



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou
Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques
Département des Sciences Agronomiques



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme Master en Agronomie

Domaine : Sciences de la nature et de la vie.

Spécialité : Traitement et valorisation des ressources hydriques.

Thème

Modélisation de l'élimination du colorant « Jaune terazil » par le procédé physico-chimique coagulation-floculation.

Soutenu, le 02/ 07/ 2017 par :

Mr. OULD SI SAID Ramdane.

Mr. BEN SAAD Ahcene.

Devant le jury composé de :

Président: M^{me}. LOUNACI.Z.

M.C.A UMMTO.

Examinatrice: M^{me}. TALMAT. N

M.C.A UMMTO.

Examinatrice: M^{me}. KITOUS. N

M.C.A UMMTO.

Promotrice: M^{me}. LARDJANE. N.

M.C.A UMMTO.

Co-promotrice: M^{elle}. CHENNA.M.

M.C.B UMMTO.

Promotion : 2016/2017

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction général	01

Chapitre I : Pollution et généralités sur les colorants textiles.

I. Généralités sur la pollution	03
I.1 Définition	03
I.2 .1 Classification selon le type de pollution	03
I.2.2 Classification selon l'origine de la pollution	04
I.3 Pollution des eaux	06
II. Effluents textiles	07
II.1 Danger des effluents textiles	07
II.1.1 Dangers évidents	07
II.1.2 Dangers à long terme	08
II.1.3 Impacts environnementaux	09
II.1.4 Législation sur l'environnement	09
III. Colorants de textile	10
III.1 Généralités	10
III.2 Classification des colorants textiles	12
III.2.1 Classification chimique	12
III.2.2 Classification tinctoriale	16

Chapitre II : Les procédés d'élimination des effluents textiles dans les eaux usées.

I. Procédés physique et physico-chimique	21
I.1 Méthodes physiques	21
I.2 Méthodes Chimiques	22
I.3 Méthodes biologiques	22
I.4 Coagulation-floculation	23
I.4.1 Généralité	23

Sommaire

I.4.2 Optimisation de la Coagulation	24
I.4.3 Coagulants usuels	24
I.4.4 Théorie de la double couche	25
I.4.5 Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation	26
I.4.6 Les étapes de l'agrégation	26
II. Applications	28
III. Théorie sur les plans d'expériences à surface de réponse	29
III.1 Définition des facteurs et des niveaux	30
III.2 Définition d'une réponse	31
III.3 Définition du domaine expérimental	31
III.4 Modèle empirique	34
III.4.1 Plans de Box-Behnken	35
III.4.2 Plans de Doehlert	35
III.4.3 Plans composites centrés	36

Chapitre III : Matériels et méthodes

I. Matériels	38
I.1 Caractéristiques des colorants utilisés	38
I.2 Caractéristiques de coagulant utilisé	39
I.3 Produits chimique utilisés	39
I.4 Dispositif expérimental	39
I.5 Mode opératoire	40

Chapitre IV : Résultats et discussion

I.. Mise en évidence des floccs formés	42
II. Optimisation des conditions opératoires	42
II.1 Modélisation de l'influence de la concentration du coagulant	43
II.3 Modélisation de l'influence de la concentration initiale du colorant	45
II.2 Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation	47
II.4 Modélisation de l'influence du pH de la solution	49
III- Applications des plans d'expériences sur les surfaces de repenses	51

Sommaire

III.1 Analyse globale des résultats d'essais	53
III.2 Analyse mathématique des résultats d'essais	54
III.3 Analyse statistique du modèle	55
III.4 Coefficient du modèle	56
III.4 Analyse de la variance	56
III.5 Graphe d'adéquation du modèle	57
III.6 Diagramme des effets	58
III.7 Diagramme de Pareto	59
III.8 Tracés des graphes des effets	60
III.9Tracé des interactions	60
IV. Représentation graphique des surfaces de réponse	61
V. Caractérisation par microscopie électronique a balayage	64
VI. Caractérisation par spectroscopies infra rouge à transformée de fourrier	66
Conclusion	67
Références bibliographique	
Annexe	

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de traitement et valorisation des ressources hydriques de l'université Mouloud Mammeri.

Avant tout, on remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour faire ce travail.

On souhaite exprimer notre sincère reconnaissance à Monsieur METAHRI Directeur du Laboratoire (TVRH) pour nous avoir accueillis au laboratoire et pour la confiance qu'il nous a accordée.

Merci du fond du cœur aux membres du Labo avec qui on a eu le plaisir de travailler.

On remercie nos encadreurs de mémoire, M^{elle} CHENNA Malika et M^{me} LARDJANE Nadia, pour leurs accueils, leurs conseils et de nous avoir guidé pas à pas dans notre travail.

Nous sommes très honorés de compter parmi les membres du jury Madame Lounaci. Z, Maître de Conférences (A) à l'UMMTO de présider le jury ;

Nous tenons aussi à remercier madame Talmat .N, Maître de Conférences (A) à l'UMMTO d'avoir accepté de juger notre travail ;

Nous tenons aussi à remercier madame KITOUS. N, maître de Conférences (A) à l'UMMTO d'avoir accepté de juger notre travail.

Un grand merci à nos camarades de travail M^{elle} OUKIL Kahina et MEDANI Dehbia pour leurs aides.

Un très grand « Merci » à tous les enseignants et à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à ma formation.

Enfin, on est heureux de remercier nos camarades du département d'agronomie, en particulier de la promo TVRH, pour les bons moments passés ensemble.

Dédicace

*A mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie, le
symbole de tendresse ma chère mère et le généreux père.*

A ce qui on fait de ma vie une joie : mon frère, mes sœurs.

A ma nièce « Zahra »

A mon neveu « Lakhder »

A mes grands parents

A Mes chers cousins (es).

A ma cousine préférée Samira et sa famille

A mes tantes

A mes enseignants (es)

A tous mes chers amis (es) : Anis, Kaci, Lya, Yacine,.....etc.

A toute ma famille

*A chaque personne qui a contribué a la réalisation de ce travail de
prés comme de loin.*

*A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le
nom.*

.....
.....

*Je vous dédie ce travail en guise
de reconnaissance car vous m'êtes
si chers que je ne peux que vous offrir
ce que j'ai appris de mieux dans ma vie.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :
A ma chère mère qui est toujours
Présente dans mon cœur
A mon cher père qui m'a beaucoup
soutenu
A mes frères et ma sœur
A mes cousins (es)
A mes amis (es)
A toute ma famille
A tous ceux qui sont proches de mon cœur
et dont je
n'ai pas cité le nom

Ahcene

Liste des abréviations

POA : procédés d'oxydation avancée

C_i : Concentration initiale

A : Absorbance

λ : Longueur d'onde

pH : Potentiel d'hydrogène

k : Constante cinétique

MES : matières en suspension

Pz: Potential de zeta

DCO : Demande Chimique en Oxygène

Ddl : degré de liberté

pH : potentiel d'Hydrogène

ppm :Partie par million

UV :Ultra Violet

U₁ : premier paramètre

U₂ : deuxième paramètre

U₃ : Troisième paramètre

U₄ : quatrième paramètre

U₅ : cinquième paramètre

Y : Équation de la réponse obtenue par le modèle

Φ:Potentiel total à l'interface

Φ₀: Potentiel différentiel dans la couche adsorbée

U_i : facteur quantitatif continu

U_{min} : limite minimum du facteur

Liste des abréviations

U_{max} : limite maximum du facteur

Tr/min : tour par minute

I₀ : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent.

C : concentration de la solution à analyser

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

l : épaisseur de la cuve

T (°C):Température absolue

IR : Le rayonnement infrarouge

Y : réponse expérimentale

X_i : variables codées (-1 ou +1)

a_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y

a_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y

N : Nombre de particules par unité de volume (1/m³) ;

a : Fraction des chocs efficaces

K : Constante de Boltzmann (SI)

TAC : Titre Alcalimétrique Complet.

Liste des figures

Figure 1 : Colorant azoïque.	13
Figure 2 : Colorant indigoïde.	13
Figure 3: Colorant xanthènes.	14
Figure 4: Colorant anthraquinonique.	15
Figure 5: Colorant phtalocyanines.	15
Figure 6: Colorant nitré.	16
Figure 7: Colorant CI Basique green 4.	17
Figure 8: Colorant C.I. Acid red 27.	17
Figure 9: Colorant de cuve.	18
Figure 10: Comportement du colorant direct en présence des fibres.	19
Figure 11: Colorant C.I.mordant bleue 9	19
Figure 12 : Colorant Azoïque insoluble.	20
Figure 13: Double couche d'une particule.	25
Figure 14: Stabilité d'une suspension colloïdale.	26
Figure 15: Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation.	27
Figure 16 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères.	28
Figure 17: Domaine expérimental continu avec contraintes.	31
Figure 18: Domaine expérimental cubique.	32
Figure 19: Domaine expérimental sphérique.	33
Figure 20: points expérimentaux d'un plan CCC pour $k = 2$ facteurs.	37
Figure 21: solution mère de 10 mg L^{-1} de sulfate d'aluminium.	38
Figure 22: le dispositif expérimental (Jar test).	39
Figure 23: Le mode opératoire en Jar test.	39
Figure 24: Le colorant avant et après traitement.	42
Figure 25 : Modélisation de l'influence de la concentration du coagulant sur l'élimination de colorant « Jaune de Terazil »	44
Figure 26: Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 60 minutes.	44
Figure 27: Modélisation de l'influence de la concentration initiale du colorant.	46
Figure 28: l'influence de la concentration initiale du colorant.	46
Figure 29: Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation.	48

