique. Les déchets organiques, en particulier les excréments, contiennent des germes pathogènes (virus, bactéries ou parasites) véhiculés par l'eau.

La pollution microbiologique a pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement contaminées se déversant dans les cours d'eau (**K. Ballouki, 2012**)

IV. Origines de la pollution des eaux

IV.1. Pollution domestique

En effet, notre vie quotidienne est source de pollution de l'eau via les eaux usées domestiques :

- Traitements médicaux (antibiotiques, hormones, anticancéreux, analgésiques).
- Produits d'usage corporel (savons, crèmes...),
- Produits d'entretien (détergents...),
- Composés utilisés dans le traitement des textiles (hydrofuges...) ou dans fabrication de revêtements antiadhésifs (poêle, emballages)...

Ces produits peuvent poser un problème dans le traitement des eaux usées domestiques parce que, d'une part, les procédés de traitement actuels ne permettent pas leur totale élimination, d'autre part, certaines molécules peuvent avoir un impact sur la biomasse utilisée en station d'épuration (toxiques, non biodégradables) (**L. Pasquini et al., 2011**).

IV.2. Pollution industrielle

Avec le développement industriel, les problèmes de pollution de l'eau ont pris un tour d'abord régional puis continental et désormais, maintenant, il est mondial. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature, polluée car chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds. Plus de 85% de l'eau consommée par l'industrie sont retournés à la nature sous forme d'eau

usée. (M. Belhadj, 2017)

Les résidences privées ne sont pas les seuls bâtiments qui ont besoin d'eau : entreprises et usines en ont besoin aussi pour leur activité. Provenant des usines, les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, nous allons donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires).
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).
- Des métaux (traitement de surface, métallurgie).
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets médicaux radioactifs) (A. Assaad, 2014).

IV.3 Pollution agricole

L'aggravation constante de la pollution agricole due à l'utilisation d'engrais et de produits de traitements des végétaux rend l'eau impropre à la consommation dans de nombreuses régions.

Les causes des différentes formes de pollution agricole sont :

- Les engrais et autres matières fertilisantes épandues (boues de stations d'épuration, effluents d'élevage, cendres) sur les sols agricoles.
- Les déjections animales non récupérables pour les animaux en pâture.
- Les produits phytosanitaires (herbicides et pesticides), Les engrais azotés, liés aux pratiques culturales elles-mêmes, provoquent une montée régulière des teneurs en nitrates dans les eaux souterraines (de 1 à 2 mg/L par an, alors que la concentration maximale admissible est de 50 mg/L). L'altération des nappes souterraines est moins réversible que la pollution des eaux superficielles du fait du lent renouvellement de ses ressources.
- Les produits phytosanitaires sont détectés dans les nappes souterraines : les plus inquiétants sont les herbicides de la famille des triazines dont l'atrazine, pourtant interdite d'utilisation depuis octobre 2001.
- Des métaux (Cu et Zn essentiellement) provenant des compléments alimentaires des animaux d'élevage, des résidus d'antibiotiques utilisés contre les infections animales. (A. Assaad, 2014)

V. Mode de la pollution des eaux

Chaque jour, les activités humaines dispersent une grande variété de contaminants chimiques dans les milieux naturels. Les eaux de surface et les nappes phréatiques sont particulièrement affectées par ces pollutions ponctuelles ou diffuses. **(L. Basilico, P. Staub, O. Perceval, 2013)**. Les sources d'introduction de polluants dans le milieu naturel sont diverses. Elles peuvent être ponctuelles ou diffuses. **(S. ZGHEIB, 2009)**

V.1. Les pollutions ponctuelles

Une pollution ponctuelle est définie comme étant une altération de la qualité d'un milieu aquatique ou d'une ressource en eau résultant d'émissions de polluants bien localisées. **(O R E, 2015)**.

Elles peuvent être chroniques ou accidentelles. Dans le premier cas, une certaine périodicité est observée. Dans le second, elles résultent d'accidents entraînant le déversement de substances dangereuses pour la qualité de l'eau. **(O R E, 2015)**

La pollution ponctuelle est un rejet direct de polluants dans les cours d'eau. Ces rejets sont habituellement de type industriel ou domestique. Ils sont facilement repérables, quantifiables et leurs impacts peuvent être rapidement évalués et contrôlés. **(P. Nguyen et al., 2018)**

Les sources de pollution ponctuelle sont des substances nocives déversées directement dans une masse d'eau, par exemple une marée noire. **(M. Hamatoukour, C. Klass, 2010)**. Elles peuvent être éliminées soit en arrêtant l'apport de polluants ou soit en traitant les eaux polluées avant leur déversement dans les cours d'eau. **(P. Nguyen et al., 2018)**.

En temps sec, la pollution des milieux aquatiques (cours d'eaux, lacs, rivières, mer...) peut être due à l'introduction de polluants d'une façon ponctuelle, comme pour les rejets d'eaux résiduaires industrielles et de stations d'épurations domestiques, qui font l'objet depuis quelques années de programmes de mesure cibles au niveau national (études INERIS ou programmes de recherche comme AMPERES, Mediflux). **(S. Zgheib, 2009)**.

Le réseau d'assainissement séparatif pluvial qui collecte uniquement les eaux de ruissellement. Par temps sec, il est susceptible de véhiculer des débits produits par des rejets industriels réglementés (eaux de refroidissement par exemple) mais également des eaux de

nettoyage de parkings, cours, etc. (**C. Becouze, 2010**).

V.2. Les pollutions diffuses

Une pollution diffuse correspond à une altération de la qualité d'un milieu aquatique ou d'une ressource en eau résultant d'émissions de polluants réparties sur un territoire étendu ou de multiples sources d'importance unitaire (**O R E, 2015**).

Les pollutions diffuses qui sont répétées et durables dans le temps sont liées à une émission entretenue de substances polluantes liées aux activités humaines. (**O R E, 2015**)

Une source diffuse transmet le produit polluant indirectement par l'intermédiaire de modifications du milieu, par exemple quand de l'engrais provenant d'un champ est entraîné vers un cours d'eau par un ruissellement d'eau et affecte la vie aquatique. (**M. Hamatoukour, C. Klass, 2010**).

Les polluants diffus proviennent principalement de sources municipales ou liées à l'agriculture, mais couvrent une grande variété d'activités. Ces polluants sont transportés par l'écoulement des eaux et se retrouvent dans les rivières, les cours d'eau et les lacs. Les sources de pollution diffuse sont beaucoup plus difficiles à détecter à cause de leur répartition sur l'ensemble du territoire et de leur manifestation de façon intermittente. (**P. Nguyen et al., 2018**)

Par temps de pluie, les rejets ponctuels, il a été montré que le ruissellement constitue une source diffuse de pollution pour le milieu aquatique. (**S. Zgheib, 2009**). Le réseau d'assainissement unitaire où sont mélangées, par temps de pluie, les eaux usées et les eaux pluviales après ruissellement. (**C. Becouze, 2010**).

CHAPITRE II

COLORANTS

I.1 Définition d'un colorant

Un colorant par définition est une substance fortement colorée, qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, il le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant (Fghire et *al.*, 2006). Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques indépendantes l'une de l'autre. La couleur, et la capacité d'être fixée sur un support (Bournane, 2015). L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression, enduction, peinture, ou encore coloration dans la masse. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat.

Le substrat dont on modifie la couleur sont les plus variés : textiles naturels et synthétiques, papier, cuirs, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires, cosmétiques (Larbi, 2008). Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes (Belaid et Kasmi, 2017).

I.2. Utilisation des colorants :

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

- Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport,

Colorants textiles à usage médical etc.

I.3. Classification des colorants synthétiques

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) (Harrlekas, 2008). Contrairement à

L'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants selon leur constitution chimique et d'autres selon les diversités des technologies d'application (Belaid et Kasmi, 2017).

I.4. Classification technologique (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, donc ses domaines d'utilisation, et ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation &). D'après Bournane (2015), cette classification comprend trois éléments :

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

I.5. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides Sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu. Selon Madani (2014) on peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

I.6. Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes (Madani, 2014).

I.7. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés

Principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles, grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels (Griffiths, 1984).

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part généralement ne sont pas des produits purs, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphtalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées, qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G = green ; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L = résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800 millions tonnes/an (Madani, 2014).

I.I. Classification chimique

Ce classement repose sur la nature de groupement chromophore (tableau 1). Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement :

I.I.1. 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, puisque'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. On estime 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 cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement, sont très résistants à la biodégradation (Lemlikchi, 2012)

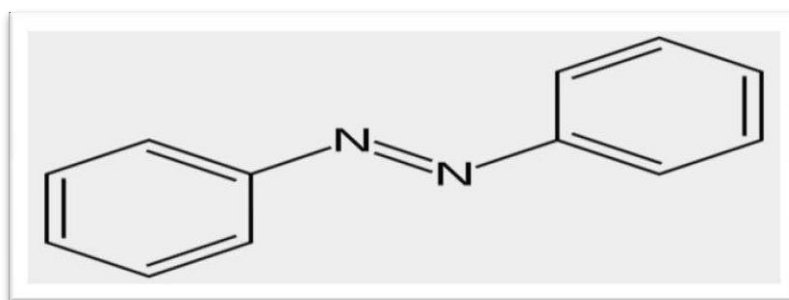
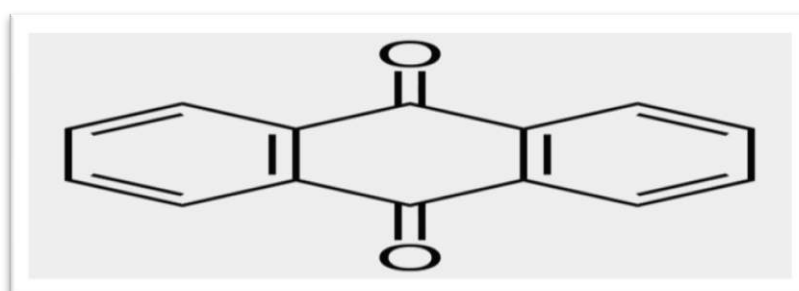


Figure 1 : structure d'un colorant azoïque.

I.I.2. Colorants anthraquinoniques



Les colorants anthraquinoniques d'un point de vue commercial, sont des colorants les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (Fassi, 2014).

Figure 2 : structure d'un colorant anthraquinoniques.

I.I.3. Colorants xanthène

Les colorants xanthène sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, est malgré tout, bien établie (Fassi, 2014).

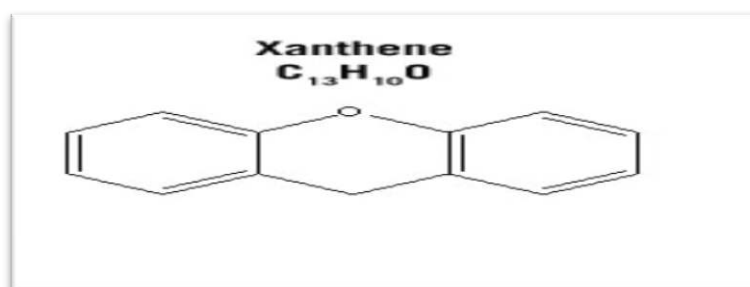


Figure 3 : structure d'un xanthène

I.I.4. Colorants phtalocyanines

Les colorants phtalocynines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, & etc.) (Fassi, 2014)

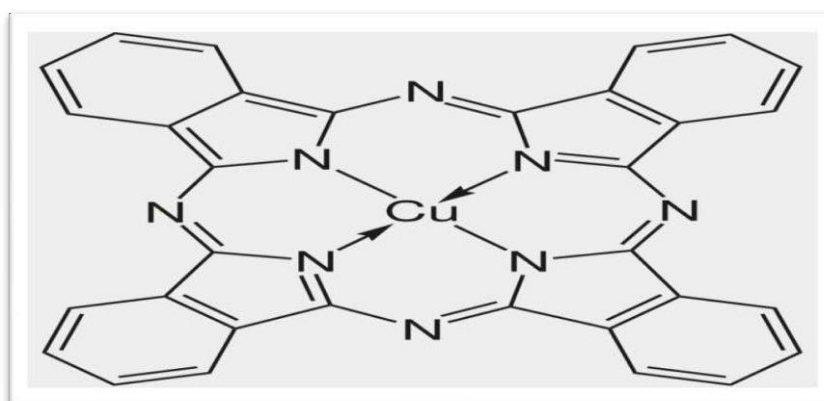


Figure 4 : Structure d'un colorant phtalocanines

I.I.5. Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe très limitée en nombre est relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très

modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Celle-ci est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Fassi, 2014).

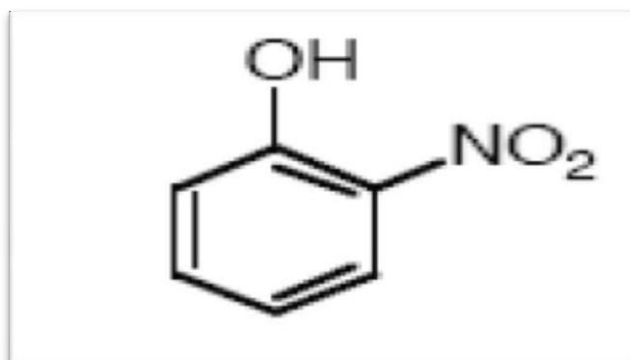
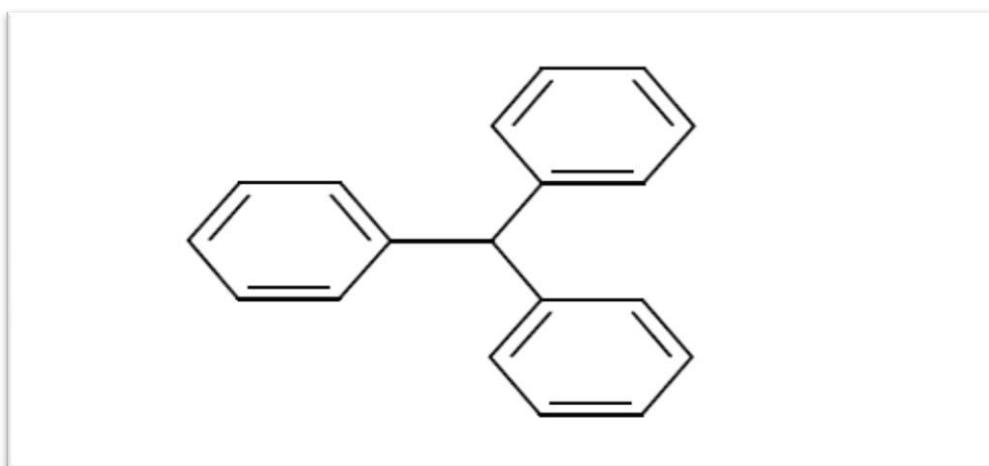


Figure 5 : structure des colorants nitrés et nitrosés

I.1.6. Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés sont des hydrocarbures possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.



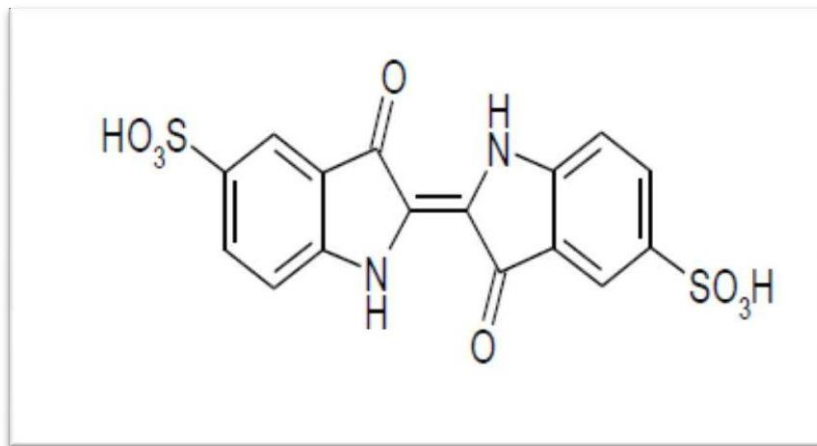
Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les trouve également dans le domaine médical

comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille (Gourari, 2014)

Figure 6 : structure d'un colorant triphénylméthane

I.I.7. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirant leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales



(Gourari, 2014)

Figure 7 : structure d'un colorant indigoïde

II. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la

fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Lemlikchi, 2012).

