

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés dans le cadre de cette étude. Nous y présentons aussi la préparation et la caractérisation du colorant, des coagulants et des floculants utilisés pour les différentes mesures.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les paramètres influençant le fonctionnement de la technique (C-F), tels que, le temps et la vitesse d'agitation, le temps de décantation, la dose optimale des coagulants (Sulfate d'aluminium et Chlorure ferrique) et d'un floculant chimique (anionique), le pH initial et l'effet de l'ajout d'un floculant naturel (Figuier de Barbarie : *Opuntia ficus indica*) sur l'élimination d'un colorant rouge utilisé dans l'industrie de textile (Rouge nylosan : *Acid Red 336*). Les paramètres optimisés seront appliqués au traitement d'un effluent réel de textile (Toiles Industrielles Algériennes : TINDAL – M'sila).

II.2. Procédure expérimentale

Afin de poursuivre le phénomène de la coagulation-floculation et l'optimisation des paramètres qui l'influent, nous avons effectué des séries d'essais sur Jar test en laboratoire (Fig. II.1).

Le Jar Test est un appareil couramment utilisé pour les essais de coagulation-floculation. Il est composé de 6 postes à vitesse réglable de 0 à 250 tr/min, un régulateur de vitesse et une minuterie (Fig. II.1). Les vases de floculation utilisés sont des béciers de forme haute de 95 mm de diamètre utile et d'une capacité de 1 L. Les agitateurs sont des pales rectangulaires de 2 x 5,5 cm et placées à 4 cm du fond du bécier.

II.2.1. Mode opératoire en Jar-test

- 1- Remplir les béciers (1 L ou 800 mL) par l'eau brute à traiter ;
- 2- A $t = 0$, ajouter le coagulant le plus rapidement possible avec une pipette et de façon identique dans chaque vase. Ajouter des doses croissantes de façon à encadrer la dose optimale présumée.
- 3- Mettre en route les agitateurs (100 – 200 tr/min pendant 2 à 3 min) : c'est la phase de coagulation (agitation rapide) ;

- 4- Après 2 min, ajouter le flocculant en mettant une dose constante. Après 3 min, réduire la vitesse à 30 – 60 tr/min ; c'est la *phase de floculation* (agitation lente) ;
- 5- Laisser 15 à 30 min d'agitation lente, et laisser décanter tout en ayant arrêté et levé les pales ;
- 6- Après 10 – 60 min de décantation, prélever une quantité suffisante du surnageant (*l'eau claire*) dans chaque bécher, mesurer les paramètres de rendement choisis (pH, Turbidité ...).



Fig. II.1 : Appareil du Jar test

Remarque

Pour l'étude du temps et de la vitesse d'agitation pour les deux phases (coagulation et floculation), une solution synthétique du colorant à une concentration de 20 mg/L (Turbidité 45 NTU) et une dose de 100 mg/L du sulfate d'aluminium ont été utilisées.

II.3. Caractéristiques du colorant Rouge Nylosan

Le colorant Rouge Nylosan N-2RBL (*Acid Red 336*) est un colorant anionique (acide) azoïque, portant un groupement de type sulfonate (SO_3^-). Il est cristallisé sous la forme de son sel de sodium [65-67]. Son nom selon la nomenclature est sodium 6-amino-5-[[4-chloro-3-[(2,4-dimethylphenyl) amino] sulphonyl] phenyl]azo]-4-hydroxynaphthalene-2-sulphonate (formule chimique : $\text{C}_{24} \text{H}_{21} \text{ClN}_4 \text{O}_6 \text{S}_2, \text{Na}$). Sa structure chimique est représentée sur la figure (II.2) et ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1. Ce colorant nous a été gracieusement offert par la société TINDAL de M'sila.

Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau II.1 : Propriétés du Rouge Nylosan N-2RBL

Index de Couleur : C.I.	Acid Red 336
Formule chimique	$C_{24}H_{21}ClN_4O_6S_2, Na$
Poids moléculaire ($g.mol^{-1}$)	587,97
λ_{max} (nm)	502

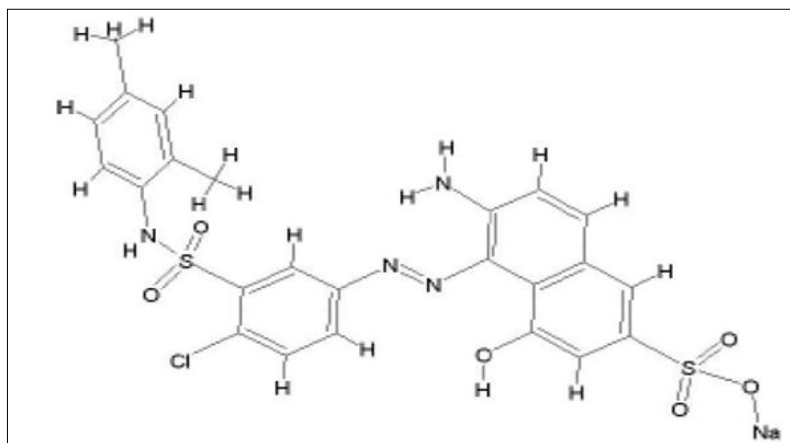


Fig. II.2 : Formule développée du Rouge Nylosan

II.3.1. Spectre d'absorption en UV-visible

Le spectre d'absorption en UV-visible (Fig. II.3) du colorant Rouge Nylosan N-2RBL (*Acid Red 336*) a été obtenu par un balayage spectral, entre 200 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100 mg/L. Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de Rouge Nylosan N-2RBL ($\lambda_{max} = 502$ nm).

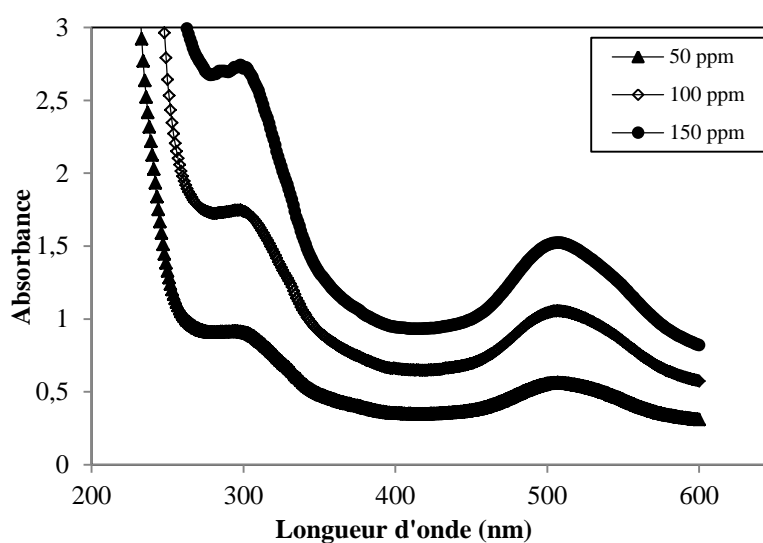


Fig. II.3 : Spectre d'absorption UV-visible du colorant étudié

Les concentrations des solutions du Rouge Nylosan N-2RBL ont été analysées en mesurant leurs absorbances à une longueur d'onde maximale A_{502} ($\lambda_{\max} = 502 \text{ nm}$).

II.3.2. Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en Rouge Nylosan N-2RBL a été obtenue en utilisant des solutions de Rouge Nylosan N-2RBL de concentrations comprises entre 0.5 et 200 mg/L. Les données expérimentales rapportées sur la figure suivante indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration [65].

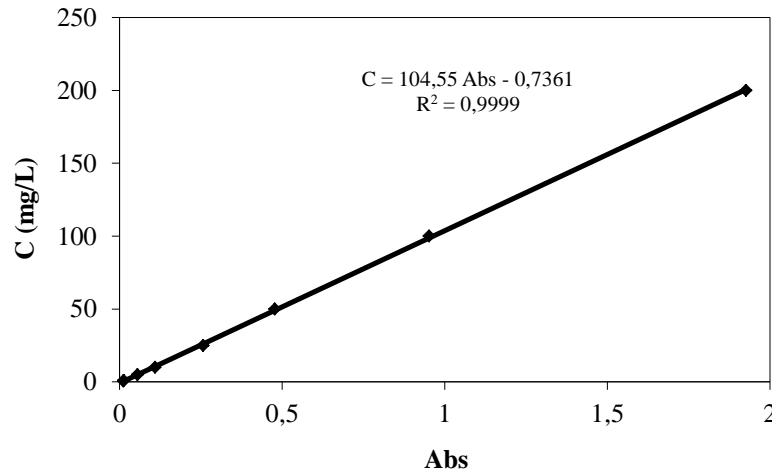


Fig. II.4. Courbe d'étalonnage du colorant au maximum d'absorption

II.4. Préparation des solutions

II.4.1. Dose du coagulant (Sulfate d'aluminium ⁽¹⁾ et Chlorure ferrique ⁽²⁾)