Liste des figures

Figure 30: Influence de la vitesse d'agitation sur le taux de concentration résiduelle (exprimées en C/co) dans le cas de coagulation floculation d'une solution Colorée (jaune de Terazil).	48
Figure 31: Modélisation de l'influence du pH de la solution.	50
Figure 32: l'Influence du pH sur le taux concentration résiduelle (exprimées en C/co) dans le cas de coagulation floculation de solution colorée (jaune Tirazille).	50
Figure 33: Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abattement avec interaction.	58
Figure 34: Présentation des valeurs des effets.	59
Figure 35: le diagramme de Pareto.	59
Figure 36: Effets des facteurs.	60
Figure 37: Tracé de l'interaction moyenne.	61
Figure 38: La Surface de réponse en fonction de la concentration en colorant et la concentration en coagulant dans un espace à trois dimensions.	62
Figure 39 : La Surface de réponse en fonction de la concentration en colorant et du temps dans un espace à trois dimensions.	62
Figure 40: La Surface de réponse en fonction de la concentration en colorant et de la vitesse d'agitations dans un espace à trois dimensions.	63
Figure 41 : La Surface de réponse en fonction de la concentration en colorant et du pH dans un espace à trois dimensions.	63
Figure 42: MEB du colorant Jaune terazil (a) avant traitement, (b) après traitement à l'échelle 100 μ m et 200 μ m.	65
Figure 43: Spectre FTIR du Jaune terazil (a) avant et (b) après traitement.	66

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des composés de l'effluent suivant leur taille (Sperandio, 1998)	06
Tableau 2: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles (Siedlecka et <i>al.</i> , 2007).	10
Tableau 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Yener et <i>al.</i> , 2006).	11
Tableau 4: Caractéristiques de colorant utilisé (Jaune de terazil).	38
Tableau 5 : Domaine expérimental pour l'étude de la disparition de jaune de terazil.	52
Tableau 6: Matrice d'expérience et plan d'expérience et résultats expérimentaux du colorant jaune de terazil	53
Tableau 7: Analyse des coefficients.	54
Tableau 8: Coefficient du modèle.	56
Tableau 9: Analyse de régression	57

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent (Hammami, 2008).

Pour le grand public, un effluent coloré est obligatoirement pollué et dangereux. Chaque année et d'après notre ministère de l'environnement plus de 100 million de m³ d'eaux usées contenant des colorants sont rejetées dans l'environnement en Algérie. Le danger des colorants réside dans leur accumulation dont résultent des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé de l'homme (Benguella, 2009).

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption (Rangabhashiyam et *al.*, 2013).

Pour éliminer ces colorants dans les eaux, on a recours aux procédés de coagulation-floculation. La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension (Bensadok, 2009), c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques (coagulant). La floculation a pour but de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées.

L'objectif de notre travail est le traitement des eaux polluées par les colorants textiles par le procédé de floculation-coagulation en utilisant le sulfate d'aluminium comme agent coagulant, cette technique est basée sur la neutralisation des charges négatives des matières en suspension.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres, le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur la pollution et généralités sur les colorants textiles ; le chapitre II présente une description sur les procédés d'élimination des effluents textiles dans les eaux usées ; le chapitre III présente l'ensemble d'appareillage utilisé et les modes opératoires suivis lors de cette étude ; le chapitre IV est consacré à la discussion de nos résultats ;

En conclusion, une synthèse des résultats obtenus sera présentée en insistant sur les points les plus pertinents rencontrés lors de cette étude incluant quelques perspectives technologiques et scientifiques.

Chapitre I : Pollution et généralités sur les colorants textiles

I. Généralités sur la pollution des eaux

I.1 Définitions

Il y a pollution d'une eau lorsque, par suite de rejets, un facteur Physique, chimique ou biologique aura atteint une valeur telle qu'elle risque de perturber l'équilibre biologique de cette eau et de causer tort à autrui. La pollution est donc une grandeur relative qui dépend à la fois de la nature du rejet et du cours d'eau dans lequel on le rejette. Ainsi, un même rejet peut provoquer une pollution importante dans une petite rivière et n'avoir aucune conséquence sur un grand fleuve.

La pollution de l'eau est une modification défavorable ou nocive des propriétés Physico chimiques et biologiques, produite directement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit. Tout facteur susceptible de provoquer un déséquilibre dans l'eau et qui altère sa qualité est appelé polluant (Koller, 2004). Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets Physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature. La notion de pollution ne se réfère donc pas à la «pureté» des eaux, mais aux modifications de leurs caractéristiques dues aux actions humaines (Pesson, 1980).

I.2 Classification

I.2.1 Classification selon le type de pollution

On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...). Le critère reposant selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories :

➤ Pollution Physique

Les principaux agents Physiques de la pollution sont : la chaleur, et les matières en suspension (MES),....etc. Elle est due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement d'installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels que appauvrissement des eaux en oxygène, action stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, croissance de l'activité bactérienne...etc (Koler, 2004)

➤ **Pollution chimique**

La pollution chimique peut être chronique, accidentelle ou diffuse, ce risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (aménagement, industrie et agriculture) dont certains non dégradables. Les métaux lourds, métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm³ (plomb, mercure, cadmium...) ne sont pas dégradables par voies chimique et biologique. Ils forment une famille de polluants très dangereux : absorbés par les plantes ou les animaux, ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire (Begum et *al.*, 2009).

➤ **Pollution biologique**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes pathogènes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences etc.) (Hammami et *al.*, 2008). La pollution biologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau.

I.2.2 Classification selon l'origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution on distingue quatre catégories : pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle

➤ **Pollution domestique**

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.)

➤ **Pollution urbaine**

Les eaux usées des habitations et des commerces entraînent la pollution urbaine de l'eau qui est représenté par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité elle se caractérise par :

- Des germes fécaux ;

- De forte teneurs on matière organiques ;
- De sels minéraux (N, P) ;
- Des détergents.

Cette pollution est généralement véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration.

➤ **Pollution agricole**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés Phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

L'utilisation excessive d'engrais pour l'agriculture et l'élevage apporte une présence d'azote et de Phosphore en quantité excessive dans les cours d'eau. Les algues de surface prolifèrent rapidement entraînant une diminution de la luminosité et surtout une consommation importante d'oxygène dissous dans l'eau ; c'est le Phénomène d'eutrophisation. L'oxygène n'est alors plus en quantité suffisante pour les organismes supérieurs.

➤ **Pollution industrielle**

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries. Elle est caractérisée par une grande diversité suivant l'utilisation de l'eau :

- Matières organiques et graisses (agro-alimentaire) ;
- Hydrocarbures (raffineries) ;
- Métaux (traitement de surface, métallurgie) ;
- Acides, Bases et produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries) ;
- Eau chaude (circuit de refroidissement des centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs, hôpitaux).

I.3 Pollution des eaux

La pollution des eaux est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine. L'évaluation de la pollution est donc basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent (tableau 1).

Tableau 1 : Classification des composés de l'effluent suivant leur taille (Chenna, 2016)

Classification	Diamètre des particules (μm)	Caractéristique	Exemple de composé
Exemple de composé	<0.08		Carbohydrates simples, acides aminés, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose),...
Colloïdale	0.08 – 1	Limite entre Phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires,....
Supra – colloïdale	1 – 100	Matières fines en suspension, visibles à l'œil nu, Contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macro protéines
Particule	>100		Composés grossiers

Les pesticides et les colorants représentent une menace réelle pour l'environnement particulièrement pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de ces polluants sur l'ensemble des cours d'eau.

II. Effluent textiles

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires.

II.1 Danger des rejets textiles

II.1.1 Dangers évidents

➤ **Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

➤ **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (Xu et al., 2000) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

➤ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al, (Stylidi et al., 2003) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la

transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II.1.2 Dangers à long terme

➤ La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle (Messina et *al.*, 2006). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques. persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

➤ Bioaccumulation

Si un 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, 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 être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (Bereket et *al.*, 1997).

➤ Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (Kormann et *al.*, 1991). Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (Amalric et *al.*, 1996) leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (Bereket et *al.*, 1997).

➤ **Sous produits de chloration (SPC)**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (Wolfrum et *al.*, 1994) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Kiwi et *al.* ; 2000; Arslan et *al.*, 2000).

II.1.3 Colorants et leurs impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. La charge de pollution (en colorants) produite par les activités de l'industrie textile posent un problème pour l'environnement même à de très faible concentration inférieur 1 mg L^{-1} car ces polluants sont la plus parts du temps toxiques, non biodégradable et résiste au traitement physicochimiques classique (Zawlotzki, 2004 ; Crepy, 2004). Le problème majeur réside de la quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels qui sont rejetés en suite sous forme d'effluents aqueux qui est une source de pollutions dramatique pour l'environnement (Zollinger, 1991).