II.1. Colorants au soufre

Beaucoup de colorants contiennent du soufre dans leur molécule. Ils seront appelés colorants au soufre; ils sont insolubles dans l'eau. Ainsi, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leuco dérivé, qui de sur croît présente de l'affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble, qui reste emprisonnée dans la fibre. Employés pour la teinture du coton et des fibres cellulosiques, les colorants au soufre conduisent en général à des nuances relativement ternes.

Cependant, leurs procédés de fabrication étant peu coûteux, ils sont principalement utilisés pour réaliser des coloris foncés dans les tons noirs, bleus, bruns et verts. Les colorants au soufre sont des composés à **PM** élevé dans lesquels la nature des cycles et leur mode d'enchaînement ne sont pas établis avec certitude. Les colorants au soufre représentent 15 % de la production globale des colorants (Lemlikchi, 2012).

II.2. Colorants de cuve

Tout comme les colorants au soufre, ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. Cette opération était anciennement appelée la préparation d'une cuve. Par la suite, l'expression de « cuve » a été étendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu est l'indigo. La teinture se termine par la réoxydation 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 en denim (Lemlikchi, 2012)

II.3. 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.

II.4. Colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement 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.

II.5. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec le sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Lemlikchi, 2012).

II.6. 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 (Lemlikchi, 2012)

II.7. Colorants Aziniques (Thiazines)

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie, et employés comme antihistaminiques, tranquillisants, et comme des insecticides, des photo-sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens. Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène. Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 (Saidi, 2013).

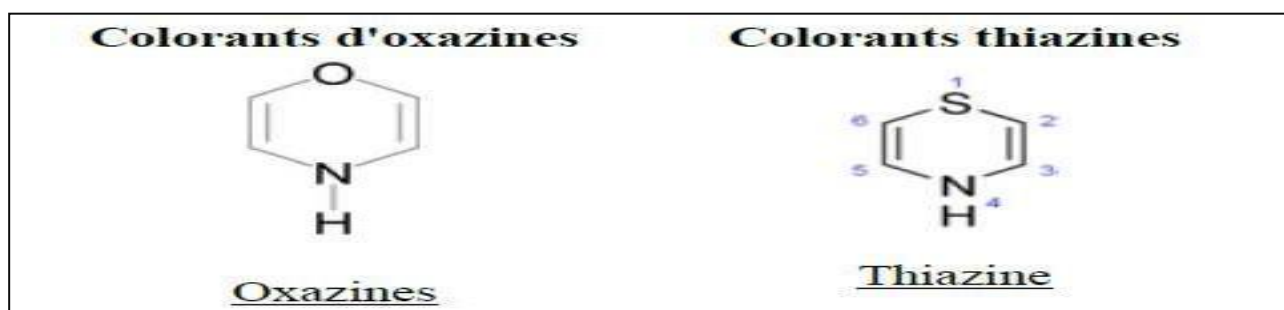


Figure 8 : structure des colorants Thiazines et Oxazines

III. Toxicité et impacts environnementaux

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent des sous-produits nocifs. Lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique, ils vont présenter un très grand danger sur la flore et la faune (Fghire et *al.*, 2006). Les colorants synthétiques sont réputés pour être des composés toxiques et persistants dans l'environnement. Des données tirées d'expérience à long terme ont montré que certaines classes de colorants, notamment les colorants azoïques et leurs sous-produits, peuvent être cancérigènes et mutagènes, ce qui représente un réel danger pour la santé humaine et animale (Stellman et *al.*, 2002). Il s'est avéré que plusieurs colorants synthétiques sont allergènes notamment les colorants synthétiques de couleurs noir et sombres.

Les colorants sont conçus pour résister à la biodégradation afin de répondre aux exigences des consommateurs en termes de durabilité des couleurs. Ceci implique de plus grandes difficultés de traitement des effluents colorés, qui demeurent résistants aux procédés classiques de traitement.

Indépendamment des caractéristiques intrinsèques des colorants, il faut noter que 10 à 50% des colorants utilisés pour la teinture ne sont pas fixés sur les fibres et se retrouvent dans les effluents industriels (INERIS, 2010). L'anoblissement des matières textiles à travers la teinture nécessite de grandes quantités d'eau de l'ordre de 8000 litres par kilogramme de colorants (Ecotintes, 2007). Ces effluents colorés ont un impact sur l'esthétique du milieu et participent à l'eutrophisation des cours d'eau, en augmentant la turbidité, en générant des odeurs et en diminuant le taux d'oxygène disponible pour l'écosystème aquatique (Da, 2015) et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (Trabelsi, 2014). Ils ont aussi un effet nocif sur les nappes phréatiques (Guiza et Bagane, 2012).

III.1. Bioaccumulation

La bioaccumulation est un processus selon lequel une substance polluante présente dans un biotope pénètre et s'accumule dans tout ou partie d'un être vivant et peut devenir nocive. Si l'organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la

résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (Hammami, 2008).

III.2.Toxicité des colorants

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. Le sujet d'une étude toxicologique se fait sur une substance ou sur les conditions externes et leurs effets délétères sur les organismes vivants, tissus, cellules ou organites. Selon la dose on distingue trois formes de toxicité :

- La toxicité aigue ;
- La toxicité sub-aigue ;
- La toxicité à long terme.

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau 3 présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale.

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (Zollinger, 1991).

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues (Little et Chillingworth, 1974 ; Greene et Baughman., 1996) . Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux, où il s'est avéré que les colorants basiques, et particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹

¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse.

Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. (Specht et Platzek, 1995). En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre, le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier (Cartwright, 1983). La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl).

Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité. Des travaux de recherche faisant l'objet d'étude de l'effet mutagène et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de ces colorants jusqu'à leur minéralisation totale. Les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de ces colorants jusqu'à leur minéralisation totale (Trabelsi, 2014).

Tableau 1 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin (Trabelsi, 2014)

Dose orale probablement mortelle	Classe de Toxicité
Moins de 5mg/kg	Super toxique
De 5 à50 mg/kg	Extrêmement toxique
De 50 à 500mg/kg	Très toxique
De 500à 5000 mg/kg	Modérément toxique
De 5000 à 15 000 mg/kg	Légèrement toxique
Plus de 15 000 mg/kg	Très peu toxique

De nombreux colorants sont à l'origine de maladies telles que les cancers, les hémorragies, les ulcères ou la dermatite. Cette action néfaste des colorants a pu être démontrée sur des animaux de laboratoire ainsi que sur l'homme comme le montre une

étude réalisée en 2010 par l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (IARC). Cette étude relevait que la toluidine composé intervenant dans la production des colorants, présente une cancérogénicité quasi-certaine à la fois pour l'homme et pour les animaux (Da, 2015).

III.3. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés (Abouzaid, 2001) En effet, des chercheurs (Desoille et *al.*, 1987), ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane (Abouzaid, 2001). Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie (Desoille et *al.*, 1987). En 1913 pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands (Bliefert et Perraud, 2004). D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite (Han et *al.*, 2008). Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée (Norseth, 1981). L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer (Desoille et *al.*, 1987). La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années (Carrasco-Marin et *al.*, 2007).

III.4. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible (Rais et Rajeev, 2010). De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques&) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes&). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- 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 cote Est des U.S.A (Walsh et *al.*, 1980).
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5 mg/l.
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement (Baghriche, 2005).
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement (Meink et *al.*, 1977).
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l (Baghriche, 2005)
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyne Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement (Milano, 1995).

CHAPITRE III**Techniques De Traitement****I. Techniques de traitement des eaux polluées par les colorants textiles**

Au cours des différentes étapes de teintures, 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 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau (1) Estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile (Easton, 1995).

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 - 93	Laine, nylon
Azoïque	90 - 95	Cellulose
Basique	97 - 98	Acrylique
De cuve	80 - 95	Cellulose
Direct	70 - 95	Cellulose
Dispersé	80 - 92	Synthétique
Réactif	50 - 80	Cellulose
Soufré	60 - 70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley, (2000) et Kurbus et al, (2002) se divisent en trois catégories :

I.1. Procédés physiques**I.1.1. Procédés membranaires**

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur qui, sous l'effet d'une force de transfert (une différence de pression de part et

d'autre de la membrane, une différence de potentiel électrique ou une différence de concentration), va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. On distingue quatre types de membranes utilisées pour le traitement des eaux usées: la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Leurs actions se différencient par la taille des pores de la membrane qui est de l'ordre de 0.1 à 10 μm pour la microfiltration, 10 nm à 1 μm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense (Bouchard et al. 2000).

Ces techniques de filtration sont utilisées pour récupérer et réutiliser une eau. Pour le choix du type de la membrane, il est nécessaire de connaître le contenu et la température des eaux usées textiles. Dans l'industrie textile, l'application des membranes offre un potentiel intéressant pour le recyclage des colorants réactifs hydrolysés et des adjuvants utilisés lors de la teinture qui diminuent simultanément la demande biologique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur des effluents textiles (Chollom et al., 2015). Mais les membranes présentent aussi des inconvénients importants tels que le coût de l'investissement initial, le colmatage de la membrane et la production d'autres déchets contenant des colorants insolubles dans l'eau, par exemple, le colorant indigo et l'amidon qui nécessitent un traitement supplémentaire (Koyuncu et Güney, 2013).

I.1.2. Procédé de coagulation-floculation

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent d'accélérer la décantation gravitaire des particules en suspension dans l'eau. Ce processus est utilisé lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace (Desjardins, 1990). Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminat de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ces procédés ont donné des résultats satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Hao et al., 2000; Robinson et al., 2001; Vendevivere et al., 1998).

Par ailleurs, la coagulation floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boues sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements

supplémentaires pour les régénérer (Liang et al., 2014 ; Yeap et al., 2014).

I.1.3. Procédé d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules (adsorbat) présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (adsorbant) (Montgomery, 1985). . Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico chimiques de l'adsorbat (Weber, 1991). . Ce procédé de séparation est très utilisé pour la décoloration des eaux usées contenant différentes variétés de colorants. La grande affinité, la capacité d'adsorption des composés et la capacité de régénération de l'adsorbant sont les principales caractéristiques qui doivent être prises en compte lors de la sélection d'un adsorbant pour l'élimination des colorants (Jadhav et Srivastava, 2013. Le charbon actif est un adsorbant efficace pour une large gamme de colorants (Kannan et Sundaram, 2001 ; Wang, 2012). Mais son prix élevé et la difficulté de sa régénération limitent son utilisation dans le traitement des colorants (Galan et al. 2013). Par ailleurs, la recherche et la mise au point de nouveaux adsorbants naturels, abondants, économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes est un grand challenge. Des bio-adsorbants comme les déchets agricoles (Sadaf et al., 2014. ., Munagapati et al., 2018; Singh et al., 2017), ont montré une rentabilité prometteuse pour l'élimination des colorants.

I.2. Procédés chimiques

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée.

I.2.1. Procédés d'oxydation classiques

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

- **Cl₂** : Il représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.
- **O₂** : Il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.
- **H₂O₂** : 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.

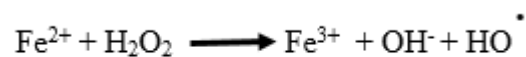
- **O₃**: C'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. Il s'est avéré que ces procédés sont parfois insuffisants pour éliminer certains colorants persistants.

1.2.2. Procédés d'oxydation avancée

Le procédé d'oxydation avancée est basé sur la formation d'un radical hydroxyle (HO•) qui est un oxydant très fort et très réactif. En effet, le radical HO• ($E^\circ = 2.8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ($E^\circ = 1.77 \text{ V/ESH}$ à 25 °C) ou l'ozone O₃ ($E^\circ = 2.07 \text{ V/ESH}$ à 25 °C). Les radicaux hydroxyles réagissent avec la plupart des colorants avec des constantes de réaction à vitesse élevée (Asghar et al. 2015). Ces radicaux hydroxyles sont également capables d'oxyder la majorité des produits chimiques organiques et inorganiques complexes présents dans l'eau des effluents textiles. Ci-dessous les principaux procédés de production du radical hydroxyle :

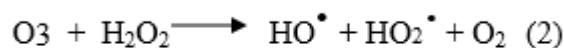
1.2.3. Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

Ce procédé est une combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺ (réactif fenton). Il en résulte la formation du radical hydroxyle :



L'étude de la dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton a été révélée très efficace et plusieurs études ont montré que le taux de minéralisation des colorants synthétiques augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction (Kuo, 1992; Lin et Peng, 1995). L'un des principaux inconvénients de la méthode Fenton est la production de boues de fer par floculation combinée du réactif et des molécules de colorant (Babuponnusami et Muthukumar, 2014). 2°/ Peroxonation (O₃/H₂O₂)

La décomposition de l'ozone en présence du peroxyde d'hydrogène favorise la formation du radical hydroxyle :



Ces radicaux peuvent briser efficacement les doubles liaisons conjuguées des chromophores des colorants ainsi que d'autres groupes fonctionnels tels que les cycles aromatiques complexes des colorants. La formation de plus petites molécules non chromophoriques fait diminuer la couleur des effluents (Téhérani-Bagha et al, 2010). Ces agents oxydants ont un faible taux de dégradation par rapport aux procédés AOP en raison de la faible production de radicaux hydroxyles (Asgar et al. 2015). En revanche, elle présente l'avantage de pouvoir fonctionner même dans une eau à forte turbidité.

I.2.4. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV-H₂O₂)

Ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer le radical hydroxyle :



Ces radicaux hydroxyles provoquent l'oxydation chimique des colorants ou des matières organiques, les minéralisant en CO₂ et H₂O. Les paramètres tels que l'intensité du rayonnement UV, le pH, la structure de la molécule de colorant et la composition du bain de teinture doivent être optimisés pour obtenir un meilleur taux d'élimination du colorant (Soares et al., 2013; Yen, 2015). Selon Shu et al., (1994), . Les colorants acides se dégradent plus facilement selon ce type de procédé mais l'efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques.

I.2.5. Photo-catalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂)

L'efficacité de la dégradation photochimique est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés, l'oxyde de titane (TiO₂) présente une stabilité photochimique et une activité photo-catalytique favorable au traitement des colorants (Bessekhouad et al., 2003). L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur crée des trous déficitaires en électrons dans les couches de valence, aboutissant à la formation du radical hydroxyle et de l'anion superoxyde. La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène. (Zhang et al., 2007) ont appliqué ce procédé pour l'élimination du bleu de méthylène avec un pourcentage de décoloration de 98% après seulement 10 s de traitement.

I.3. Procédés biologiques

L'épuration biologique des eaux consiste à la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes. L'efficacité de la décomposition de ces polluants est influencée par le rapport de la charge organique, de la charge des microorganismes, sa température et la concentration d'oxygène dans le système. Sur la base des besoins en oxygène, les méthodes biologiques peuvent être classées en méthodes : aérobie (en présence d'oxygène), anaérobie (sans oxygène) ou combiné aérobie-anaérobie. La qualité et l'adaptabilité des micro-organismes, et le type de traitement sont les paramètres déterminants dans l'efficacité d'élimination des colorants en milieux aqueux (Börnack et Schmidt, 2006).