Une solution mère de 5 g/L est préparée périodiquement par dissolution du coagulant dans de l'eau distillée. Cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

$$C_m \cdot V_m = C_f \cdot V_f \Rightarrow V_m = (C_f \cdot V_f) / C_m$$

C_m : concentration de la solution mère (mg/L), V_m : volume à prélever de la solution mère (ml)

C_f : concentration de la solution fille (mg/L), V_f : volume de la fiole où on va mettre le volume prélevé (V_m) ou le volume de la solution à traiter (ml).

Exemple :

Solution mère (Coagulant) : $C_m = 5 \text{ g/L} = 5000 \text{ mg/L}$ (eau distillée)

C (SA) mg/L	50	100	150	200	250	300	400	500
V (SA) ml	8	16	24	32	40	48	56	64

⁽¹⁾ Sulfate d'aluminium : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,

⁽²⁾ Chlorure ferrique : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

II.4.2. Dose du floculant industriel

Des solutions mères de 1 g/L sont préparées par dissolution du floculant industriel (anionique) dans de l'eau distillée. Les concentrations étudiées sont 5, 10, 20, 50, 100 et 150 mg/L.

II.4.3. Effluent synthétique

Des solutions mères de 5 g/L sont préparées par dissolution du colorant dans de l'eau de robinet du réseau d'alimentation en eau potable du laboratoire (2690 $\mu\text{S}/\text{cm}$) afin de se situer dans la turbidité des vrais effluents industriels. Les concentrations étudiées sont 20, 50, 100, 150, 200 et 250, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 et 1400 mg/L.

NB : Toutes les solutions mères ont été laissées en agitation rapide pendant 30 min.

II.4.4. Utilisation du jus de raquette

Opuntia ficus indica (OFI) est une plante très répandue en Algérie, et notamment très appréciée pour son fruit : le figuier de Barbarie. Cependant l'exploitation des raquettes (tiges) de la plante dans différents domaines, ou bien même les simples connaissances sur leurs potentialités reste encore inconnues au grand public. Une des applications de la raquette est son utilisation comme bio-matériel dans les technologies de décontamination des eaux usées, qui est connue auprès des scientifiques à travers le monde (Etats unis, Amérique latine, Maroc, Espagne) [68].

Les principaux résultats de différentes études utilisant le jus et le mucilage de la raquette montrent des capacités très élevées de coagulation-floculation pour l'élimination de la turbidité, des métaux lourds ou d'espèces organiques (colorants, pesticides).

Les raquettes du figuier de Barbarie utilisées dans cette étude ont été collectées le 13 Mai 2018 dans la région de Bir Slam, près de la ville de Béjaia. Elles ont été stockées dans un réfrigérateur à 4 °C.

Mode d'extraction [68]

Étape 1 : Nettoyage de la raquette à l'eau de robinet puis eau distillée, retrait de taches noires, retrait de la cuticule (fine couche à la surface de la raquette, qui joue le rôle de barrière empêchant l'extraction de biomolécules en général (y'a une référence pour ce retrait)).

Étape 2 : Broyage (45 à 50 seconde) avec un broyeur de cuisine, obtention d'une broyat (une purée).

Étape 3: Dilution à 1/10, (donc pour 10 mL + 90 mL= 100 mL). Obtention d'un jus (moins visqueux que le broyat) qu'il faudra filtrer en utilisant une simple passoire, pour l'usage final.