II.1.4 Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau 2 précise les limites réglementaires de ces rejets (Bouafia, 2010). Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur. Ainsi, il existe des réglementations sur les colorants azoïques (directive 200/61), le pentachlorophénol (Directive 199/51), le nickel (Directive 1994/27), le cadmium (Directive 1991/338), le mercure (Directive 89/677), les phtalates (Décision 99/815). Le règlement 552/2009 du 22/06/2009 est venu intégrer l'ensemble de ces textes (repris initialement dans la directive européenne 76/769/CEE) à l'annexe XVII du règlement 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH). Cette annexe reprend donc l'ensemble des réglementations en termes de toxicité, parmi

lesquelles on retrouve celles applicables au secteur textile-habillement. Ces textes font désormais partie intégrante du Dispositif « REACH » au titre des restrictions. Toutefois, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants allergènes et cancérigènes, exemple : le formaldéhyde,.....etc (Siedlecka et *al.*, 2007).

Tableau 2: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles (Siedlecka et *al.*, 2007).

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
PH	-	6.5-8.5	6.9
DBO ₅	Mg/l	150	200
DCO	Mg/l	250	300
Matière décantable	-	0.4	0.5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

III. Colorants textiles

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

III.1 Généralités

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La

molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Yener et *al.*, 2006).

Tableau 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Yener et *al.*, 2006).

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Alam, 2004).

III.2 Classification des colorants textiles

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité (Kushwaha et *al.*, 2011).

III.2.1 Classification chimique

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

➤ 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. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel Azo (-N=N-) Unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Robert et *al.*, 2000; Guillard et *al.*, 2003). Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Barka, 2008). Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (figure 01).

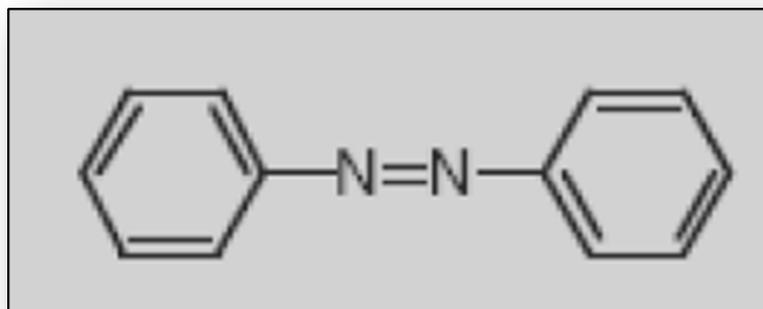


Figure 1 : Colorant azoïque (Barka, 2008).

➤ **Colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux (Amalric *et al.* ; 1996; Chen. Wang, 2004). Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (figure 02), (Errais, 2011).

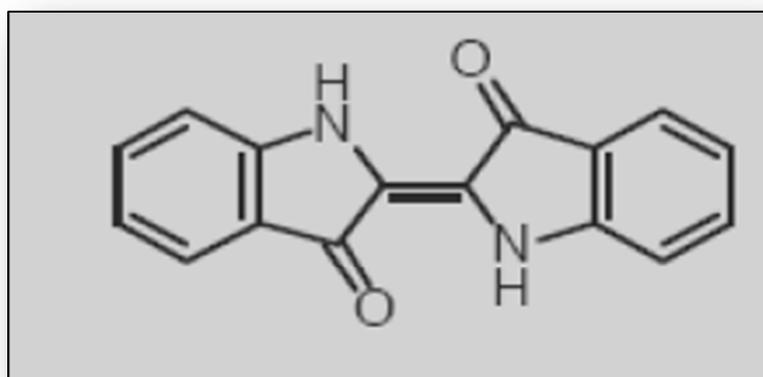


Figure 2 : Colorant indigoïde (Errais, 2011)

➤ **Colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (Weber *et al.*, 1980). (Figure 3)

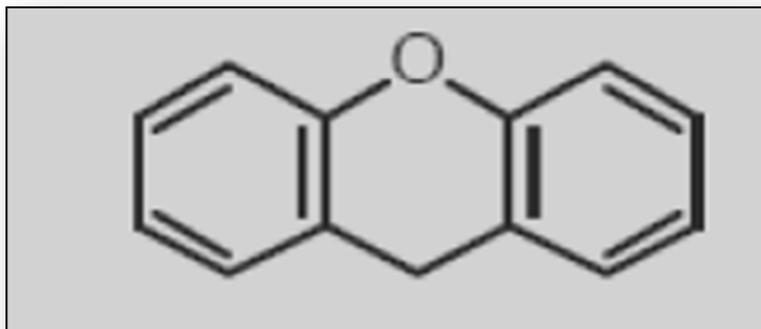


Figure 3: Colorant xanthènes (Weber et *al.*, 1980).

➤ **Colorants anthraquinoniques**

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène (Barka, 2008).

En revanche, dans le bleu et le turquoise, les colorants anthraquinoniques conduisant à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Ainsi, ces deux classes de colorants se complètent idéalement pour composer la palette de nuances. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine. La découverte des indigoïdes par leur constitution chimique, mais de qualité moins égale, car très résistants à la lumière et aux agents divers (Mansouri, 2010). (Figure 4)

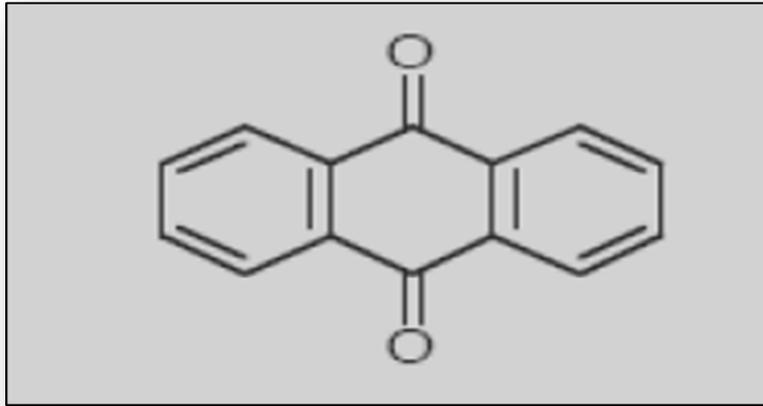


Figure 4: Colorant anthraquinonique (Mansouri, 2010).

➤ **Phtalocyanines**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Barka, 2008). (Figure 5)

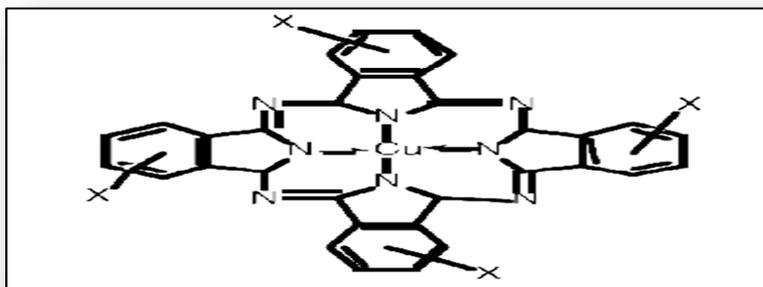


Figure 5: Colorant phtalocyanines (Barka, 2008).

➤ **Colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Barka, 2008). (Figure 6)

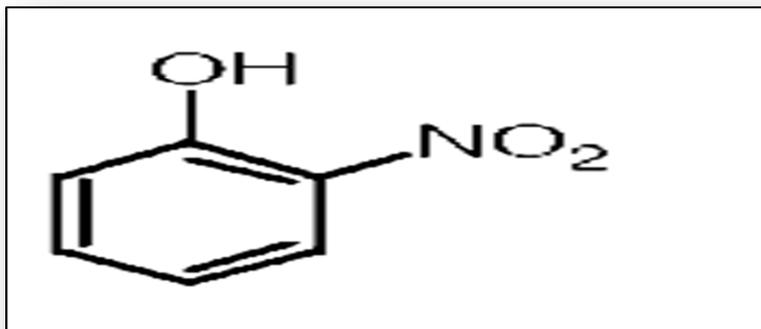


Figure 6: Colorant nitré (Barka, 2008).

III.2.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application (Reddy, 2006). 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 (Barka, 2008).

➤ Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. La figure donne un exemple de colorant basique. Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène. (Figure 7)

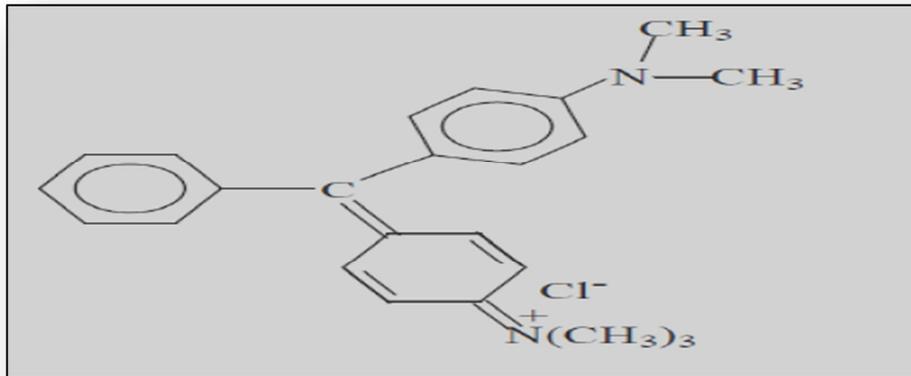


Figure 7: Colorant CI Basique green 4 (Barka, 2008)

➤ **Colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide (Salleh et *al.*, 2011). L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (Figure 8), (Errais, 2011).