I.3.1. Traitement aérobie

Les bactéries et les champignons sont les deux espèces de micro-organismes les plus étudiés pour le traitement des rejets textiles. Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, en conditions aérobies, les enzymes sécrétées par les bactéries et autres micro-organismes présentes dans les eaux usées décomposent les polluants organiques en une boue qui sédimente. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après centrifugation. Cette technique n'est pas suffisamment efficace pour les rejets textiles car de nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs sont résistants à la biodégradation (Hitz et al, 1978; Pagga et Taeger, 1994), 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 et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants (Sani et Banerjee, 1999).

I.3.2. Traitement anaérobie

La dégradation des polluants organiques par des microorganismes s'effectue en absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxique que les composés initiaux (Weber et Lee, 1987).

I.3.3. Traitement aérobie-anaérobie combiné

Afin d'obtenir une meilleure élimination des composés colorés des effluents textiles, une combinaison de traitement aérobie et anaérobie est suggérée pour donner de meilleurs rendements d'éliminations (Gupta, 2009). Un avantage de ce système est la minéralisation complète qui est souvent obtenue grâce à l'action synergique de différents organismes (Stolz, 2001). De plus, la réduction de la liaison azoïque peut être obtenue dans les conditions anaérobies (Brown et Laboureur, 1983) et les amines aromatiques incolores obtenues peuvent être minéralisées dans des conditions aérobies (Brown et Laboureur, 1983a), ce qui rend le système combiné anaérobie-aérobie pour le traitement des colorants azoïques intéressant. Ainsi, une décoloration anaérobie suivie d'un traitement aérobie est généralement recommandée pour le traitement des eaux usées chargées en colorants (Brown et Hamburger, 1987).

Chapitre IV

Chimie Verte

I. Chimie verte

Avec la récente prise de conscience de l'étendue et des effets de la pollution, une nouvelle approche de la *chimie* a été développée : la « *chimie verte* ». La tendance actuelle en chimie de façon générale, et plus particulièrement en chimie organique est la «chimie propre» ou «chimie verte» visant à minimiser le plus possible les effets néfastes écologiques et toxicologiques ainsi que la maîtrise des couts. Cette nouvelle chimie requiert l'utilisation de produits moins toxique, la diminution des sous- produits générés, l'économie d'atomes ou encore le recyclage des matières première. Beaucoup d'efforts sont menés en ce sens afin que la chimie moderne réponde mieux à ces critères.

La littérature actuelle fait état de nombreux progrès en la matière (**S. Liu, J. Xiao.2007**), à tel point que de nouveaux journaux entièrement consacrés à la chimie verte ont vu le jour.

Le concept de «*Chimie Verte*» a été développé aux Etats-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques, par deux chimistes Paul Anastas et John C. Warner. Donc la chimie verte prévoit l'utilisation de principes pour réduire ou éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses «propres», c'est-à-dire respectueuses de l'environnement (**P. T. Anastas, J. C. Warner. 1998**). A cet effet, le Dr. Terry Collins, Professeur de chimie à l'université de Carnegie Mellon (U.S.A), avait l'habitude de dire : "La chimie doit jouer un rôle important pour maintenir une civilisation durable sur terre".

En 1992(**P. T. Anastas, J. C. Warner. 1998**), l'agence américaine pour la protection de l'environnement «U.S. Environmental Protection Agency» lance la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante :

«La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse des substances dangereuses»

Cette définition a été développée en douze principes par les chimistes américains Anastas et Warneren 1998, qui ont contribué à faire naitre et à populariser ce concept.

I. Définition

La chimie verte (*Green chemistry*) concerne la réduction du risque par la réduction de l'exposition à des produits dangereux. Conception de produits et de processus chimiques qui réduisent (éliminer) l'usage et la formation de substances toxiques " Chimie dans une optique de développement durable ". En effet, la chimie verte est un domaine de recherche qui est récent. En ces dernières années (25 ans) de plus en plus de chercheurs s'y consacrent pour son succès. parfois appelée chimie durable, renouvelable ou bien propre.

La chimie verte ≠ chimie du végétal

➤ Qu'est-ce que la chimie verte ?

C'est l'ensemble des principes et des techniques visant à réduire ou éliminer l'usage ou bien la formation des substances dangereuses ou bien toxiques dans la conception, la production et l'utilisation des produits chimiques.

Les douze principes de la chimie verte :

+ La prévention de la pollution :

La prévention des déchets est le premier des douze principes de la chimie verte. Il est préférable de minimiser la production de déchets plutôt que d'investir dans leur élimination. Ceux-ci peuvent prendre plusieurs formes et peuvent influencer sur l'environnement de différentes manières en fonction de leur nature (**L. Bennini.2014**), leur toxicité, leur quantité, ou la façon dont ils sont déversés dans la nature. En 1992, le concept de ce qui est maintenant largement connu comme le «E-Factor » ou le facteur d'impact environnemental, a été introduit par Roger Sheldon. Cette mesure permet de quantifier les déchets générés par kilogramme de produit. C'est un moyen d'évaluer l'efficacité d'un processus de fabrication en ouvrant la porte à la recherche de solutions. Un exemple bien connu est la synthèse de l'oxyde d'éthylène (**R. A. Sheldon.2007**) .(Figure 1).

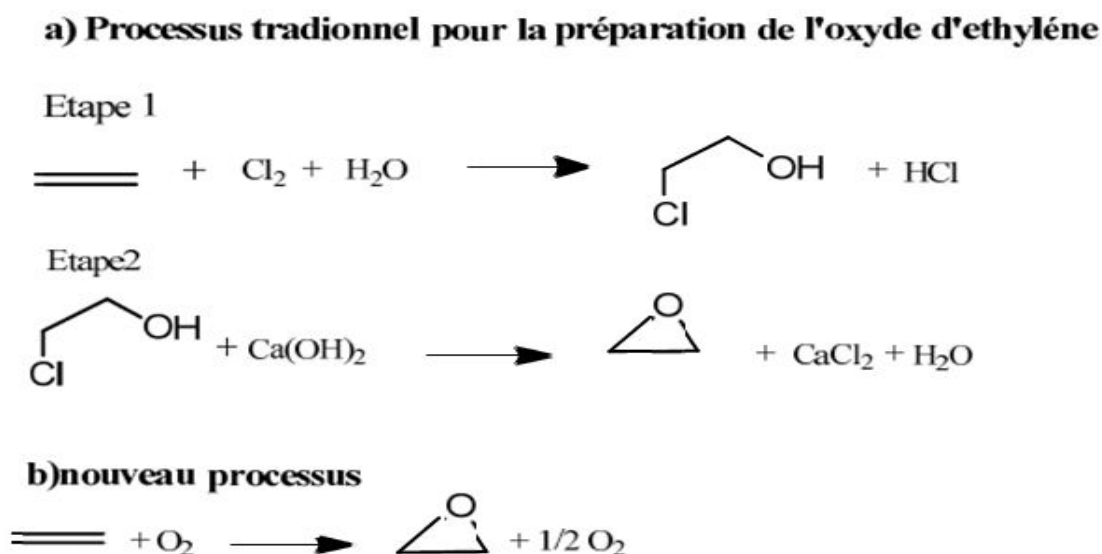


Figure (1) : Synthèse de l'oxyde d'éthylène.

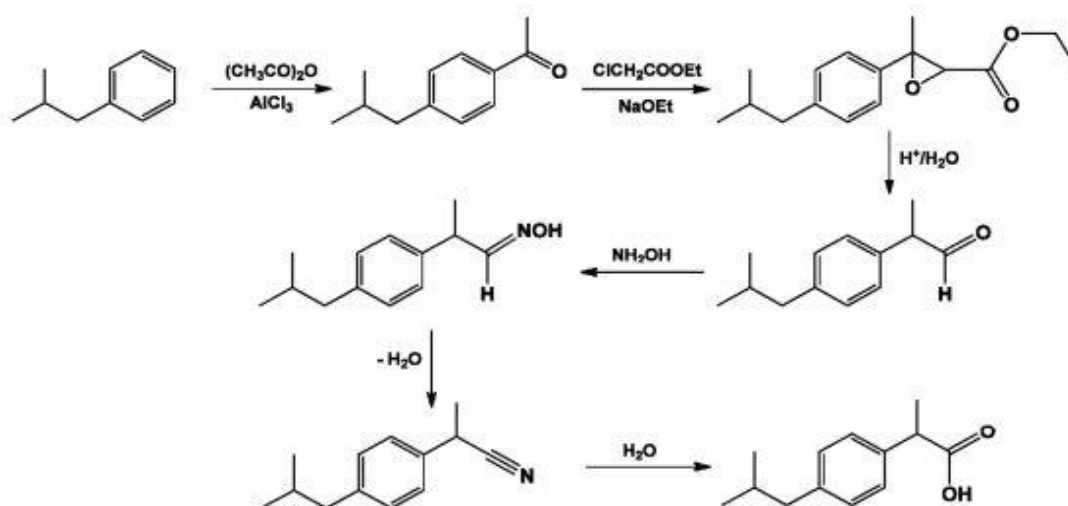
Le facteur d'impact pour l'ensemble de la synthèse a été évalué à 5 suivant le processus traditionnel (a). Pour chaque kilogramme de produit, 5 kg de déchet devaient être éliminés. Lorsque la synthèse a été modifiée en utilisant le dioxygène et en supprimant ainsi la nécessité du chlore (b), Le facteur d'impact a chuté à 0.3 kg de déchets. Le nouveau processus à génère seize (16) fois moins de déchets que le processus original (**L. Bennini.2014**).

✚ L'économie d'atomes et d'étapes :

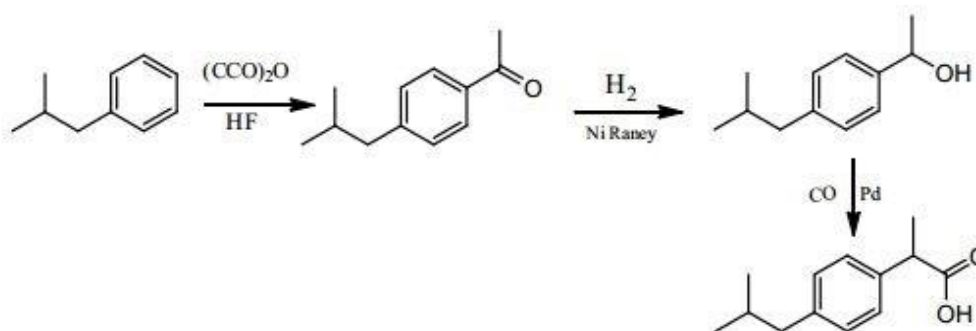
En 1900, Barry Trost a introduit le concept d'économie d'atome (EA) également appelé « Atom efficiency » (**L. Bennini.2014**). Afin de limiter les quantités de déchets, la chimie verte privilégie les voies de synthèse générant le moins de sous-produits possibles. L'économie d'atomes (ou utilisation atomique UA) est un indicateur permettant de mesurer l'efficacité d'un procédé. Il est défini comme le rapport entre la masse molaire du (ou des) produit (s) recherché (s) et la somme des masses molaires des réactifs, la masse molaire de chaque espèce étant pondérée par le coefficient stœchiométrique correspondant.

Plus cet indicateur est proche de 1 (100%), plus le procédé est efficace en terme d'économie d'atomes et moins il génère de déchets (**R. A. Sheldon.2007**). Les réactions d'additions de réarrangement, les réactions de Diels-Alders qui ne génèrent aucun sous-produit (tous les atomes des réactifs de réarrangent pour former un seul produit),

présentent une économie d'atomes maximale (100%), contrairement aux réactions de substitution, d'élimination, les réactions de Wittig et de Grignard qui génèrent un ou plusieurs sous-produits. (L. Bennini.2014) Un exemple illustrant l'économie d'atome : la synthèse de l'ibuprofène dont le premier procédé stœchiométrique (a) établi par la société Boots, se déroulait en six étapes ; l'économie d'atome était de 40%. Un nouveau procédé catalytique proposé par Hoechst Celanese (société BHC) (b) est constitué de trois étapes avec une économie d'atome de 77% (Figure 2). (L. Bennini.2014)



(a) Procédé stœchiométrique en six étapes (Boots 1960)



(b) Procédé catalytique en quatre étapes (BHC1991)

Figure 2 : Synthèse de l'ibuprofène.

Concevoir des synthèses moins dangereuses :

Ce troisième principe consiste en la conception de synthèse moins dangereuse grâce à l'utilisation de condition douces, de réactifs et de produits peu ou pas toxiques pour l'Homme et l'environnement. En plus des réactions de cyclo-addition, de réarrangement

(a) ou la réaction à multi composants (b) qui constituent une catégorie de réactions efficaces dans ce domaine, les réactions en cascade, en domino, les réactions tandem, l'activation de la liaison C-H et la métathèse sont des exemples des réactions «propres» (Figure 3). (R. A. Sheldon.2007)

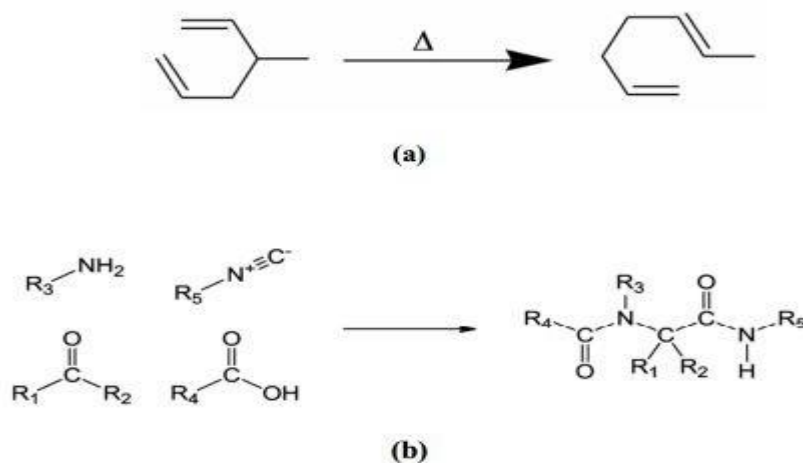
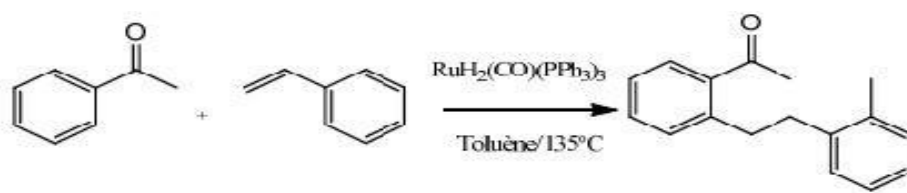


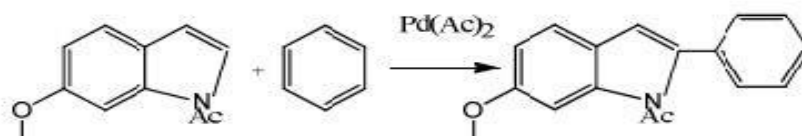
Figure 3 : Exemples de réactions «vertes»: (a) Réarrangement de Cope, (b) réaction à multicomposants.

Les réactions de couplages par activation de la liaison C-H est un autre domaine relativement nouveau de la chimie et qui est très prometteur pour l'avenir. Dans la traditionnelle réaction de couplage de molécules halogènes sont habituellement utilisées en raison de la grande réactivité des liaisons carbone-halogène, et comme ses molécules sont rarement naturelles, cela implique des étapes supplémentaires pour produire ces précurseurs. Le remplacement de cette réaction traditionnelle par l'activation C-H élimine le besoin de précurseurs halogènes et donc la diminution des sous-produits générés. Deux exemples célèbres d'activation C-H ont été publiés, l'un en 1993 par Murai et l'autre en 2007 par Fagnon (Figure 4). (L. Bennini.2014)

Figure (4) : Réaction de couplage C-H.