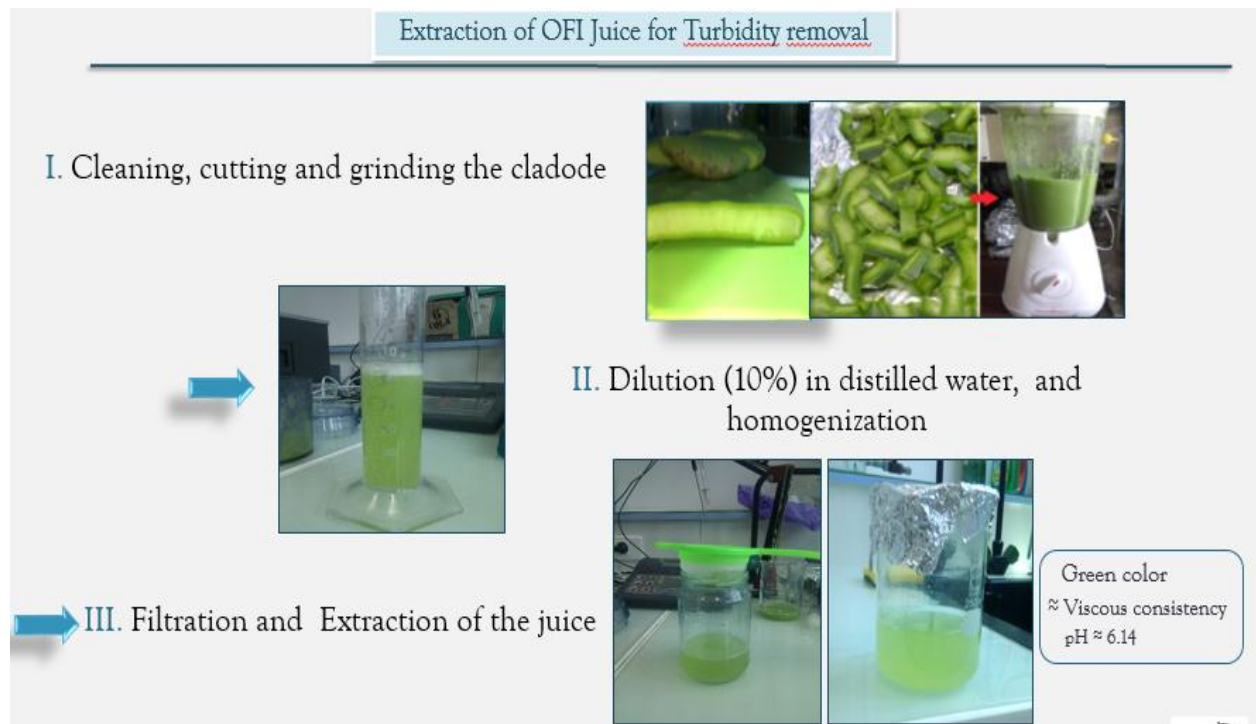


Fig. II.5. Etapes de l'extraction du jus du figuier de Barbarie [68]

II.5. Effluent textile - Tindal

L'industrie textile représente en fait une large gamme d'usines avec des opérations unitaires, des processus et des produits très variés. Il est presque impossible de décrire un effluent textile typique en raison de cette diversité. Les tissus, après leur fabrication, sont soumis à plusieurs procédés humides connus sous le nom de "finition".

C'est au cours de ces opérations de finition que les effluents se chargent en polluants. Ces effluents pollués doivent être traités convenablement avant leur évacuation afin de minimiser les effets sur l'environnement en cas de rejet et d'abaisser les teneurs en produits non biodégradables en cas d'un envoi en station d'épuration classique.

L'effluent industriel nous a été gracieusement offert par la société TINDAL de M'sila. Il a été prélevé le 29 Mai 2018 à l'entrée de la station d'épuration de l'usine qui provient d'un mélange issu de différentes étapes et unités de finition.

Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau II.2 : Caractéristiques de l'effluent textile utilisé

Paramètre	Effluent Tindal
pH ₀	9,65
Turbidité (NTU)	325
DCO (mg O ₂ /L)	> 1702
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	543
Conductivité κ (μS/cm)	7810
Température (°C)	20
Couleur	Noir foncé (> 200 Co/Pt)

Ces caractéristiques ne sont pas constantes. Elles peuvent varier en fonction du type de colorant utilisé dans les traitements, du type de traitement du textile selon qu'il s'agisse du blanchiment ou de la teinture et de l'activité en cours dans l'usine.