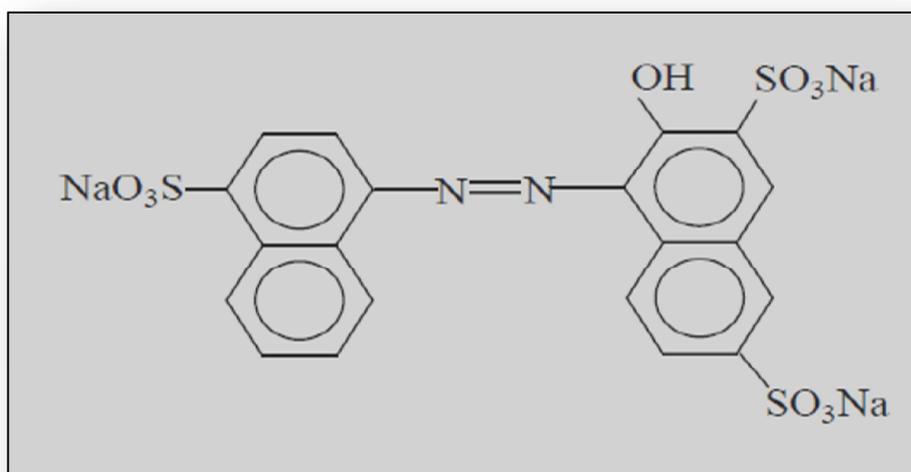


Figure 8: Colorant C.I. Acid red 27 (Errais, 2011).

➤ **Colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. 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 ou denim (Barka, 2008). (Figure 9).

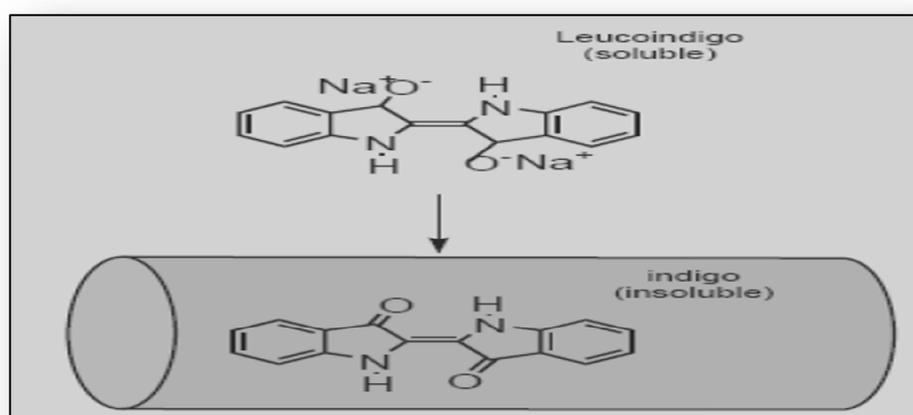


Figure 9: Colorant de cuve (Barka, 2008).

➤ **Colorants directs**

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonâtes (Mansouri, 2010). Les colorants directs contiennent ou 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 (Figure 10).

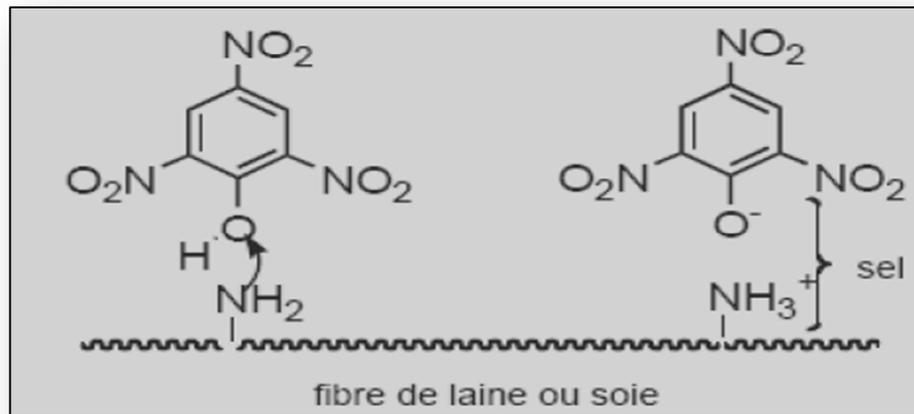


Figure 10: Comportement du colorant direct en présence des fibres (Mansouri, 2010)

➤ Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Errais, 2011).

(Figure 11)

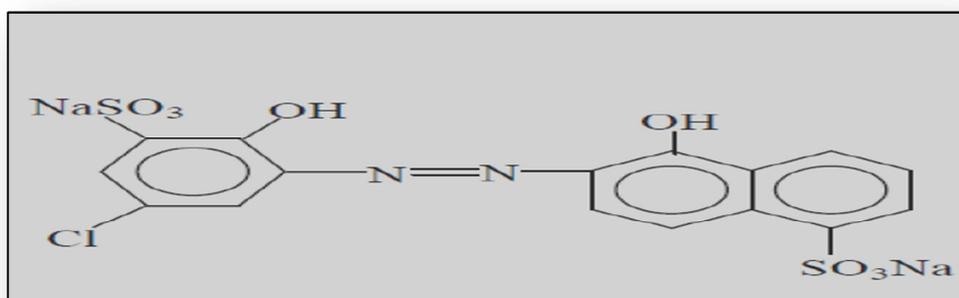


Figure 11 : Colorant C.I.mordant bleue 9 (Errais, 2011).

➤ 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 (Errais, 2011).

➤ **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. (Lemikchi, 2012).

➤ **Colorants développés ou azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (Errais, 2011). (Figure 12).

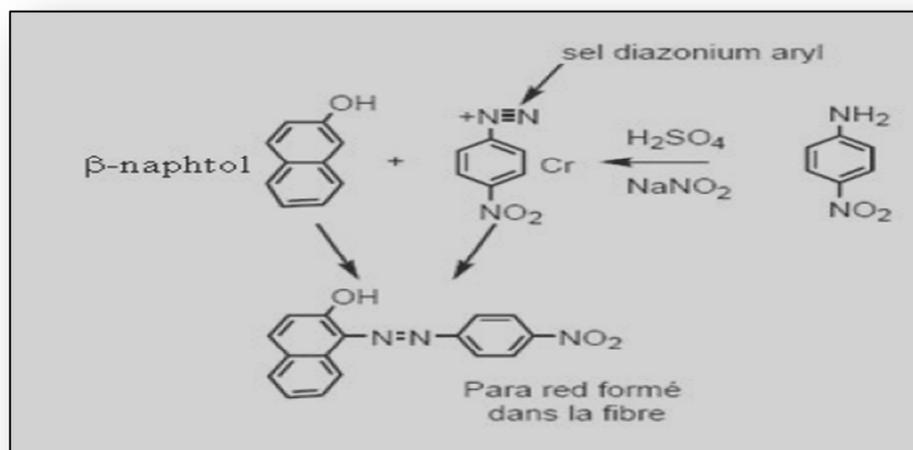


Figure 12: Colorant Azoïque insoluble (Errais, 2011).

Chapitre II : Les procédés d'éliminations des effluents textiles dans les eaux usées

I. Procédés physiques et physico-chimiques

Les procédés physico-chimique constitue essentiellement les technologies membranaires (Gobel et *al.*, 2007 ; Saravia et *al.*, 2008). Les techniques d'adsorption (Bui et *al.*, 2009; Braschi et *al.*, 2010), et en particulier l'adsorption sur charbon actif (Snyder et *al.*, 2007), l'osmose inverse (Watkinson et *al.*, 2007) et les procédés de coagulation (Xing et *al.*, 2009) et de floculation (Suarez et *al.*, 2009).

I.1 Méthodes physiques

➤ Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Le charbon actif, est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants (Lambert et *al.*, 1997). Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides (Boufia, 2010).

➤ Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques (Taylor et *al.*, 1996) mais l'osmose inverse reste la plus répandue (Calabro et *al.*, 1990). La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" (Van der bruggen et *al.*, 2003). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension (Anselme et *al.*, 1996) et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation-floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans

leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés (Van der bruggen et *al.*, 2003).

I.2 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étapes de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations et des effluents chargés de constituants résistants aux méthodes de biodégradation. Les réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H₂O₂, Cl₂ et O₃. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant moyennement fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (Neyens et *al.*, 2003). Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant (Hamada et *al.*, 1998). Proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium mais même si la molécule initiale est oxydée, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

I.3 Méthode biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

➤ **Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles (Sani et

al., 1999). Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement (Paga et *al.*, 1994 ; Hitz et *al.*, 1978). La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

➤ **Traitement anaérobie**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature (Weber et *al.*, 1987 ; Carliell et *al.*, 1995). (Venceslau et *al.*, 1994) ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

I.4 Coagulation Flocculation

I.4.1 Généralités

Le principe de la technique de la coagulation-flocculation est basé sur la déstabilisation par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation. Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration. Le but de la coagulation est de neutraliser les charges de ces particules afin de favoriser la formation d'un agglomérat. Pour ce faire, on introduit habituellement dans l'eau à traiter un produit chimique nommé « coagulant », le plus souvent des sels d'aluminium ou de fer (Thebault, 1978).

Les mécanismes conduisant à la déstabilisation des colloïdes ont été largement étudiés (Amirtharajah et *al.*, 1990) et peuvent être récapitulés comme suit : la neutralisation des charges repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables. Ce mécanisme de coagulation ne se rencontre qu'à pH (4 -7) où les espèces dominantes du coagulant sont chargées positivement $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut causer une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi restabilisées (Chenna, 2016).