Murai 1993

Ac: acétate(CH_3COO^-)

Fagnou 2007

Le premier exemple est le couplage d'oléfines de Murai. Dans cette réaction, un complexe de ruthénium réagit avec la N, N-diméthylbenzylamine dans un processus de cycloméallation comprenant une activation C-H.

En 2007, Fagnou et Stuart ont réalisé le couplage de deux composés aromatiques en présence d'acétate de palladium en passant par l'activation d'une liaison C-H d'un des cycles. Ces exemples illustrent l'efficacité de cette méthode de synthèse dans l'approche de la chimie verte.

(L. Bennini.2014)

✚ Concevoir des produits chimiques moins toxiques :

« La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme».

Effectivement, et pendant longtemps, la chimie ne s'est souciée que de la conception de nouveaux produits chimiques et de diverses fonctions allant des médicaments aux différents matériaux, sans prendre en compte les risques encourus lors de cette conception.

Comprendre les propriétés d'une molécule ayant un impact sur l'environnement et les transformations qui ont lieu est indispensable. Grâce à la maîtrise de cette compréhension, la chimie sera en mesure de concevoir véritablement des molécules plus sûres pour

l'Homme et l'environnement.

La tragédie de Bhopal a, pour sa part, conduit les chimistes à trouver d'une manière urgente, une alternative à l'utilisation des isocyanates, réactifs puissants dont le dérivé méthylé est directement impliqué dans la catastrophe. Une combinaison de dialkylcarbonate et d'amine en présence d'alumine s'est avérée tout aussi efficace pour la synthèse de carbamates et d'urées.

L'utilisation des polysaccharides comme matières premières pour la synthèse des polymères est un exemple d'un matériau renouvelable et non toxique pour commencer une voie de synthèse. De même, le glucose peut être utilisé comme matière première au lieu du benzène dans la production de l'hydroquinone, le catéchol, l'acide adipique, qui est tous des intermédiaires importants dans la production de produits chimiques de base. (P. T. Anastas.2002)

✚ **Réduire l'utilisation de solvants organiques et d'auxiliaires de synthèse :** Une partie des activités de la chimie verte consiste à diminuer la quantité des sous-produits des réactions chimiques et des déchets toxiques. Les solvants de réactions entrent dans cette catégorie.

Or la plupart des solvants utilisés et particulièrement en synthèse organique sont des COV (composés organiques volatils), qui peuvent donc se disperser facilement dans l'environnement. Cela s'accompagne souvent de risques car ils sont pour la plus part inflammables, toxiques et cancérigènes. L'inquiétude est d'autant plus grande vu qu'ils ont utilisés en grande quantité. La récupération et la réutilisation des solvants, en plus de leurs toxicité, demandent un apport énergétique énorme et génèrent des risques de contamination.

C'est pour cela que la conception de solvants « verts » respectueux de l'environnement est l'un des domaines les plus actifs de la chimie verte. Les chimistes ont mis au point des solutions plus sûres tels que des systèmes sans solvants ; l'utilisation de l'eau ; les fluides supercritiques et plus récemment, les liquides ioniques (L. Bennini.2014)

L'eau est la molécule la plus abondante sur la planète et elle apparaît comme le solvant le plus vert qui soit. En effet, elle représente plusieurs avantages : non toxique, sans danger pour la santé humaine et non-inflammable. Certaines propriétés de l'eau comme l'effet hydrophobique, ont même conduit parfois à l'amélioration de la vitesse de réaction et une séparation plus aisée puisque beaucoup de matières organiques ne dissolvent pas dans l'eau. Le cas des réactions de Diels-Alder est un exemple illustrant les avantages de l'eau

comme solvant²⁵. Un inconvénient qui peut ralentir les applications industrielles, est le risque de contamination de l'eau, qui nécessite beaucoup d'énergie pour la purifier.

Une autre alternative aux solvants organiques sont les fluides super critiques (FSC). Ce sont des substances chauffée et comprimées simultanément au-dessus de leurs points critiques. Les plus connus sont les FSC générés à partir de l'eau, du dioxyde de carbone, du méthane, du méthanol, éthanol ou acétone.

Le dioxyde de carbone supercritique (ScCO_2) est l'un du FSC le plus largement utilisé. Il s'est avéré être un solvant polyvalent, sûr et facile à manipuler, non-inflammable, non-toxique et bon marché comme l'ont démontrés les travaux de Poliakoff, Leitner, Jessop, DeSimone et autres (**L. Bennini.2014**).

Le ScCO_2 a trouvé un large éventail d'applications industrielles dont la plus célèbre est le procédé de décaféinassions du café vert en remplacement du tétrachlorométhane CCl_4 qui est un composé très toxique(**L. Bennini.2014**)

Un autre exemple de solvants écologiques : les liquides ioniques dont le pionnier dans ce domaine est Kenneth R. Seddon. Ce sont des sels fondus à température ambiante. Non volatils, ils sont faciles à préparer, à manipuler, ont une très faible inflammabilité. Ils ont été développés au cours de ces dernières années en tant que solvants verts par les industriels pour de diverses applications, allant de l'industrie pétrochimique, la chimie fine, l'industrie nucléaire etc.

Beaucoup de réactions organiques qui ont été réalisées avec succès dans les liquides ioniques tel que les réactions de Friedel-Crafts, Diels -Alder, Heck, la chloration, la polymérisation, l'oxydation, les réactions multi composantes. (**L. Bennini.2014**)

Réduire la dépense énergétique et favoriser l'emploi d'énergies renouvelables :

Les préoccupations croissantes sur l'épuisement des matières premières pétrolières et l'augmentation de la consommation d'énergie ont poussé au développement de procédés plus économes en énergie et à la recherche de ressources renouvelables.

Pour cela, la conception de réactions et de systèmes chimiques qui ne nécessitent pas l'utilisation de grande quantité d'énergie, est nécessaire. La réduction de la barrière énergétique lors d'une réaction s'effectue en choisissant des réactifs appropriés ou l'utilisation de catalyseurs de sorte que la transformation puisse s'effectuer à température ambiante, ou bien l'activation thermique par d'autres méthodes différentes du chauffage classique (micro-onde, ultrasons) est un exemple de ce que peuvent faire les chimistes

pour réduire les besoins énergétiques.

L'augmentation de l'efficacité énergétique d'un système chimique est seulement une partie de la solution ; les énergies alternatives sont également nécessaires. Plusieurs de ces énergies sont connues et utilisées tel les biocarburants, l'énergie solaire (thermique et voltaïque), l'énergie éolienne, l'énergie hydroélectrique....etc. **(L. Bennini.2014)**

✚ Mettre à profit les matières premières renouvelables :

Ce principe concerne l'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles (pétrole, gaz naturel...). D'après le bilan énergétique mondial de l'agence internationale de l'énergie (l'AIE), en 2004, la biomasse représentait 10,6% de la consommation énergétique mondiale et elle devrait atteindre près de 20% en 2020. Plus de 75% de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.

La source majeure sur la planète, à la fois pour les matériaux renouvelables et l'énergie renouvelable est la biomasse. Cela comprend le bois, les cultures agricoles résidus alimentaires. Des exemples de matériaux renouvelables comprennent la cellulose, la lignine et d'autres composés de bois, l'acide lactique, la chitine et l'amidon. **(L. Bennini.2014)**

La lignine, par exemple, est le déchet majeur de l'industrie du papier. Pendant de nombreuses années, elle a été brûlée sur les sites de production comme source d'énergie. Au cours des dernières

années, elle a trouvé de nouvelles applications comme dispersant, ou additif ou simplement comme matière première dans la production de produits chimiques tels que la vanilline. La chitine est autre polymère naturel abondant qui constitue les carapaces des arthropodes (crustacés par exemple). C'est un sous-produit majeur de l'industrie des fruits de mer et peut être transformée en chitosane par dés acétylation. Le chitosane a de nombreuses applications telles la purification de l'eau, des applications biomédicales et industrielles. **(L. Bennini.2014)**

✚ Réduire le nombre de dérivés qui peuvent engendrer des déchets:

«La réduction du nombre de dérivés en minimisant de groupes protecteurs ou auxiliaires». Lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/dé-protection, modification temporaire du des procédé physico chimique) doit être réduit ou éliminée.

Le principe de la protection et la dé-protection de groupements fonctionnels lors d'une synthèse a permis de grandes avancées dans la chimie des peptides et des sucres. Le travail d'optimisation du chimiste a débouché sur un éventail très large de groupement protecteur permettant des aménagements synthétique efficaces. Bien que généralement quantitatives, ces étapes de protection/dé-protection se sont avérées être un obstacle à l'élaboration de synthèses en adéquation avec les principes d'une chimie verte.

En termes d'économie d'atomes, le fait de protéger et déprotégé une fonction engendre un gaspillages d'atomes alors considéré comme des déchets. (L. Bennini.2014)

✚ Privilégier les procédés catalytiques aux procédés stœchiométriques:

Ce principe en ce qui suit : «L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométrique avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en termes de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologique)».

Dans de nombreux cas, la production de déchet est liée à la l'utilisation traditionnelle d'une quantité stœchiométrique de réactifs. La catalyse peut améliorer l'efficacité d'une réaction en abaissant l'apport d'énergie nécessaire (Figure 5), en évitant l'utilisation de quantité stœchiométrique de réactifs, et par une plus grande sélectivité des produit. Cela signifie moins de matière première et moins de déchet. En outre, elle ouvre souvent la porte aux réactions chimiques innovantes et non conventionnelles. Ainsi, la plupart des réactions chimiques possèdent leurs versions catalytiques. (L. Bennini.2014)

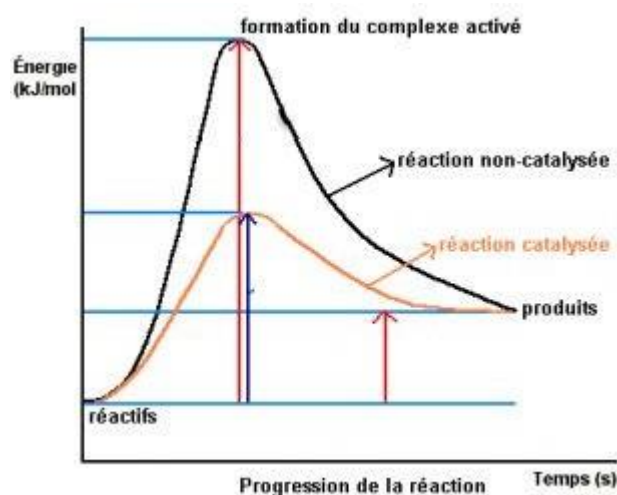


Figure 5 : La barrière énergétique lors du déroulement d'une réaction.

Au-delà de son efficacité dans la réduction des déchets. La catalyse peut permettre la réalisation de réactions défavorables. Ce fut le cas pour la réaction de métathèse, et le développement des catalyseurs de Grubbs.

La biocatalyse qui est l'utilisation de catalyseurs naturels, comme les enzymes, dans une réaction de synthèse organique, est un autre exemple de l'application des principes de la chimie verte, puisqu'il s'agit d'une approche biomimétique qui s'appuie sur l'utilisation de ressources naturelles ou des enzymes modifiés. Les conditions de réaction sont relativement douces, celle-ci peut être effectuée dans l'eau, à pression atmosphérique et à température ambiante. (L. Bennini.2014)

✚ Concevoir des produits non persistants dans l'environnement :

Le problème de la persistance des produits chimique est connu depuis longtemps et est apparu dans les premiers stades du développement de l'industrie. Dans les années 1950, par exemple, le tetrapropylène alkyl benzène sulfonate (TPPS) a été utilisé comme agent pour détergents à lessive et s'est accumulés dans les réserves d'approvisionnement en eau, en raison d'une dégradation incomplète. La situation était si critique qu'il y avait des cas où l'eau avait tendance à mousser en sortant en robinet. Cette situation a incité les industriels à chercher une solution immédiate laquelle consiste au remplacement de la chaîne ramifiée méthyle de TPPS par une chaîne linéaire comme dans le LAS (linearalkylbenzensulfonate), ce qui réduit la bio persistance (L. Bennini.2014) (Figure 6).

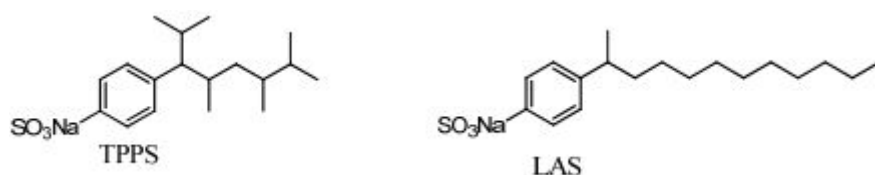


Figure 6 : Réduction de la bio persistance.

✚ **Mettre au point des méthodes d'analyses en temps réel de lutte contre la pollution :**

Le principe tel qu'énoncé consiste en «La mise au point des méthodologies d'analyse en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques ; le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et, si possible, à quantifier la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification)».

(L. Bennini.2014)

✚ **Minimiser le risque d'accidents en pratiquant une chimie à sécurité maximale :**

«Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux».

Les substances et les procédés dangereux se sont multipliés dans notre environnement de travail. La prévention des accidents commence par l'identification et l'évaluation des risques. Tous les types de dangers dus à la toxicité des produits chimiques, ou leur inflammabilité, doivent être pris en compte lors de leurs manipulations afin de prévenir les accidents tels que l'accident de Bhopal ou tragédie de Love canal, ce dépôt de déchets toxique reconnu comme la première région sinistrée américaine en 1978.

La mort d'une assistante de recherche l'UCLA (Université de Californie, Los Angeles) en janvier 2009, due à la manipulation du ter-butyllithium qui est un réactif inflammable, a sensibilisé la communauté scientifique autour de l'utilisation nombreux produits chimiques dangereux qui doivent être remplacés par d'autres produits alternatifs plus sûrs afin prévenir les accidents autant que possible. **(L. Bennini.2014)**

L'exemple du diazométhane est très représentatif de cet effort. De très nombreuses précautions doivent être prises pour l'utilisation de ce composé, comme une verrerie adéquate, des températures de réaction plutôt basses, etc. Afin de réaliser des réactions de méthylation, le triméthylsilyldiazométhane a été développé comme une alternative plus sûre. **(L. Bennini.2014)**

Matériel et méthodes

Résultats et discussion

Matériel et méthodes

Résultats et discussion

CHAPITRE I

ÉLIMINATION DE COLORANT TEXTILES PAR UV/H₂O₂

I-Introduction

La dégradation des colorants est possible par différents processus photochimiques qui exigent une source lumineuse artificielle. La plupart de ces méthodes nécessitent de longues périodes de traitement et réalisent rarement la dégradation complète de ces colorants. La particularité de ce procédé tient à la génération dans le milieu d'entités oxydantes très réactives, les radicaux hydroxyles (HO•) qui sont capables d'oxyder n'importe quelle polluant organique jusqu'à la minéralisation totale. Dans ce travail, nous nous intéresserons aux procédés de dégradation photochimiques utilisant les systèmes : UV direct, UV/H₂O₂. La dégradation de colorant a été suivie par spectromètre UV dans le but :

- De montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de dégradation de colorant azoïque.
- D'étudier l'efficacité de ce système sur la dégradation de colorant.

En fin nous avons présenté les résultats expérimentaux de la dégradation photocatalytique de colorant. Nous avons constaté que le taux de dégradation dépend de la concentration de colorant : plus la concentration est faible, plus le taux de dégradation est élevé. La dégradation est relativement plus efficace en milieu dilué.