II.6. Méthodes analytiques

Les expériences concernant le rejet de textile ont été réalisées avec des solutions synthétiques préparées à base d'un colorant en poudre rouge Nylosan N-2RBL (Acid Red 336). Pour suivre le traitement des effluents, on a mesuré en ligne des caractéristiques des effluents (pH, conductivité), et analysé la phase clarifiée après décantation. Ces analyses incluent les indicateurs de la dépollution comme la turbidité.

II.6.1. Suivi des paramètres en ligne

Les pH des échantillons prélevés sont mesurés par un pH mètre "Hanna, pH210" muni d'une électrode en verre contenant une solution de KCl de concentration 4M. Le pH initial a été varié entre 3.5 et 10.6 en utilisant une solution de HCl (0,1 N) ou une solution de NaOH (2N).



Fig. II.6 : Microprocesseur pH Mètre "Hanna pH 210"

Les mesures de conductivité sont effectuées à l'aide d'un conductimètre "Hanna, EC214 conductimètre".



Fig. II.7 : Conductimètre " Hanna, EC214 "

II.6.2. Analyse physicochimique

a) Mesure de la turbidité

La turbidité et l'absorbance sont mesurées sur le surnageant clair. Nous avons utilisé un appareil de type Hanna instruments "HI88703" comportant une diode infrarouge de longueur d'onde 890 nm et un détecteur de lumière réfléchi qui est un appareil à lecture directe pour la mesure de la turbidité. La mesure est basée sur l'absorption par les particules en suspension. L'unité utilisée pour la turbidité est la Néphélométrie Turbidity Unit (NTU).

Le rendement d'élimination des paramètres étudiés (Turbidité, DBO5, DCO, MES) Y (%) est déterminé par la relation suivante :

$$Y(\%) = \frac{(Y_i - Y_f)}{Y_i} \cdot 100$$

Y_i et Y_f sont les concentrations de la solution avant et après traitement par C-F.



Fig. II.8 : Turbidimètre Hanna "HI88703"

b) Mesure de l'absorbance

L'absorbance des différents prélèvements se mesure sur le surnageant clair. Ces mesures se font en spectrométrie UV visible de marque Shimadzu-2401 après la prise de ligne de base avec de l'eau déminéralisée (Fig.II.9). L'absorbance permet d'estimer la coloration des effluents de façon indirecte [66].



Fig. II.9 : Dispositif représentant le spectrophotomètre utilisé

c) Mesure des matières en suspensions (MES)

Pour la mesure des matières en suspension (MES), on filtre 20 mL (0.02 L) des échantillons avec un filtre à 0.45 μm , on place le filtre dans une coupelle que l'on laisse sécher pendant 24 heures dans une étuve à 105 °C.

La concentration des matières en suspension (MES) s'exprime par :

$$\text{MES (g/L)} = (\text{M}_2 - \text{M}_1) / 0.02$$

Avec M_1 la masse de l'ensemble de la coupelle et du filtre propre (en g) et M_2 correspond à la masse de la coupelle du filtre et des matières en suspension après séchage. Les filtres et les coupelles sont placés à l'étuve 24 h avant leur utilisation de sorte que le poids M_1 corresponde bien au poids sec.

d) Mesure de la demande biochimique en oxygène DBO_5

La demande biochimique en oxygène (DBO) est une expression pour indiquer la quantité d'oxygène qui est utilisée pour la destruction de matières organiques décomposables par des processus biochimiques. La mesure de la DBO_5 est faite selon la méthode manométrique (par mesure de pression dans un système fermé) basée sur le principe du respiromètre de WARBURG au cours duquel la respiration de la biomasse est directement mesurée par un appareil. Un volume d'échantillon est placé dans des flacons à bouchon rodé.

Principe de la méthode manométrique

Une quantité d'eau est versée dans une bouteille d'incubation de 510 ml, fermée avec un bouchon muni d'un capteur de pression (oxytop). Le volume choisi est fonction de la gamme de mesures souhaitée. L'appareil de mesure, de type OxiDirect (BSB BOD), est placé dans un réfrigérateur maintenu à 20 °C. On suit ensuite, en fonction du temps, soit tous les jours pendant 5 jours pour la DBO_5 , la consommation d'oxygène, qui se traduit par une diminution de la pression d'air. L'oxydation des matières organiques provoque la formation de CO_2 qui sera piégé par une solution de l'hydroxyde de potassium (KOH) qui se trouve dans le joint caoutchouc du flacon. Ainsi il se développe une dépression dans la bouteille.