L'emprisonnement et l'adsorption des colloïdes sur des floccs d'aluminium se font lorsque des quantités suffisantes de $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O})$ sont ajoutées. Il se forme ainsi, en fonction du pH, un précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$, la forme flocculante du coagulant, possédant généralement des propriétés intéressantes d'adsorption. Le pH de l'eau à traiter doit se situer dans une plage du pH optimum où on a une coexistence entre les formes coagulantes et la forme floc. Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation.

I.4.2 Optimisation de la Coagulation

Lors de la coagulation, il faut chercher :

- La maximisation de la déstabilisation des particules et des colloïdes organiques pour faciliter leur agglomération et leur enlèvement subséquent, par un procédé de séparation solide-liquide ;
- La minimisation de la concentration en coagulant résiduel ;
- La minimisation de la production des boues ;
- La minimisation des coûts d'opération.

La coagulation optimale correspond au dosage de coagulant et au pH qui assurent l'atteinte de tous ces objectifs.

I.4.3 Coagulants usuels

Les coagulants usuels sont :

- Sulfate d'aluminium hydraté (appelé communément alun) : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$;
dosages moyens 15 à 40 mg/l, chaque ppm d'alun produit 0,26 ppm de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et consomme 0,5 ppm d'alcalinité;

- Chlorure ferrique : FeCl_3 ; moins sensible que l'alun au contrôle du pH, et meilleur dans le traitement de la couleur ; chaque ppm de FeCl_3 produit 0,66 ppm de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et consomme 0,9 ppm d'alcalinité;
- Poly-alumino-silico-sulfate (PASS): $\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{SO}_4)_c(\text{SiO}_x)_d$;
- Aluminate de Sodium : NaAlO_2 (Chenna, 2016).

I.4.4 Théorie de la double couche

- Les colloïdes majoritairement possèdent une charge de surface (caractérisée par le potentiel Zêta) négative, ce qui engendre des répulsions électrostatiques favorisant un système colloïdal stable qui est à l'origine de la turbidité des eaux du milieu naturel (Holt et *al.*, 2002). Le colloïde s'entoure d'une double couche (Figure 13).
- une couche fixe ou couche de Stern à la surface immédiate de la particule, au cœur de laquelle seuls les ions spécifiquement adsorbés peuvent pénétrer.
- une couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman, déformable et mobile, influencée par la force ionique de la solution.

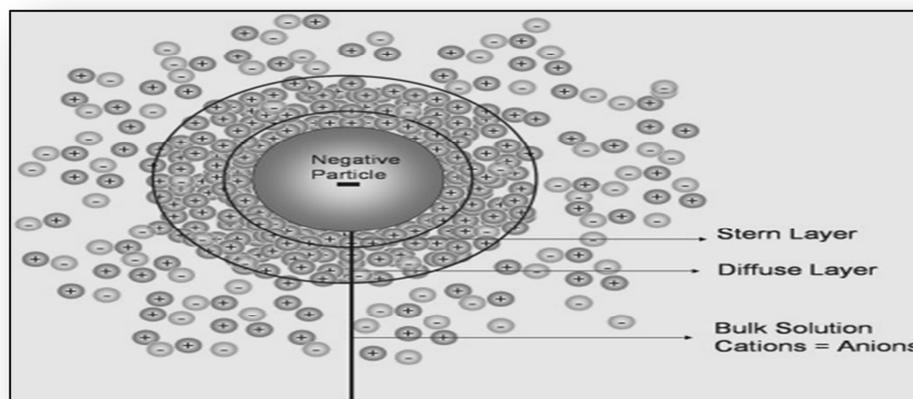


Figure 13: Double couche d'une particule (Holt et *al.*, 2002)

Un colloïde se caractérise par deux potentiels :

- Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;
- Potentiel Zêta ou potentiel électrocinétique.

Le potentiel Zêta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

I.4.5 Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation

Les colloïdes sont, comme souligné précédemment, chargés négativement. Etant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent. Elles sont soumises à deux types de force de direction opposée :

- Force d'attraction gravitationnelle de van der Waals F_A , liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu ;
- Force de répulsion électrostatique, liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta (ζ).

Le potentiel de répulsion est défini par E_B , et le potentiel d'attraction est défini par E_A . La résultante E des deux potentiels traduit l'interaction énergétique nette entre les deux particules (Holt et *al.*, 2003) telle que décrite dans la figure 14.

Si, le potentiel de répulsion est plus élevé que le potentiel d'attraction, la particule est dite électro-statiquement stabilisée, et doit subir un traitement pour être déstabilisée. La déstabilisation dans ce cas, se ferait en diminuant les forces de répulsion électrostatique.

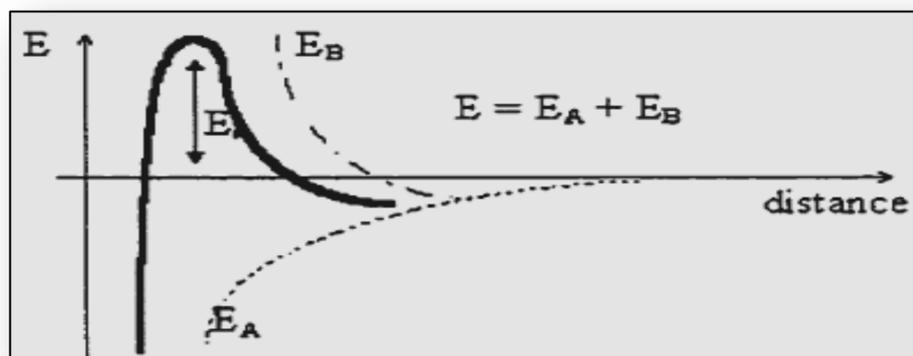


Figure 14: Stabilité d'une suspension colloïdale (Zongo, 2009)

II.4.6 Etapes de l'agrégation

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern. Le potentiel zêta s'annule ou avoisine le zéro avec la neutralisation de toutes les charges avoisinantes. Il faudra donc que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une

répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en un temps court ou, en d'autres termes, utiliser un gradient de vitesse très élevé.

L'agrégation se fait à travers trois phénomènes successifs que sont l'hydrolyse (formation des radicaux hydroxydes métalliques), la coagulation et la floculation figure 15.

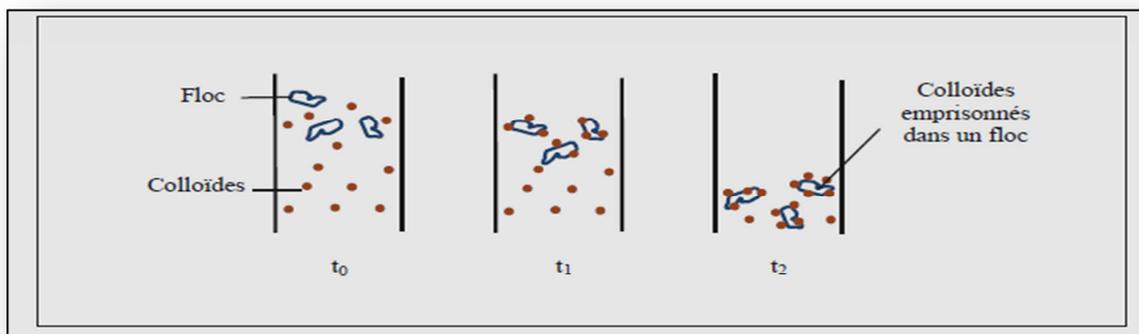


Figure 15: Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation (Bensadok, 2007).

Quand les particules préalablement déchargées s'agglomèrent en microflocs par partage, soit par les hydroxydes résultant de l'hydrolyse du coagulant minéral, soit par les macromolécules de polyélectrolytes cationiques, on parle de floculation. En effet les microflocs s'agrègent en flocons plus volumineux et décantent. Il arrive qu'un adjuvant de floculation soit ajouté (Figure 15).

L'agrégation successive des particules est régie par des phénomènes de transport de la floculation :

Il y a la floculation péricinétique liée à l'agitation brownienne, où toutes les particules ont la même énergie cinétique et donc les plus petites ont les vitesses les plus élevées, d'où une plus grande probabilité de rencontre. La vitesse de floculation au cours du temps est donnée par l'équation :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \left[\left(\frac{8KT}{3\mu} \right) n^2 \right]$$

(1)

N : Nombre de particules par unité de volume ($1/m^3$) ;

a: Fraction des chocs efficaces ;

K : Constante de Boltzmann (SI) ;

T : Température absolue (K) ;

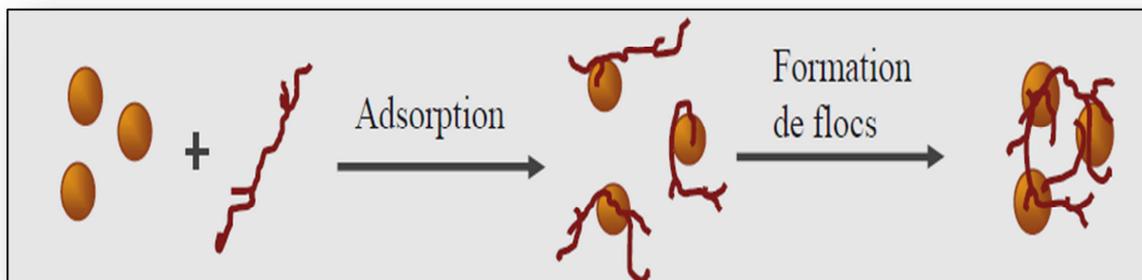


Figure 16 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères (Bensadok, 2007).