En raison de la nature des produits étudiés, nous avons suivi l'évolution de la concentration en produits organiques dans le réacteur en fonction du temps pour des solutions soumises soit à une irradiation UV (absence de H₂O₂) soit à une oxydation par le système H₂O₂/UV.

II. Materiel Et Methodes

II.1 Caractéristiques Spectrales De Colorant

Les spectres UV/visible des colorants sont étudiés en conditions expérimentales, notamment à pH acide, basique et naturel. Pour atteindre cet objectif, nous rappelons essentiellement que :

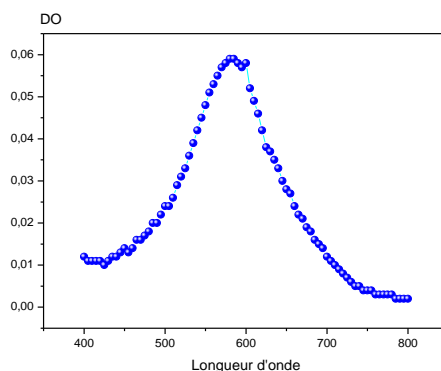


Figure (1) : Spectres d'absorbance du BS

- Le spectre du Bleu Solophényle est également caractérisé par la bande d'absorption située à la longueur d'onde 580 nm ($\epsilon_{\max} = 19607 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour une concentration de 5 ppm
- En effet, le coefficient d'absorption d'un composé n'est pas le seul paramètre qui détermine sa décomposition par rayonnement UV, l'efficacité quantique du composé est également déterminée.

Le colorant utilisé dans cette étude a été utilisé à l'état brut sans purification préalable. Une solution mère de colorant avec une concentration de 100 ppm a été préparée en dissolvant la quantité requise de colorant en poudre dans de l'eau bidistillée dans l'obscurité et en agitant magnétiquement pour faciliter la dissolution. La solution utilisée pour les opérations a été obtenue par dilution en série jusqu'à la concentration souhaitée

Le peroxyde d'hydrogène est retenu comme agent oxydant à une concentration de 90 % en poids. L'avantage de travailler à de telles concentrations est qu'on utilise de très petites quantités de quelques millilitres qui seront injectées dans la solution à traiter ; La concentration utilisée variait de 1 ppm à 5 ppm (mg/L), l'impact sur le volume réactionnel était donc négligeable. Le pH acide ou basique est obtenu en ajustant la solution à l'aide d'une solution de soude 1 N NaOH et d'acide chlorhydrique 1 N.

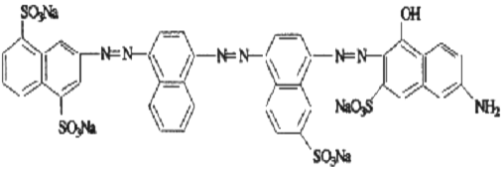
Tableau I.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude

Produit	Formule	Pureté (%)
Peroxyde d'Hydrogène	H ₂ O ₂	30%
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	95%
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98%
Acide Chlorhydrique	HCl	99%

II.2. Caractéristiques de colorant utilisé

Le colorant qui ont fait l'objet de cette présente étude est un colorant azoïque qui ce caractérise par la présence de la fonction azo (N=N) Bleu Solophenyl

Tableau I. 2. : Caractéristique de colorant chimique employé

Nom chimique	Abréviation	Structure	Classe chimique	λ max (nm)
Bleu Solophenyl GL (Direct Blue 71)	BS		Direct	600

II.2. Montage

Les expériences ont été réalisées dans un photo-réacteur équipé d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure (253.7nm) correspondant aux domaines de la photolyse des composés organiques ou du peroxyde d'hydrogène. Le photo-réacteur utilisé Composé d'une chambre d'irradiation cylindrique en acier inoxydable et d'une pompe péristaltique permettant la circulation (débit= cte) et l'homogénéisation de la solution. La lampe UV, en position axiale, est protégée de la solution à photolyses par une gaine protectrice en verre. Un système de régulation comprenant une source froide permet d'éviter une élévation de température due à l'échauffement de la lampe et de maintenir la température constante. Toutes les expériences ont été réalisées en partant d'un volume initial de la solution à 1 L. correspondant au volume utile du réacteur et du circuit de recirculation. L'eau oxygénée H₂O₂ a été retenue comme oxydant.

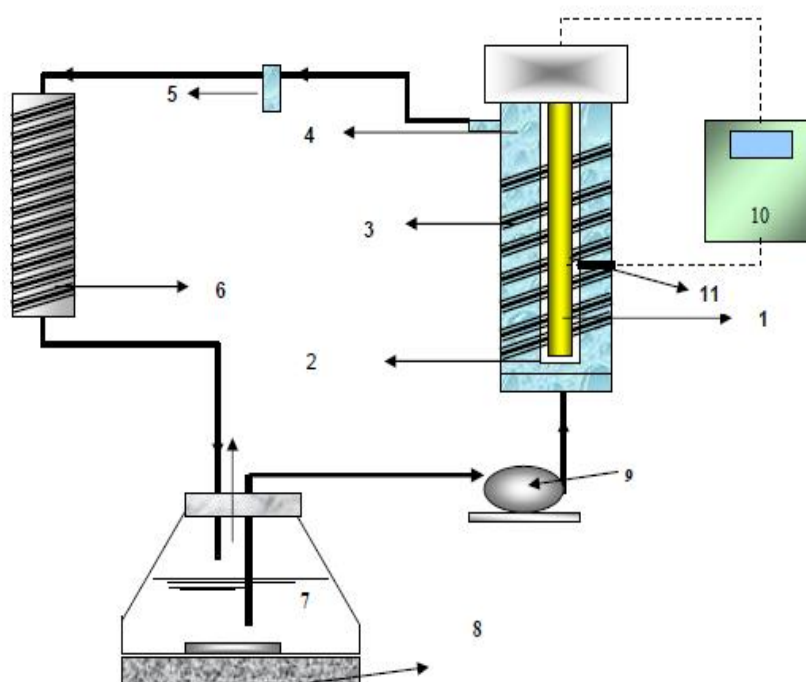


Figure (2) : Réacteur pour le procédé UV/H₂O₂

(1) Lampe UV (2) Jacquette de la lampe en quartz (3) Réacteur cylindrique en inox (4) Système de refroidissement (6) Système de refroidissement à eau (8) Agitateur magnétique (9) Pompe centrifuge (11) Actinomètre (5) Point d'échantillonnage (7) Eau brute à traiter (10) Alimentation électrique

II.3. Protocoles des essais

Périodiquement, un échantillon est prélevé dans la cuve contenant le volume d'eau à traiter pour analyse. Tout d'abord, il passe par un processus de mesure du pH. Ensuite, des spectres d'absorption de 380 nm à 700 nm ont été pris. Lorsque les tests sont effectués à un pH autre que le pH normal de la solution. Le pH de la solution à traiter est ajusté à différentes valeurs entre pH acide (3) et pH basique (10) avec HCl ou NaOH.

II.4. Méthodes d'analyse

La méthode analytique utilisée dans cette étude est la spectroscopie ultraviolette-visible, pour surveiller la décoloration et surveiller la minéralisation partielle ou totale de l'eau de colorant. Pour son utilisation, la spectrophotométrie nécessite l'établissement de courbes d'étalonnage reliant l'absorbance à la concentration de l'échantillon à analyser.

II.4.1. Spectrophotométrie

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique spectroscopique quantitative basée sur la mesure de l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique contenue dans une solution, OPTIZEN 2120 UV, est adapté pour l'analyse des composants qui exigent plusieurs longueurs d'ondes. Avec une gamme de 190 nm à 1100 nm, une grande capacité de stockage des données par rapport aux autres, analyse rapide d'une large gamme d'échantillons.

III. Résultats et discussion

Dans le cadre de nos travaux, nous avons réalisé des expériences de photolyse directe UV sur ce colorant, ces expériences ont été réalisées en utilisant un réacteur statique de type tubulaire, sous éclairage externe assuré par une lampe germicide.

III.1. Modélisation de l'influence de la présence de H_2O_2 sur la photolyse de colorant BS

Les expériences de dégradation du colorant BS par photolyse UV ont été réalisées avec et sans la présence de H_2O_2 au pH de la solution. Les résultats sont présentés dans la figure I.5 ci-dessous.

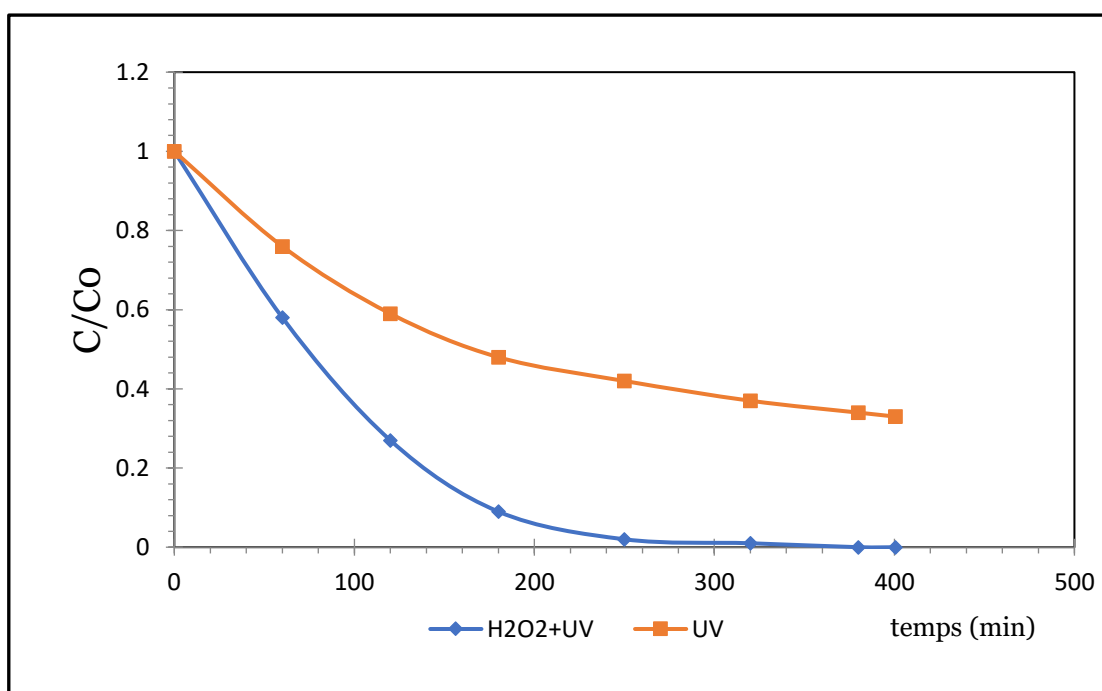


Figure (3) : Modélisation de l'influence de la présence de H_2O_2 sur la photolyse de colorant BS

Nous avons observé que le processus de décoloration était plus rapide que la photolyse directe avec la lumière UV. Ce processus de décoloration peut s'expliquer par la disparition progressive de certaines des bandes les plus intenses situées dans la région visible (662 nm). De plus, ce processus peut également impliquer la destruction progressive du système de conjugaison, responsable de la production de la couleur. On ne peut cependant pas parler à ce stade de minéralisation complète, car si les composés aromatiques disparaissent, les composés linaires restent dans ce milieu.

III.2. Evolution spectrale du processus de décoloration de colorant en fonction du temps de traitement

Dans nos conditions expérimentales déterminées ($C = 3$ ppm dans le colorant respectif), L'évolution de la solution aqueuse de colorant a été suivie qualitativement et quantitativement par spectrophotométrie. La figure 4 suivante montre la transformation chimique de la solution traitée par le procédé UV. Les temps de traitement sont spécifiés pour le colorant. La fin du traitement est obtenue par l'apparition d'un produit saturé aux basses longueurs d'onde. La dégradation du produit a été suivie par spectroscopie infrarouge par balayage entre 580 et 600 nm

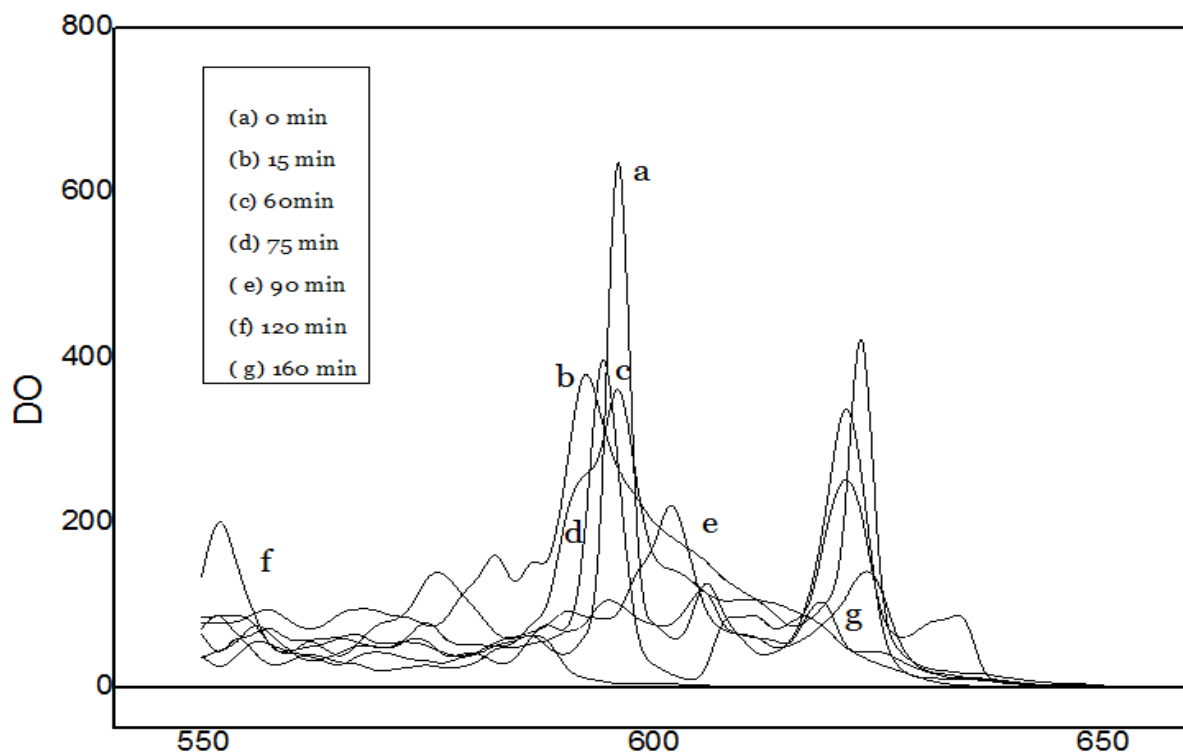


Figure (4) : Evolution spectrale du processus de décoloration de colorant en fonction du temps de traitement. (3ppm)-H₂O₂ (3mL) BS

Le spectre infrarouge montre que la disparition du colorant de départ suite à l'action oxydante des radicaux hydroxyles est accompagnée par la formation de composés intermédiaires aromatiques qui absorbent dans l'intervalle 220 et 280 nm. Ces derniers subissent à leur tour l'action dégradante des radicaux hydroxyles.

III.3 Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de colorant BS.

La détermination de la cinétique de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physicochimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour concevoir et optimiser les systèmes industriels. L'étude de la cinétique de réaction photocatalytique du colorant en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale du colorant de 1 à 5 ppm au pH de la solution. La figure I.7 présente la cinétique de dégradation du colorant au fil du temps.