L'ajout de l'inhibiteur de nitrification (ATH : allyle 2 thio-urée) permet de freiner la nitrification, car l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites en nitrates absorbe également de l'oxygène. Cette amine joue un rôle d'inhibiteur.

Mode opératoire

- Evaluer la plage de mesure de l'échantillon à analyser et choisir le volume d'échantillon selon le tableau ci-dessous
- Mesurer exactement le volume d'échantillon à l'aide du ballon de débordement et le verser dans un flacon DBO (éventuellement utiliser un entonnoir)
- Introduire un barreau d'agitation dans le flacon DBO

- Ajouter les gouttes nécessaires d'ATH (tableau ci-après) dans le flacon
- Visser la sonde DBO sur le flacon
- Poser l'échantillon sur le support à flacons
- Mettre l'appareil en marche en appuyant sur la touche ON/OFF
- Incuber l'échantillon à 20 °C.
- Relever les valeurs après 5 jours.

Tableau II.3 : Volume d'échantillon en fonction de la gamme de la DBO₅

Gamme de la DBO₅ (mg O₂/L)	Volume de l'échantillon (mL)	Dosage ATH
0 - 40	428	10 gouttes
0 - 80	360	10 gouttes
0 - 200	244	5 gouttes
0 - 400	157	5 gouttes
0 - 800	94	3 gouttes
0 - 2000	56	3 gouttes
0 - 4000	21,7	1 goutte



Fig. II.10 : DBO-mètre "OxiDirect"

e) Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) correspond à la consommation globale à chaud, de l'oxygène du dichromate de potassium et est représentative de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables (biodégradables et non biodégradables).

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de bichromates de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate mercure.

Matériel : Eau distillée, Spectrophotomètre, pipettes jaugées classe A 2,00 ml (unité), un réacteur DCO (unité), un adaptateur de tube DCO (unité), tube de réactifs pour digestion DCO (unité) fort concentration.

Mode opératoire (Spectrophotométrie)

Pour la mesure de la DCO, on utilise des tubes de réactif DCO, la mesure s'effectue comme suit :

- On prend 2ml de l'échantillon de l'eau distillée, qu'on ajoute séparément au contenu de deux tubes de réactifs (2 ml chacun).
- Préchauffer le réacteur DCO à 150 °C.
- On effectue la digestion des matières oxydables en les maintenant durant deux heures à la même température 150°C.
- On retire les tubes et on attend le refroidissement à température ambiante.
- On mesure la DCO dans le Spectrophotomètre.

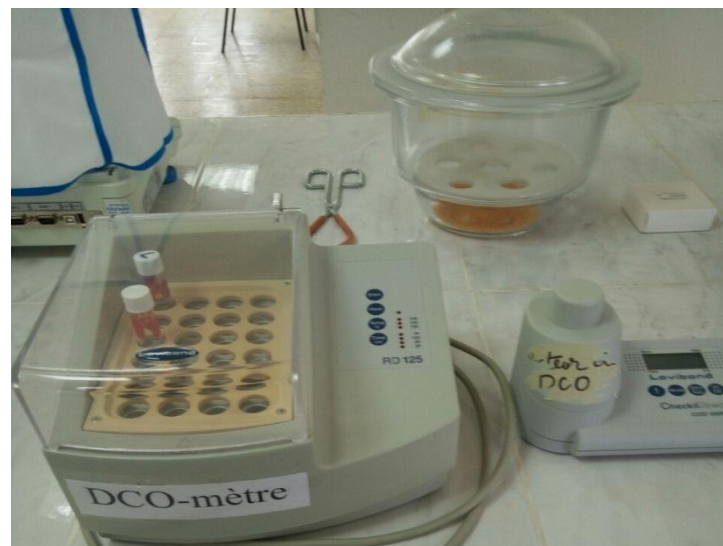


Fig. II.11 : DCO-mètre "OxiDirect"