On remarque l'influence très grande de la densité des particules définie comme le nombre de particules par unité de volume. Cette formule n'est valable qu'avec les particules dont la taille est inférieure à 10 μm .

La floculation orthocinétique est, quant à elle, liée à l'énergie mécanique dissipée dans la zone de floculation. Elle permet d'obtenir un floc volumineux facilement séparable.

Au cours du traitement par coagulation, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau telles que le pH, le Titre Alcalimétrique Complet (TAC) et la conductivité sont modifiées.

L'efficacité du traitement dépend du pH. Le pH optimal constitue un compromis entre le pH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et leur point isoélectrique) et le pH nécessaire à la floculation (correspondant au minimum de solubilité du métal). Par exemple, le pH optimal de coagulation-floculation est compris entre 6 et 7.4 pour l'aluminium. (Bensadok, 2007)

II. Applications

Très récemment, plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement des colorants de textile par coagulation (Tan, 2000 ; Georgiou, 2003 ; Kim, 2004 ; Yang, 2005), alors que d'autres ont couplé la coagulation avec les techniques d'oxydation et d'ozonation pour le traitement des rejets textile (Kang, 2002 et Selcuk, 2005). Tulay (2002) a étudié le traitement des rejets textiles par coagulation, en utilisant les coagulants $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ et FeCl_3 avec et sans présence de chaux, un bon abattement de turbidité et de coloration ont été réalisés. Le

sulfate d'alumine est le coagulant le plus largement utilisé (Edzwald, 1993) du fait de sa flexibilité avec différents types d'eau usée et de surface et son faible coût.

Golob (2005) a utilisé la coagulation floculation comme technique de traitement des eaux usées pour la décoloration des effluents de teinture résiduels contenant des colorants acides et réactifs. Il a été montré que la combinaison du sulfate d'aluminium et un floculant organique cationique permet un traitement efficace pour les eaux usées de teinture résiduelle et assure une décoloration complète, le COT, DCO, AOX et la DBO sont réduits et la biodégradabilité augmente.

Sanghi (2006) a utilisé un coagulant naturel extrait à partir des plantes pour la décoloration d'une solution synthétique contenant des colorants de textile. La dose du coagulant, le pH et la structure chimique du colorant ont une influence importante sur la coagulation.

III. Théorie sur les plans d'expériences

Les plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses sont apparus dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle en 1951 (Box et Wilson ; 1951). Ils sont développés dans différents domaines scientifiques. L'objectif de cette méthodologie est, plus que de hiérarchiser les effets des différents facteurs, de décrire le plus précisément possible le comportement de la réponse en fonction des variations des facteurs. Le but de ce type d'étude est donc de parvenir à une modélisation du phénomène étudié basée sur l'expérimentation (Kuri et Conlon, 2005; Box et Wilson; 1951).

Ces plans permettent de déterminer à quelles valeurs les facteurs d'entrée d'un dispositif doivent être ajustés pour obtenir une ou plusieurs réponses souhaitées ; ils s'appuient sur l'usage de modèles de nature polynomiale. Le nombre d'essais d'un plan d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses croît rapidement en fonction du nombre de facteurs. Pour qu'un plan d'expériences constitue une stratégie efficace et économique, il convient donc de limiter le nombre de facteurs mis en œuvre.

C'est pourquoi, les plans pour l'étude des surfaces de réponses succèdent généralement à une première étape de criblage des facteurs, sauf si les paramètres influents du dispositif à optimiser sont connus. De nombreuses références existent sur le sujet (Louvet et Delplanque, 2004). La construction d'un plan pour l'étude de surfaces de réponses nécessite

la connaissance des facteurs d'entrée qui sont influents sur les réponses qu'on souhaite optimiser (Louvet et Delplanque, 2004).

III.1 Définition des facteurs et des niveaux

Les paramètres de réglage d'un processus sur lesquels on décide d'agir pour rechercher un optimum sont appelés, d'un point de vue méthodologique, des facteurs. Les facteurs dans un plan à surfaces de réponses doivent être quantitatifs et continus. Les niveaux de ces facteurs sont fixés par la méthode de construction du plan, au sein d'un intervalle de variation dont les limites sont précisées par l'utilisateur. Les facteurs d'entrée d'un processus traduisent le plus souvent des grandeurs différentes et/ou s'expriment dans des unités différentes. Il convient donc de standardiser les variations de ces variables pour les rendre comparables et sans unité. Il s'agit d'une relation de codage (centrage et réduction) des facteurs, donnée par la formule suivante :

$$X_i = \frac{U_i - \frac{U_{max} + U_{min}}{2}}{\frac{U_{max} - U_{min}}{2}} \quad (2)$$

Dans la relation 2, U_i est un facteur quantitatif continu et X_i est sa valeur codée (centrée et réduite), U_{min} et U_{max} représentent les limites du facteur qui sont précisées par l'utilisateur.

Les bornes de variations des facteurs U_{min} et U_{max} doivent être définies en tenant compte, si nécessaire, de l'existence de contraintes (contraintes de simulation ou de fabrication).

Les valeurs des facteurs X_i (sans unité) appartiennent en général à l'intervalle borné $[-1, +1]$. Les valeurs codées des facteurs X_i sont utilisées pour construire la matrice d'expériences qui permet, après recodage à l'aide de la relation 3 d'obtenir un plan d'expérimentations à réaliser.

$$U_i = X_i \left(\frac{U_{max} - U_{min}}{2} \right) + \left(\frac{U_{max} + U_{min}}{2} \right) \quad (3)$$

III.2 Définition d'une réponse

Une réponse Y correspond à un paramètre de sortie du système étudié. Elle doit être représentative et le moins dispersée possible pour des variables d'entrées constantes. La réponse Y peut être exprimée sous la forme $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$ où f est la relation fonctionnelle qui lie la réponse aux n facteurs $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$. Dans le cadre des processus d'optimisation, la grandeur étudiée dont on recherche les meilleures valeurs est généralement appelée fonction objectif.

III.3 Définition du domaine expérimental :

Un domaine expérimental continu est délimité par des facteurs quantitatifs. La figure 17 illustre le domaine expérimental de deux facteurs U_1 et U_2 . En utilisant la relation de codage (3), les facteurs u_1 et u_2 sont transformés en facteurs codés X_1 et X_2 qui varient entre -1 et $+1$.

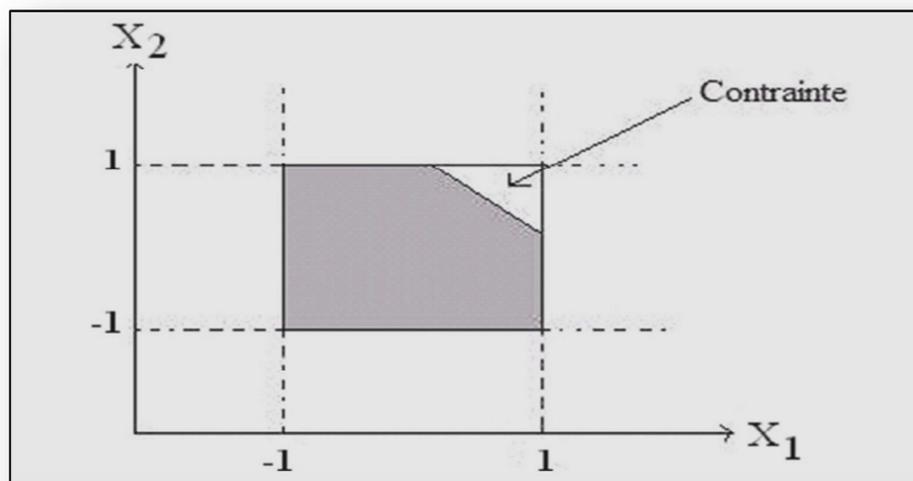


Figure 17: Domaine expérimental continu avec contraintes (Louvet et Delplanque, 2004).

Lorsqu'il n'existe pas de contraintes relationnelles définies entre tout ou partie des k facteurs indépendants, le domaine expérimental est limité par un hyper-cube, chacun des facteurs variant dans l'intervalle $[-1, +1]$ d'après la relation de codage. On parle alors d'un domaine expérimental isotrope. La géométrie régulière d'un tel domaine facilitera la distribution uniforme des expériences en son sein.

Les valeurs considérées des facteurs sont centrées et réduites relation 3. Les dimensions caractérisant le domaine expérimental d'un plan d'expériences sont obligatoirement liées à la disposition des points d'expériences dans ce domaine, et également, de façon implicite, à la qualité du modèle dans ce même domaine. On définit ainsi deux géométries (Louvet et Delplanque, 2004).

- Le domaine expérimental cubique ;
- Le domaine expérimental sphérique.

Dans le premier cas, tous les points du plan sont disposés sur la surface d'un hypercube. Dans le cas de deux facteurs d'entrée, les points expérimentaux se situent au bord d'un carré (figure 18) sauf un seul point qui se situe au centre du domaine. La figure 18 montre le domaine expérimental cubique pour deux facteurs centrés et réduits X_1 et X_2 .

Un plan à surfaces de réponses dans un domaine cubique est utilisé en l'absence d'un point de fonctionnement particulier. La surface est alors limitée par un carré (l'optimum peut être trouvé sur des valeurs extrêmes des facteurs d'entrée), et dans ce cas, chaque facteur nécessite trois niveaux qui sont -1, 0, et 1.