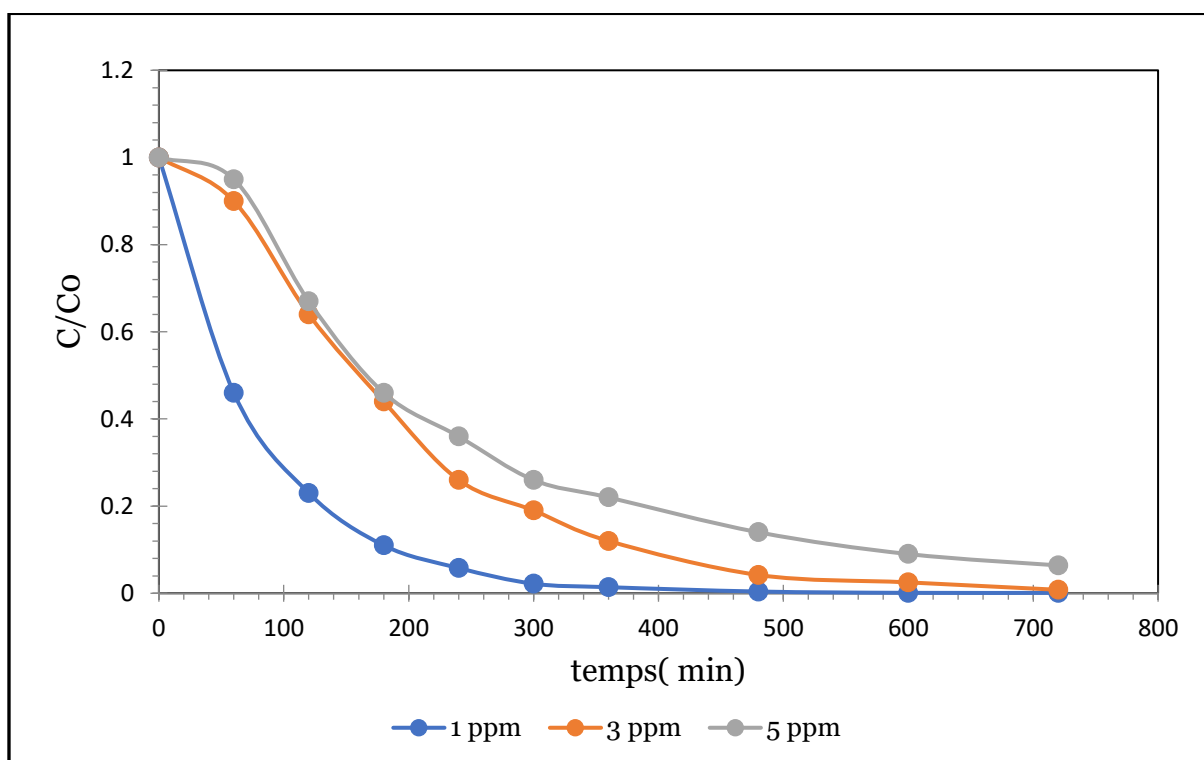


Figure (5) : Modélisation de l'influence de la concentration de départ sur la photolyse de différent colorant BS.

Les résultats montrent que, lors de l'irradiation de la solution, le colorant est complètement éliminé à trois concentrations différentes. Le temps nécessaire pour une élimination complète dépend de la concentration initiale. De plus, plus la concentration initiale du colorant est

élevée, plus la durée d'irradiation nécessaire augmente nettement.

III.3.1. Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)

Les radicaux hydroxyles étant des réactifs dont le temps de demi-vie très court durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes (**Jacob, 1995**). Il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une valeur quasi-stationnaire c'est-à-dire que leur vitesse de formation est égale à leur vitesse de disparition dans le milieu réactionnel. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation :

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\}_{\text{photolyse}} + \left\{ -\frac{d[R]}{dt} \right\}_{\text{HO}\bullet}$$

Equation III.1

La photolyse à 620 nm peut être représentée par une loi cinétique de pseudo-premier ordre. L'oxydation par les radicaux hydroxyles est théoriquement représentée par une loi cinétique du second ordre global ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en HO•. Mais comme la concentration en radicale hydroxyde est quasi-stationnaire la vitesse de formation égale à la vitesse de disparition, on peut considérer la concentration à l'équilibre en radicaux HO• comme une constante. Par suite l'expression cinétique de l'oxydation par les radicaux HO• peut être assimilée à une loi de pseudo-premier ordre.

$$\ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = k_{app} \text{HO}\bullet \cdot t$$

Equation III.2

avec $k_{app} \text{HO}\bullet = k_{esc.ordre} [\text{HO}\bullet]$ et $[\text{HO}\bullet] = \text{cte}$

L'équation cinétique globale devient donc :

$$\ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = (k_{app} [\text{HO}\bullet] + k_{app. Photo}) \cdot t = k_{app. tot} \cdot t$$

Equation III.3

Où

V : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L)

K_{ap} : constante apparente de dégradation (h^{-1})

$[R]$: concentration en solution du colorant (mg/L)

t : Temps d'irradiation (h)

L'application de cette simple loi du premier ordre aux résultats sur la dégradation de colorant conduit à une application très correcte.

Les figures I.8 illustre le traçage de $\ln \frac{[R]_0}{[R]_t}$ en fonction du temps pour le colorant à différentes concentrations initiales. La figure montre que, la dégradation photocatalytique de colorant, suit en effet une cinétique de premier ordre dans notre cas c.à.d. pour la solution diluée ce qu'on n'a pas des fois dans le cas des solutions concentrées. Les constantes apparentes de disparition sont dans l'ordre décroissant avec l'augmentation de la concentration ce que justifiée-nos résultats.

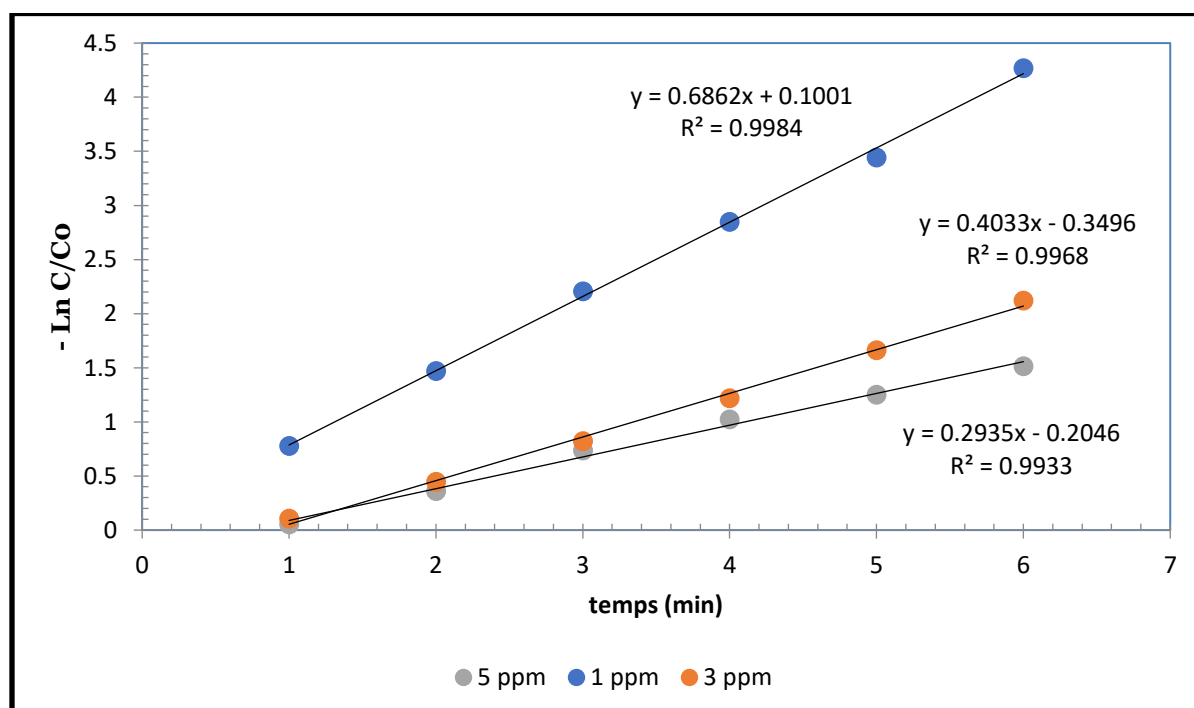


Figure (6) : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la photolyse de colorant BS

Tableau I.3 : Constantes de vitesses apparentes (kapp) de l'influence de la concentration initiales de la solution sur la photolyse

Concentration	Bleu solfonyle	
	K	R ²
1ppm	0.686	0.998
3ppm	0.403	0.996
5ppm	0.293	0.993

Cette loi cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation de colorant par le système UV est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales comme le montre les Figures I.8 et les valeurs des coefficients de corrélation des droites obtenues. On constate que la constante apparente de réaction (kapp) augmente lorsque la concentration initiale en colorant diminue.

À partir de ce tableau, on peut déduire que :

- Les constantes apparentes dépendent des conditions opératoires appliquées (concentration de colorant, volume en H₂O₂, PH de la solution)
- Les constantes apparentes de ce colorant sont de même ordre
- La valeur de la constante apparente augmente avec des concentrations plus faibles
- Les constantes de vitesse absolues des colorants (BH), (BC) sont très proches. Ceci peut être expliqué par le fait que ces colorant appartiennent à la même famille

III.4. Modélisation de l'influence de volume en H₂O₂ sur la photolyse de colorant BS

La dégradation de colorant (5ppm, pH de la solution) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différents volumes de peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures suivantes.

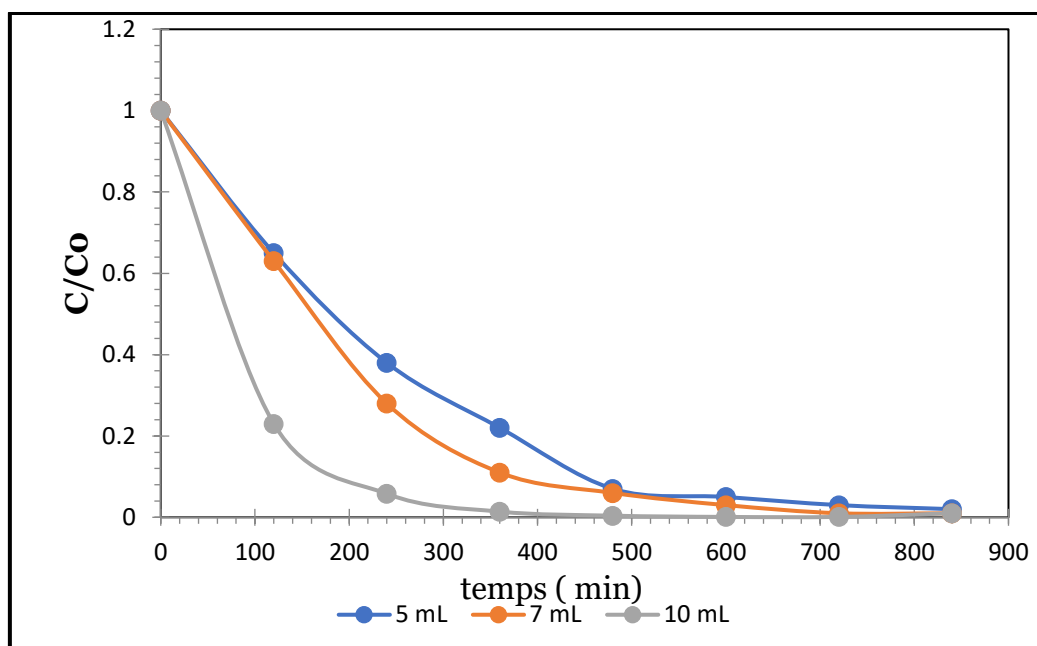


Figure (7) : Modélisation de l'influence de volume en H_2O_2 sur la photolyse de colorant BS

Ces résultats montrent que le meilleur rendement est donné par le volume en catalyseur H_2O_2 le plus élevé : Ceux-ci peut être expliquée, par le faite qu'une concentration faible ne produit pas suffisamment d'entité oxydante HO^\bullet responsable de la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur va engendrer une augmentation du nombre de sites actifs dans la solution (Capon et al, 1999) qui conduira à un nombre plus important de radicaux hydroxyles favorisant une très bonne dégradation des colorant.

III.4.1. Approche cinétique (détermination des constantes cinétiques)

L'application d'une simple loi du premier ordre aux résultats sur l'effet de volume conduit à une application très correcte, comme le montre les Figures I.10

Ces résultats montrent que la vitesse initiale d'oxydation de colorant augmente, lorsque le volume en H_2O_2 augmente car la constante cinétique passe de 0.006 à 0.011 puis se stabilise pour des volumes élevés.

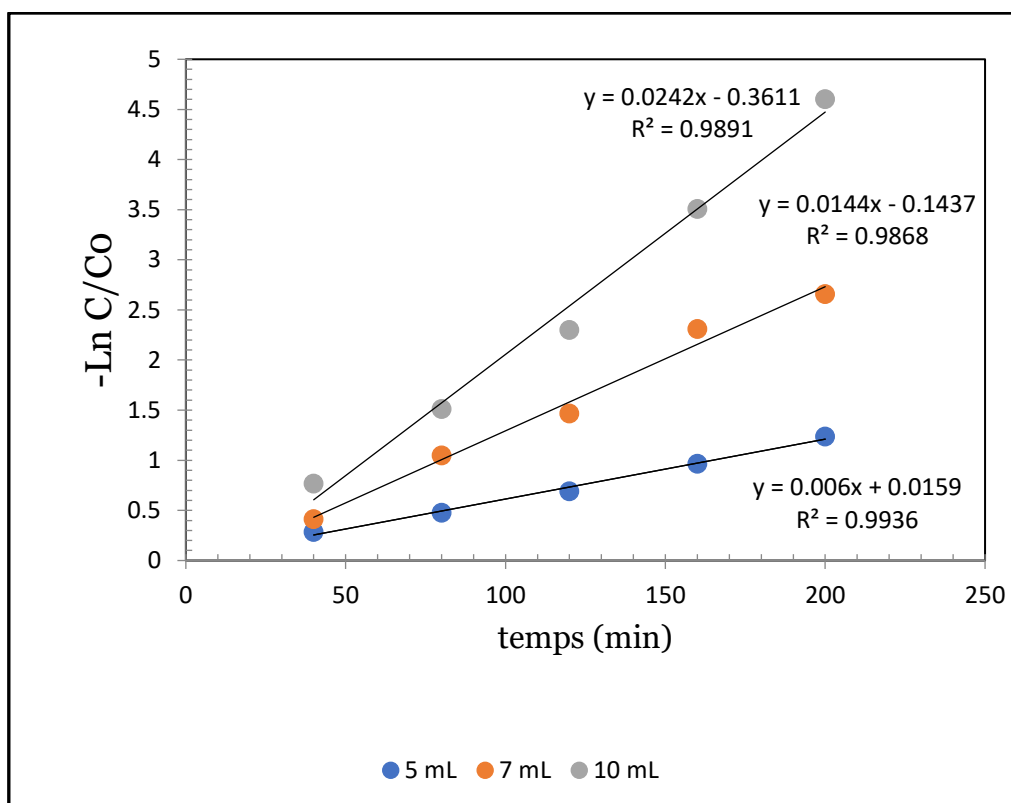


Figure (8) : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de volume en H₂O₂ sur la photolyse de colorant BS

Tableau I .4 : Constantes de vitesses apparentes (*k_{app}*) de l'influence de volume en H₂O₂ sur la photolyse

Volume H ₂ O ₂	Bleu solfonyle	
	K	R ²
5 mL	0.324	0.999
7 mL	0.381	0.994
10 mL	0.677	0.993

Cette interprétation cinétique montre plus clairement que :

- Les constantes apparentes de ce colorant ne sont pas de même ordre.
- La valeur de la constante apparente augmente avec des volumes plus grands.