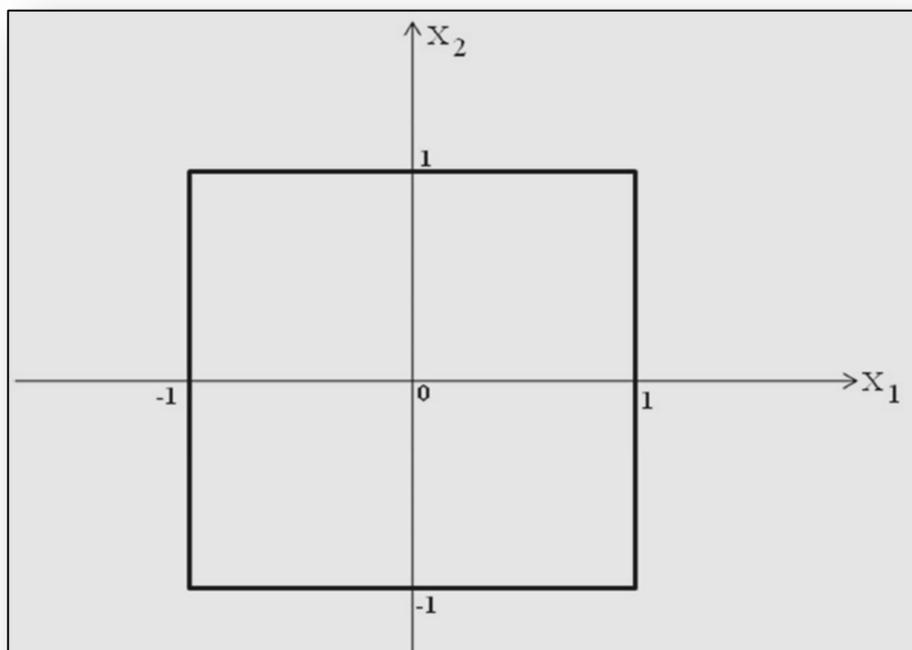


Figure 18: Domaine expérimental cubique (Louvet et Delplanque, 2004).

Lorsque les points expérimentaux sont placés à une même distance d'un point donné (qui est en général le centre du domaine), le plan est dit d'influence sphérique. On introduit alors la grandeur R désignant le rayon d'un cercle dans le cas de deux facteurs d'entrée (figure 19).

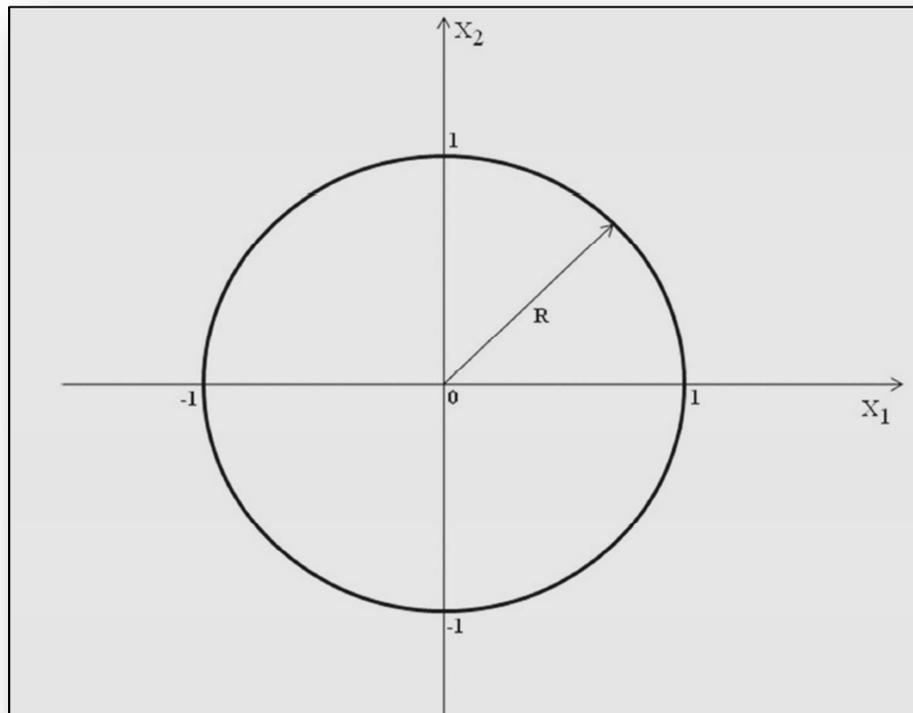


Figure 19: Domaine expérimental sphérique (Louvet et Delplanque, 2004).

La géométrie sphérique est utilisée lorsqu'on dispose d'un point de fonctionnement qui est en général le centre du domaine. Dans ce cas, et compte tenu de la relation de codage des facteurs, le domaine expérimental est en général limité par un cercle de rayon unitaire, le nombre de niveaux des facteurs d'entrée dans ce domaine est différent d'un plan à un autre.

III.4 Modèle empirique

Le modèle sous-jacent à la construction de tout plan pour l'étude des surfaces de réponses est un modèle polynomial (modèle continu, à dérivées continues). Plus le degré de ce polynôme est élevé, plus on approche finement le phénomène observé, mais le nombre d'expériences devient plus important, ce qui nous a conduit à adopter un compromis dans le cadre de la recherche expérimentale : il s'agit d'un polynôme de degré 2 qui s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \times X_i + \sum_{i=1}^k b_i \times X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} \times X_i \times X_j \quad (4)$$

Dans cette expression, Y représente la réponse à modéliser, b_0 représente la constante du modèle qui sert à estimer la réponse Y lorsque les valeurs de tous les facteurs sont fixées à zéro en variable codée (centre du domaine). De même b_i , b_{ij} sont les coefficients du polynôme à estimer. Le signe et l'amplitude des coefficients b_{ij} traduisent l'orientation des axes principaux de la surface de réponse par rapport aux axes du repère initial. Le nombre d'inconnues d'un modèle de second degré est donné par la formule suivante :

$$p = \frac{(k + 2) \times (k + 1)}{2} \quad (5)$$

Il sera nécessaire de réaliser un nombre d'expériences supérieur ou égal au nombre p d'inconnues pour les estimer. Il apparaît aussi qu'il va falloir limiter le nombre de facteurs étudiés, le nombre d'essais nécessaires augmentant de façon factorielle avec celui-ci.

L'écriture du modèle permet de définir le nombre d'inconnues à estimer à partir de l'analyse des résultats d'essais, suite aux résultats du plan d'expérimentation.

Il existe dans la littérature différents types de plans d'expériences qui font appel à la méthodologie des surfaces de réponses.

Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons ici que les plans les plus classiquement utilisés : les plans de Box-Behnken les plans de Doehlert et les plans composites centrés (Louvet et Delplanque, 2004).

III.4.1 Plans de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1 , 0 et $+1$. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. Pour quatre facteurs ce plan est construit sur un hypercube à quatre dimensions. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube ou de l'hypercube, mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère ou sur une hypersphère suivant le nombre de dimensions. On ajoute des points au centre du domaine d'étude (Goupy et Creighton, 2006).

III.4.2 Plans de Doehlert

Les points d'expériences des plans proposés par David H. Doehlert en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs les points expérimentaux sont situés aux sommets d'un hexagone régulier et il y a un point au centre. Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnues, donc sept coefficients. Comme les points expérimentaux sont régulièrement répartis dans l'espace expérimental, il sera facile d'étendre le plan vers n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points qui seront, eux aussi, régulièrement répartis.

Ces plans permettent également l'introduction facile de nouveaux facteurs. Les nouvelles expériences viendront compléter les premières et aucune expérience ne sera perdue. La seule précaution à prendre est de maintenir les facteurs non étudiés à une valeur constante (niveau 0) pendant l'étude des facteurs actifs (Goupy et Creighton, 2006).

III.4.3 Plans composites centrés

Les plans composites centrés font appel à la méthodologie des surfaces de réponses, leur construction consiste à ajouter des points en étoile à partir d'un plan factoriel complet. Ils sont cependant assez "gourmands" en termes de nombre d'essais par rapport à d'autres types de plans mais ce nombre reste raisonnable lorsque le nombre de facteurs étudiés est faible (entre 2 et 4). Le nombre d'expériences dans un plan composite centré est donné par la relation suivante :

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (6)$$

Où k est le nombre de facteurs d'entrée. Un plan composite centré se décompose en somme de trois quantités (Louvet et Delplanque, 2004) :

- un plan factoriel complet 2^k ;
- deux points en étoile par facteur qui sont positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance α du centre du domaine, nous verrons par la suite que $\alpha = \sqrt[k]{2^k}$. Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial, c'est-à-dire qu'ils donnent des informations sur la courbure de la surface de réponse ;
- n_0 répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique. Dans le cas où les expériences sont des simulations numériques, le nombre de répétitions au centre du domaine expérimental est égal à 1 (pas d'erreur expérimentale).
- Dans ce type de plan, chaque facteur prend 5 niveaux et le domaine expérimental est un domaine sphérique. Dans ce cas, et compte tenu de la relation de codage des facteurs, le domaine expérimental est donc inscrit dans un cercle de rayon α (figure 20). Les deux axes de la figure représentent la variation de deux facteurs codés. Ce plan est composé de trois familles de combinaisons entre les niveaux des facteurs :