III.5. Modélisation de l'influence de pH de la solution sur la photolyse de colorant BS

Le PH joue un rôle marquant et ardu dans le système de photolyse en présence d'un catalyseur (Guitonneau, 1988b ; Tace, 1992). En effet, le pKa de H₂O₂ est de 11,7 et à partir de PH 8,5-8,7, l'effet de la présence de HO₂⁻ est significatif. On peut donc avoir deux effets.

- L'accélération de la vitesse de dégradation due à l'accélération de la réaction de photolyse de HO₂⁻ ($\epsilon_{HO_2^-} = 240 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{H_2O_2} = 18,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- La diminution de la vitesse de dégradation due à la compétition plus élevée de la réaction des radicaux HO[•] avec HO₂⁻, puisque la constante de vitesse du radical HO[•] avec l'ion HO₂⁻ est plus importante (100 fois plus grande) qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène ce que l'on constate dans le cas des colorant. La figure I.9 rapporte les cinétiques de dégradation de colorant en fonction du pH.

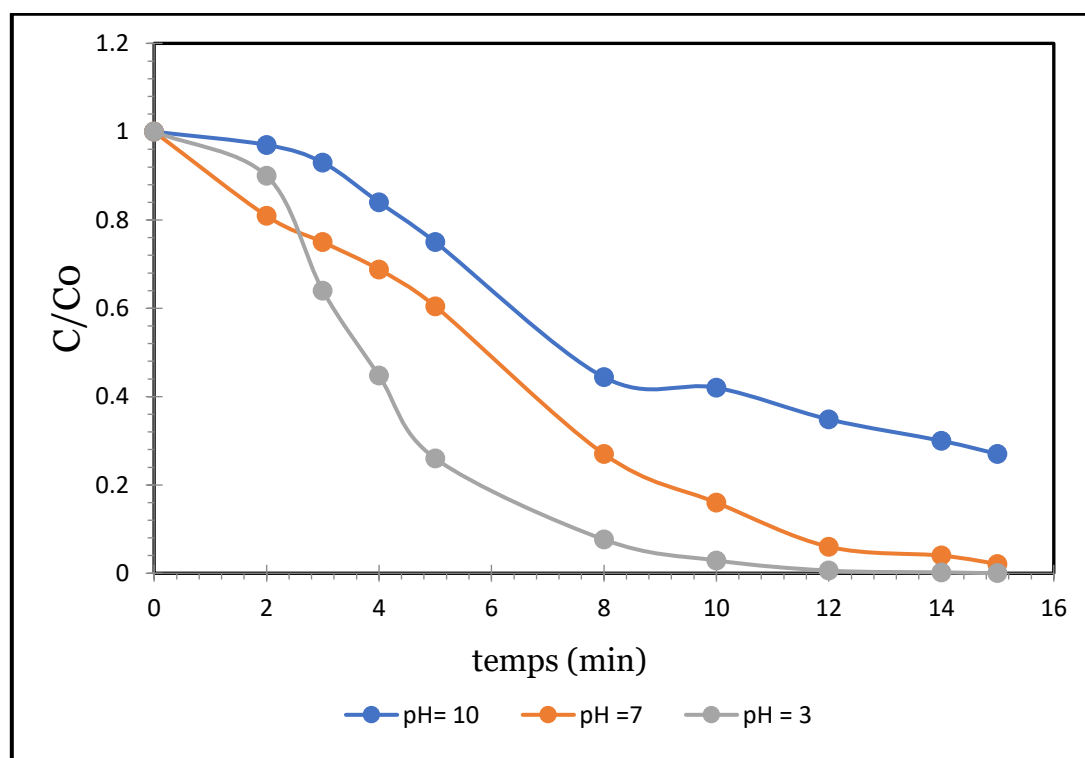


Figure (9) : Modélisation de l'influence de PH de la solution sur la photolyse de colorant BS

Les résultats de ces tests montrent qu'un meilleur rendement de la dégradation photocatalytique est obtenu en milieu acide (PH = 3), il est de l'ordre de 99,85 % avec un volume en H₂O₂ égale à 5ml. Les résultats sont représentés par la figures I.10

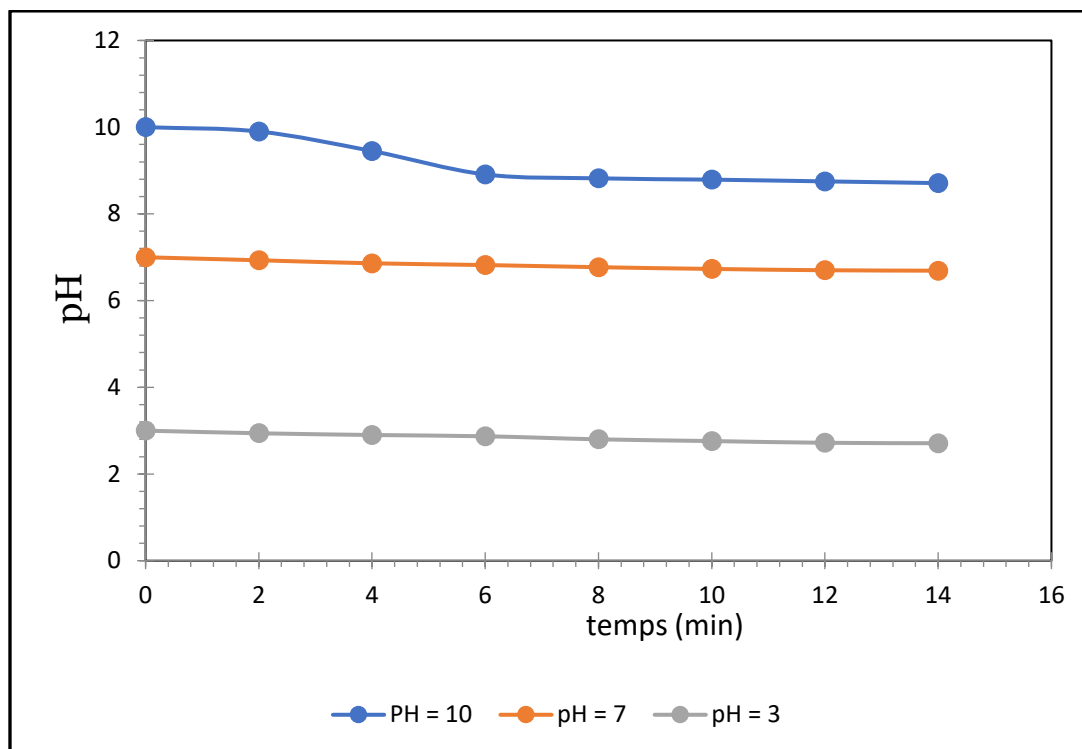


Figure (10) : Evolution du pH de la solution de colorant à dégrader par le procédé UV/H₂O₂ BS

L'évolution du pH de la solution montre que quel que soit le pH initial de la solution de colorant décroît faiblement pour arriver à des paliers correspondants aux mêmes domaines. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'atteinte d'un équilibre.

III.5.1. Approche cinétique (*détermination des constantes cinétiques*)

De la même manière, pour l'effet de pH, en observant les cinétiques de photodégradation de colorant, nous constatons que les points expérimentaux forment une droite entre 0 et 6 heures d'irradiation. Ce qui serait en accord avec une cinétique de photo disparition d'ordre 1. Le tableau I.5 regroupe les constantes cinétiques du premier ordre et les coefficients de régression linéaire pour le colorant.

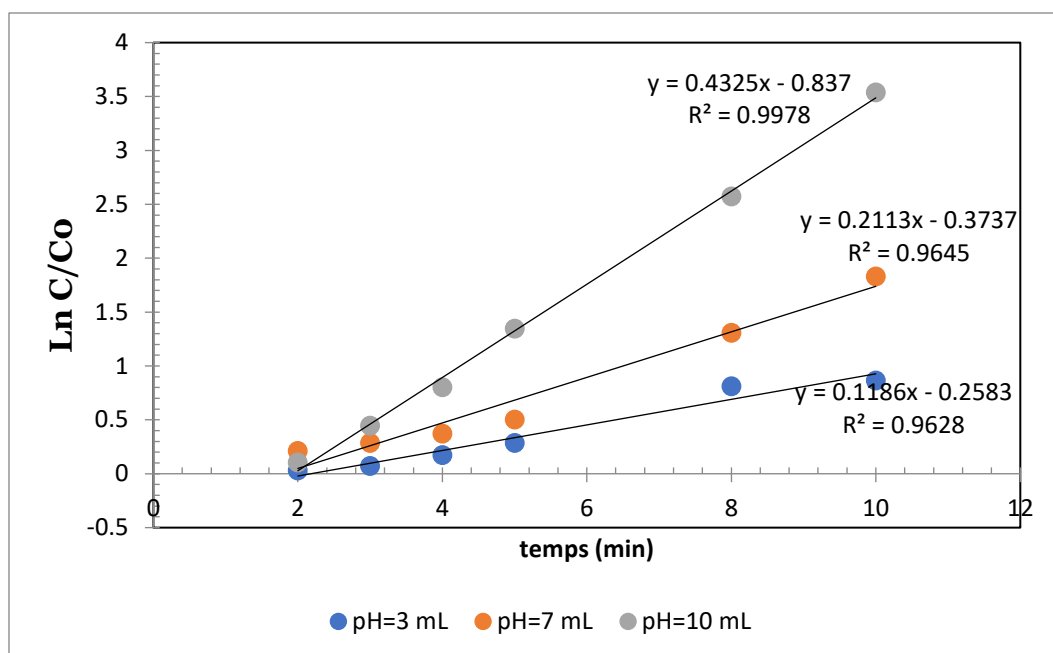


Figure (11) : Détermination des constantes de vitesse apparentes de l'influence de pH sur la photolyse de colorant BS

Tableau I.5 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) de l'influence de PH sur la photolyse de colorant

pH	Bleu solfonyle	
	K	R^2
10	0.432	0.997
7	0.211	0.964
3	0.118	0.962

- Les constantes apparentes de ce colorant ne sont pas de même ordre.
- La valeur de la constante apparente augmente avec des valeurs de pH plus grands.

IV. Durabilité et les impacts environnementaux de la photolyse

La chimie verte s'attache à économiser les ressources en matières premières et énergie et à respecter

.L'environnement et le bien être des consommateurs. La chimie verte aide les chimistes à examiner la durabilité et les impacts environnementaux des produits et procédés chimiques fabriqués par l'homme. Ainsi, on considère les effets d'un produit chimique en laboratoire, Les douze principes de la chimie verte fournissent un moyen d'évaluer ces effets. Nous allons évaluer le processus de photolyse dans la réaction d'élimination.

Le principe de prévention

Le principe de prévention, dans le contexte de la chimie verte, consiste à éviter autant que possible l'utilisation de substances dangereuses et à réduire la quantité de déchets générés dans un processus chimique. La photolyse peut jouer un rôle important dans la mise en œuvre de ce principe en permettant d'obtenir des produits chimiques à partir de précurseurs moins dangereux, et en réduisant l'utilisation de réactifs et des solvants. Cette propriété est un atout majeur pour le développement de la **chimie verte**. Les **réactions** photochimiques permettent la rupture d'une ou plusieurs liaisons. La réduction de la quantité de déchets générés, et la dégradation de produits chimiques pour réduire leur toxicité le premier principe, dit principe de prévention, peut être quantifié par le facteur E (ou facteur environnemental de Sheldon), défini dès 1992 comme suit :

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{masse\ des\ déchets}}{\mathbf{masse\ du\ produit.}}$$

La photolyse peut être considérée comme une méthode de prévention car facteur environnemental de Sheldon égale à 0

Une économie atomique

est une approche qui cherche à maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produit au cours de la synthèse. Elle permet de réduire la quantité de résidus de réaction, voire de les supprimer totalement. La photolyse, quant à elle, est

un processus chimique qui utilise la lumière pour décomposer les molécules. Dans le contexte de la chimie verte, la photolyse peut être considérée comme une méthode économe en atomes, car elle permet l'élimination des polluants organiques en utilisant uniquement la lumière sans la production des déchets. Une valeur proche de 1 de EA met en évidence le peu de perte d'atomes en sous-produits lors de la réaction. Dans une réaction sans sous-produit prévu, $EAt = 1$. (X. Bataille, ENCPB ,2007).

Synthèses chimiques moins nocives :

Dans le cadre de la chimie verte, il est essentiel de concevoir des méthodes de synthèse chimique qui minimisent les risques pour la santé humaine et l'environnement. Cela implique l'utilisation de réactifs et de conditions réactionnelles moins dangereux, ainsi que la production de produits finaux qui sont peu ou pas toxiques.

La photocatalyse par H_2O_2 /UV offre des avantages dans cette optique. Tout d'abord, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme réactif présente un profil de sécurité relativement élevé par rapport à d'autres composés chimiques plus toxiques. Le peroxyde d'hydrogène est une substance largement utilisée dans de nombreux domaines, tels que la médecine et l'hygiène, et est généralement considéré comme sûr lorsqu'il est manipulé correctement. De plus, la photocatalyse par H_2O_2 /UV permet la dégradation des polluants en produits finaux non toxiques tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O). Cela signifie que les substances dangereuses présentes dans les polluants sont transformées en composés inoffensifs qui ne posent pas de risques pour la santé humaine ou l'environnement.

Concevoir des produits chimiques efficaces mais peu ou pas toxiques :

La photodégradation peut contribuer à la conception de produits chimiques plus efficaces mais moins toxiques pour l'environnement et les humains. De plus, la photodégradation peut être utilisée avec des matières premières renouvelables pour produire des produits plus durables et respectueux de l'environnement, ce qui est un autre moyen d'augmenter l'efficacité et de réduire la toxicité chimique (Lancaster (2002)). En résumé, la photodégradation peut jouer un rôle important dans la conception de produits chimiques plus efficaces et moins toxiques, qui répondent aux exigences de durabilité environnementale. En adoptant la photocatalyse par H_2O_2 /UV comme méthode de dégradation des polluants, il est possible de réduire les risques associés aux synthèses chimiques traditionnelles, qui utilisent souvent des réactifs toxiques et

génèrent des sous-produits nocifs. Cette approche favorise la conception de synthèses chimiques plus sûres et plus respectueuses de l'environnement.

✚ **Le choix des solvants de réaction et de purification** est essentiel car ils constituent l'une des principales sources de contamination chimique. S'il n'est pas toujours aisé de le faire éliminer complètement les solvants du procédé, il est cependant possible de s'orienter vers des solvants dits "verts". Un solvant est dit vert lorsqu'il est conforme aux principes de la chimie verte : il doit être stable, peu toxique, facile à mettre en œuvre, sans risque ou avec des risques limités d'inflammabilité et d'explosivité à condition le solvant vert doit rester efficace . des études montrent que l'eau est le solvant 100% compatible avec les Douze Principes de la Chimie Verte car elle est stable et non toxique. (**Solène Fortune**). D'une idée « naturelle », l'eau apparaît comme le solvant le plus vert qu'il soit. Bien qu'utilisée comme solvant depuis les débuts de la synthèse organique, l'émergence du concept de chimie verte a généré un regain d'intérêt pour l'eau en tant que solvant.

✚ **Le principe numéro 6 de la chimie verte vise à minimiser la consommation d'énergie** Cependant, la photolyse peut également nécessiter l'utilisation de lampes et d'autres équipements pour générer la lumière nécessaire à la réaction, ce qui peut augmenter la consommation d'énergie. Il est donc important de prendre en compte les coûts énergétiques globaux de la technique de photolyse, y compris la production et l'élimination des équipements utilisés, et d'évaluer si elle est la méthode la plus durable et la plus efficace pour réaliser une synthèse donnée.

✚ **Le principe 7 de la chimie verte stipule que les matières premières doivent être renouvelables et dérivées de l'agriculture,**

La foresterie ou d'autres sources de matières premières renouvelables. On peut dire que la photolyse est une technique qui répond à ce principe, car la photo dégradation utilise la lumière comme source d'énergie pour rompre les liaisons chimiques et produire des produits chimiques, et comme on sait que la lumière est une énergie renouvelable. La photocatalyse n'a cessé de croître. Au cours des 20 dernières années, plus de 76 000 références sont apparues dans la littérature. La photocatalyse hétérogène est une technique peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. L'environnement. C'est une solution idéale aux préoccupations environnementales à condition qu'il soit utilisé dans des conditions d'éclairage réalistes. La photocatalyse y trouve principalement des applications dans la purification de l'eau et de l'air ou dans la production de carburants comme

l'hydrogène. (Séma Golonu, 2021).

✚ Le principe n°8 de la chimie verte est « réduire produit dérivé »

C'est préférer (lorsque c'est possible) mettre en œuvre des réactions directes. En effet, les étapes .

Intermédiaires consomment des produits chimiques qui vont, fatalement devenir des déchets. Ce principe est étroitement lié à la photolyse, une technique qui utilise la lumière pour rompre les liaisons des molécules et les convertir en produits chimiques plus simples. Après les réactions A et B, il y a deux hypothèses : la première est que aucun sous-produit ou déchet ne peut être produit c'est à dire 0 déchets Cela confirme que la photodégradation est une méthode de transformation de molécules qui ne génère pas de déchets, contrairement à d'autres méthodes de synthèse chimique qui peuvent produire de grandes quantités de déchets toxiques (Anastas, P. T. ; Warner, J. C (1998)). Ainsi, la photodégradation peut être considérée comme une technologie chimique verte qui contribue à la mise en œuvre du principe n°8 de la chimie verte en réduisant des produits dérivés. Photolyse offre des avantages dans la réduction des produits dérivés, en particulier lorsqu'elle est utilisée pour la dégradation des polluants organiques. En utilisant des réactifs tels que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et la lumière UV, cette technique génère des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) qui ont une forte capacité d'oxydation. Ces radicaux hydroxyles réagissent avec les polluants organiques, les décomposant en produits finaux non toxiques tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O). Deuxième hypothèse Si la production de sous-produits nuisibles pour l'environnement se produit lors de la photolyse, cela signifie en effet que la technique entre en conflit avec le huitième principe de la chimie verte.


✚ **Catalyse** : un catalyseur est une substance rajoutée à une solution chimique et qui rend possible une réaction chimique. Il accélère la vitesse de réaction en abaissant l'énergie nécessaire à apporter pour que deux molécules réagissent entre elles. Le catalyseur sort inchangé du processus chimique, il est donc recyclable. les réactions catalytiques sont des réactions réalisées en présence d'un catalyseur. Cet élément solide ou liquide accélère la vitesse de la réaction en abaissant le seuil d'énergie nécessaire pour permettre à la réaction de se produire. Le catalyseur permet donc d'économiser de l'énergie et de réduire le temps de réaction. Il a en outre la propriété d'être sélectif. Alors qu'une réaction classique donne souvent, outre le produit recherché, des co-produits ou sous-produits non désirés, la présence d'un catalyseur favorise la formation du produit recherché uniquement. Les avantages de l'utilisation de la photocatalyse avec H_2O_2 /UV par rapport aux procédés stœchiométriques (Moins respectueuses de l'environnement) dans la chimie verte sont :


1. Une sélectivité plus élevée des procédés catalytiques : ils favorisent la formation

du produit désiré, tout en minimisant les sous-produits indésirables. Cela augmente l'efficacité et la pureté des produits finaux.

2. Des conditions de réaction moins sévères : les procédés catalytiques nécessitent généralement des conditions de température et de pression moins élevées que les procédés stœchiométriques, ce qui réduit la consommation d'énergie globale et contribue à une approche plus respectueuse de l'environnement.

En somme, l'utilisation de la photocatalyse avec H_2O_2 /UV permet de concevoir des processus chimiques durables et respectueux de l'environnement et de contribuer à la mise en place d'une chimie verte.

 **Principe de biodégradation** un produit chimique finira irrémédiablement par devenir un déchet. Lorsque cela est possible, il vaut mieux le concevoir avec l'idée que tout ou partie du déchet qu'il va devenir peut être recyclé. Il doit de plus être conçu de manière à ce que sa dégradation future, naturelle ou accélérée, ne conduise pas à la création de sous-produits dangereux que deviennent les produits chimiques à la fin de leur utilisation ? Voici la question soulevée par le principe dix. Ainsi, les produits chimiques, s'ils ne peuvent être recyclés, doivent pouvoir se dégrader sans nuire à l'environnement. Le cycle de vie des produits doit être « du berceau à la tombe ». La photolyse peut être utilisée pour décomposer les substances nocives en composants moins nocifs. Les techniques de photodégradation peuvent être utilisées pour décomposer les polluants organiques dans les eaux usées, les solvants organiques dans l'air et les polluants organiques dans le sol. En chimie verte, la photolyse est souvent utilisée pour la synthèse sélective de composés organiques à partir de précurseurs moins toxiques et plus respectueux de l'environnement. Cela réduit la production de déchets dangereux et réduit l'impact environnemental des procédés chimiques.

 **Analyse en temps réel** : Les méthodes analytiques, respectant elles-mêmes les principes de chimie verte, doivent être développées pour suivre en temps réel les processus de fabrication afin d'éviter la formation de produits dangereux et toute pollution, de contrôler les échantillons et de développer la traçabilité. L'analyse en temps réel peut être utilisée en conjonction avec l'analyse photométrique pour mesurer les niveaux de contaminants avant et après le traitement. Grâce à l'analyse en temps réel de paramètres clés, tels que la concentration de composés organiques ou les niveaux de pH, il est possible de surveiller le processus de traitement en temps réel et de s'assurer que les niveaux de polluants sont suffisamment réduits pour éviter la contamination (J.H. Clark , S.J. Tavener .2007)

Diminution des risques chimiques

Le dernier principe trait à la prévention des accidents par une diminution des risques chimiques, les procédés étant choisis de façon à limiter les risques d'accidents, de rejets, d'explosions, d'incendies Photolyse utilisé la lumière UV comme source d'activation élimine le besoin d'une source de chaleur externe, réduisant ainsi les risques d'incendie et d'explosion

.Tout risque, compris dans les transports, sera évalué et pris en compte dans un plan de prévention.

CONCLUSION

CONCLUSION

CONCLUSION

Notre étude a montré que le colorant azoïque il est totalement éliminé de la solution d'une part par photolyse directe UV et d'autre part par un procédé d'oxydation avancée : H_2O_2/UV , Cette technique est basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse. Un avantage important de ce procédé est la diminution significative des doses de réactifs et par conséquent l'élimination de la formation des boues.

L'étude de l'influence des facteurs qui affectent la dégradation photolytique, a montré que

-Le procédé d'oxydation avancée photolyse est capable de dégrader efficacement le colorant.

-La dégradation photo-catalytique de colorant est corrélée à la sensibilité de ce colorant par rapport à la concentration initiale en colorant car la constante cinétique de dégradation augmente à mesure que la concentration initiale du colorant diminue.

-L'existence d'un rapport étroit entre la teneur en eau oxygénée initiale et la concentration initiale de colorant à dégrader. Ce rapport n'est pas parfaitement défini mais une concentration en eau oxygénée insuffisante donnera des taux d'abattements faibles et de grandes quantités en eau oxygénée peut inhiberont le mécanisme radicalaire ayant lieu dans ce genre de dégradation.

-Le PH est un paramètre à prendre en considération. L'efficacité est meilleure pour de PH acide l'utilisation d'un catalyseur qui, accélère la dégradation. Cette accélération est encore plus nette avec de potentiel en hydrogène basique.

La chimie verte est une approche radicalement nouvelle des problèmes posés par les activités chimiques industrielles. Jusqu'à présent, encadrés par la législation, les industriels cherchaient à minimiser l'exposition aux dangers en contrôlant les substances toxiques à tous les stades des procédés : manutention, utilisation, traitement et élimination. La chimie verte propose de traiter les problèmes à la source en développant des processus sans dangers ! Il existe bien sûr des barrières à son développement à une échelle globale : l'activité commerciale impose la rentabilité et un procédé vert ne remplacera un procédé traditionnel polluant que si son retour sur investissement est

CONCLUSION

suffisamment rapide pour attirer les dirigeants et les investisseurs. Il faut pour cela compenser les coûts de démantèlement de l'ancien procédé et de mise en place du nouveau.

Le principal défi de la chimie verte est sans doute maintenant de développer des procédés qui présentent également un avantage économique sur les procédés traditionnels pour être adoptés par l'industrie.

En adoptant la photolyse dans nos procédés chimiques, nous pouvons contribuer à la préservation de l'environnement en limitant les impacts négatifs sur la santé humaine et les écosystèmes. Cependant, il est important de continuer à améliorer cette technologie en optimisant les catalyseurs, en étudiant les mécanismes réactionnels et en recherchant de nouvelles applications.

En définitive, la photolyse ouvre la voie à une chimie verte plus durable, où les procédés chimiques sont conçus de manière à minimiser les risques pour l'environnement et la santé, tout en favorisant l'efficacité et la rentabilité. En exploitant pleinement le potentiel de cette technologie, nous pouvons contribuer à un avenir plus propre et plus durable.

Références

Référence

- Anastas, P. T. ; Warner, J. C., Green chemistry theory and practice, Oxford, Oxford university press, 1998, 135p.
- Asghar, A., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of cleaner production*, 87, 826-838.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.
- Barclay, S., & Buckley, C. (2000). Waste minimisation guide for the textile industry: a step towards cleaner production. The Pollution Research Group University of Natal Durban South Africa for the Water Research Commission, 1.
- Bouchard, C., Kouadio, P., Ellis, D., Rahni, M., & Lebrun, R. E. (2000). Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable. *Vecteur environnement*, 33(4), 28-38.
- Chollom, M. N., Rathilal, S., Pillay, V. L., & Alfa, D. (2015). The applicability of nanofiltration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent. *Water SA*, 41(3), 398-405
- Desjardins, R. (1990). *Le Traitement des Eaux*. 2e Edition Revue. Ecole Polytechnique
- Easton J.R., The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.
- forestiers (Khodabandehloo et al., 2017; Deniz et Kepekci, 2017; Bouguettoucha et al., 2015),algues (Fazal et al., 2018; Mahalakshmi et al., 2015; Nautiyal et al., 2016) Fazal, T., Mushtaq, A., Rehman, F., Khan, A. U., Rashid, N., Farooq, W., ... & Xu, J. (2018). Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3107-3126.
- Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(4), 449-505.
- J.H. Clark , S.J. Tavener, *Org. Process Res. Dev.*, 11, 149 (2007).
- Jadhav, A. J., & Srivastava, V. C. (2013). Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon.

Chemical engineering journal, 229, 450-459

- Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and pigments*, 51(1), 25- 40.
- L. Bennini, "Etude Comprative de la Reaction de Biginelli entre le Chauffage Conventonnel et l'Irradiation sous Micro-ondes" Univesity Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. **2014**,6-17.

-Lancaster, M., *Green chemistry, an introductory text*, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2002, 310 p.

- Liang, C. Z., Sun, S. P., Li, F. Y., Ong, Y. K., & Chung, T. S. (2014). Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 469, 306-315.
- Mahalakshmi, S., Lakshmi, D., & Menaga, U. (2015). Biodegradation of Different Concentration of dye (Congo red dye) by using Green and Blue Green Algae. *Int J Environ Res*, 9(2), 735-744.
- Montgomery, J. M. (1985). *Water treatment: principles and design*. John Wiley & Sons
- Nautiyal, P., Subramanian, K. A., & Dastidar, M. G. (2016). Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in-situ transesterification: alternate use of waste of biodiesel industry. *Journal of environmental management*, 182, 187-197.
- P. T. Anastas, J. C. Warner «*Green Chemistry, Theory and Praticce*" Oxford University Press, Oxford, UK, **1998**.
- P. T. Anastas, *GreenChemistry as Applied to Solvents*, ACS Symposium series 891, Washington, DC, **2002**, Chapitre1.
- R. A. Sheldon, *Green Chem.***2007**, 9, 1273.
- S. Liu, J. Xiao "Toward green catalytic synthesis-Transition metal-catalyzed reaction in nonconventional media" *J.Mol. Catal.A:Chem.***2007**, 270, 1-43.
- Sadaf, S., Bhatti, H. N., Ali, S., & Rehman, K. U. (2014). Removal of Indosol Turquoise FBL dye from aqueous solution by bagasse, a low cost agricultural waste: batch and column study. *Desalination and Water treatment*, 52(1-3), 184-198.
- Şahin, Ö., Saka, C., & Kutluay, S. (2013). Cold plasma and microwave radiation applications on almond shell surface and its effects on the adsorption of Eriochrome Black

T. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1617-1623.

- Singh, H., Chauhan, G., Jain, A. K., & Sharma, S. K. (2017). Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(1), 122-135.
- Soares, P. A., Silva, T. F., Manenti, D. R., Souza, S. M., Boaventura, R. A., & Vilar, V. J. (2014). Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(2), 932-945
- Vandevivere, P. C., Bianchi, R., & Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 72(4), 289-302
- Weber Jr, W. J., McGinley, P. M., & Katz, L. E. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water research*, 25(5), 499-528
- Zhang, Q., Li, C., & Li, T. (2013). Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Chemical engineering journal*, 217, 407-413.

Résumé:

Cette étude a pour but d'évaluer l'efficacité et l'applicabilité d'un nouveau procédé d'oxydation avancée, appelé (photo-oxydation par le système combine UV/H₂O₂), pour le traitement des eaux polluées par des colorants de Textile l'un au soufre << Bleu Hydrone » (BH) et l'autre direct << Bleu Solophényl » (BS). La particularité de ce procédé tient à la génération dans le milieu d'entités oxydantes très réactives, les radicaux hydroxyles (OH) qui sont capables d'oxyder n'importe quelle polluant organique jusqu'au la minéralisation totale.

Dans le cas des colorants étudiés (BH, BS), il a été mise en évidence que la cinétique de dégradation et le taux d'élimination, par ce procédé, pouvaient être augmentés par une optimisation des différents paramètres expérimentaux (pH initial, Concentration initiale du colorant, Concentration de H₂O₂). les résultats obtenus nous ont permet un pourcentage d'élimination supérieur à 97% selon une cinétique apparente d'ordre 1.

Mots-clés : photo-oxydation UV/H₂O₂, procédé d'oxydation avancée, traitement des eaux, colorants textiles, colorants synthétiques, décoloration.

Abstract:

This study aims to evaluate the effectiveness and applicability of a new advanced oxidation process called (photo-oxidation by the combined system UV/H₂O₂), for the treatment of polluted water by Textile dyes. One of them, the sulfur "hydrone Blue" (BH) and the other direct "Blue Solophényl" (BS). The peculiarity of this process is the generation in the middle of entities oxidizing highly reactive hydroxyl radicals (OH[°]) which are capable of oxidizing any organic pollutant to total mineralization.

In the case of dyes studied (BH, BS), it has been demonstrated that the kinetics of degradation and elimination rate, by this method could be increased by the optimization of various experimental parameters (initial pH, initial concentration the dye concentration of H₂O₂). Results allowed us to eliminate a percentage above 97% according to an apparent kinetic order of 1.

Keywords: photooxidation UV/H₂O₂, advanced oxidation process, water treatment, textile dyes, synthetic dyes, fading.