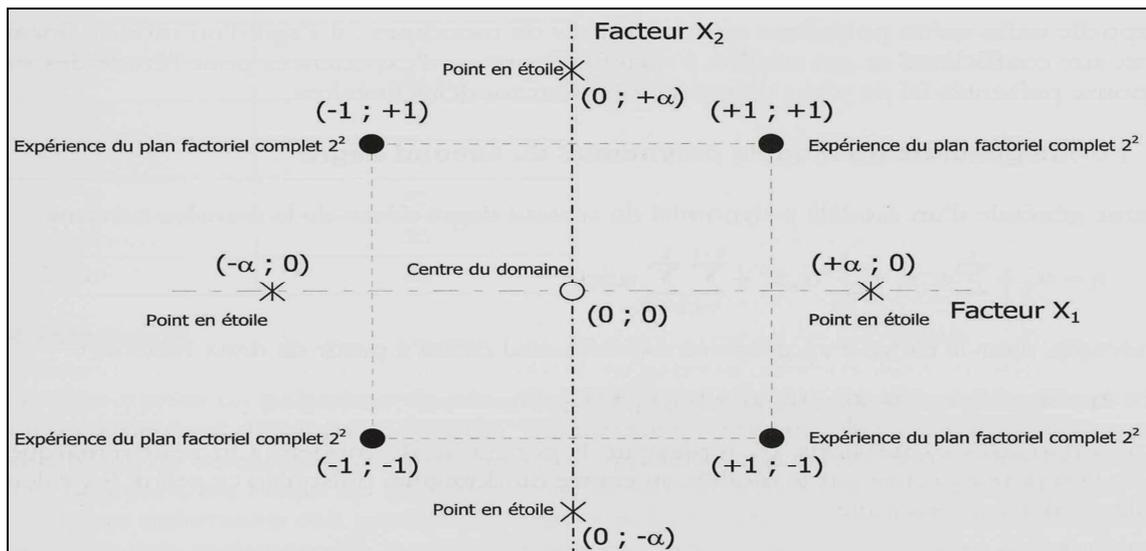


Figure 20: points expérimentaux d'un plan CCC pour $k = 2$ facteurs (Louvet et Delplanque, 2004).

Les sommets du domaine, définis à partir des combinaisons des niveaux -1 et $+1$ des facteurs. Ces points représentent les traitements expérimentaux d'un plan factoriel complet. Lorsque le nombre de facteurs devient important ($k > 4$), pour que le nombre d'expériences n'augmente pas rapidement, il est possible de ne réaliser qu'une fraction régulière ou irrégulière de cet ensemble de sommets. Pour $k = 5$ à 7 facteurs, on réalise 2^{k-1} sommets ; pour $k = 8$ et 9 facteurs, on réalise 2^{k-2} sommets;

- Les points en étoile qui se situent sur chacun des axes (deux points par axe). L'objectif ici est d'estimer les courbures de la surface de réponse. Ils sont situés à une distance α à déterminer;

Le centre du domaine $(0, 0)$ qui fait l'objet de répétitions dont le nombre est noté n_0 (Louvet et Delplanque, 2004).

Chapitre III : Matériels et méthodes

I. Matériel et méthodes

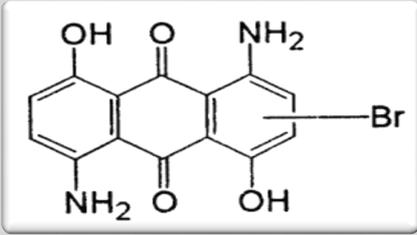
Au cours de notre travail, nous avons utilisé le colorant Jaune terazil, et le sulfate d'aluminium en poudre 18 fois hydraté comme coagulant.

Nous avons opté pour ce colorant en raison de la disponibilité de ce dernier, et de sa structure chimique.

I.1 Caractéristiques de colorant utilisé :

Les caractéristiques de Jaune terazil sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Caractéristiques de colorant utilisé (Jaune terazil)

Nom chimiques	Abréviations	Structures	Classe chimique	λ max (nm)
Jaune terazil	Jt		directe	280

I.2 Caractéristiques de coagulant utilisé

Au cours de nos essais, nous avons utilisé comme réactif coagulant le sulfate d'aluminium en poudre 18 fois hydraté ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) d'une masse molaire 666 g mol et d'une pureté entre 95-105% d'une marque PANREAC préparé par dissolution dans l'eau distillée. Une solution mère de 10 mg L est préparée périodiquement (figure 21).

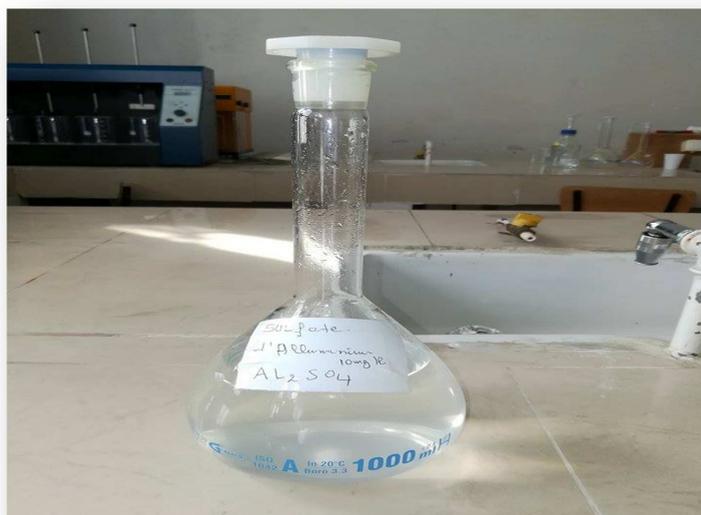


Figure 21: solution mère de 10 mg L de sulfate d'aluminium.

I.3 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau 5) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau 5 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produit	Formule	Pureté
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98%
Acide Chlorhydrique	HCl	99%

I.4 Dispositif expérimental

Dans les essais de coagulation floculation par Jar test de type « Wis Stir » nous avons testé le coagulant sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$. Le système « Jar test » est constitué de six béchers d'un litre mené chacun d'un bras équipé de pale capable de générer une vitesse de rotation maximale de 300 Tr/min et équipé d'une lampe à la base qui nous permet de visualiser les floccs formés voir figure 22.



Figure 22: le dispositif expérimental (Jar test).

II.5 Mode opératoire

Cette étude décrit le traitement d'un colorant textile en utilisant le procédé physico-chimique qui consiste en une coagulation-floculation à différentes concentrations du coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), à différentes concentration de colorants et différentes valeurs de pH, et aussi a différentes vitesses d'agitations ; dont le but de déterminer les conditions optimales de la coagulation floculation.

Les expériences ont été effectuées en utilisant le dispositif expérimental « Jar test » à Température ambiante :

- Préparer les bécjers de 1 litre (06 bécjers) en y versant 500 mL de solution à traiter est préparée à partir d'une eau distillée et de colorant ; les différentes concentrations sont obtenues par dilution ;
- Les pH acides ou basiques sont obtenus par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de soude NaOH à 1 N et d'acide sulfurique H_2SO_4 à 1 N ;
- Placer les bécjers sur la rampe de floculation à $\frac{3}{4}$ de la profondeur ;
- Ajouter simultanément le coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à différentes concentrations ;
- l'ajout de coagulant est suivi d'un mélange rapide en bécjier à environ 200 Tr/min pendant 60 secondes. Afin d'obtenir des flocs plus gros et plus facilement décantables

le mélange est suivi d'une période de 20 à 60 minutes durant laquelle la vitesse de rotation des pales est de 20 à 150 Tr/min ;

- des prélèvements ont été effectués :
- 5 minutes justes après l'ajout du coagulant (après la phase de la forte agitation) ensuite chaque 10 minutes pendant un intervalle de 10 minutes puis chaque 15 minutes pendant un intervalle de 30 minutes ;
- Filtrer les prélèvements récupérés à l'aide d'un papier filtre N° 5 ;
- Analyser par spectrophotomètre la solution filtrée et Caractériser les floccs récupérés.

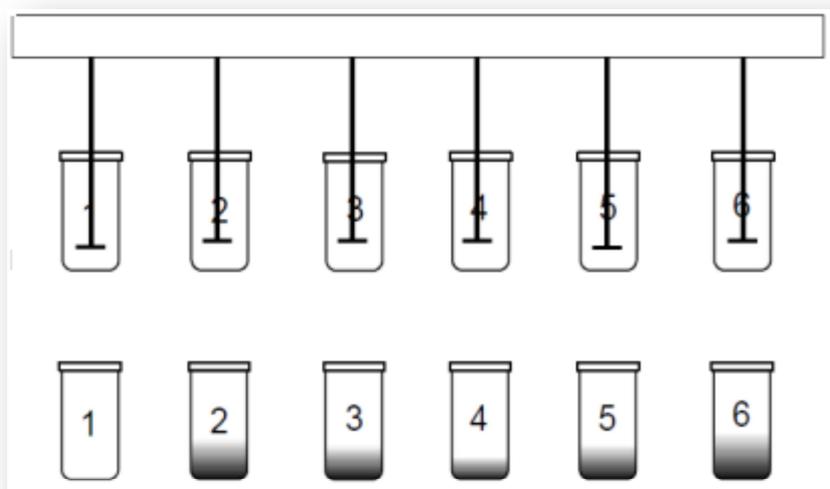
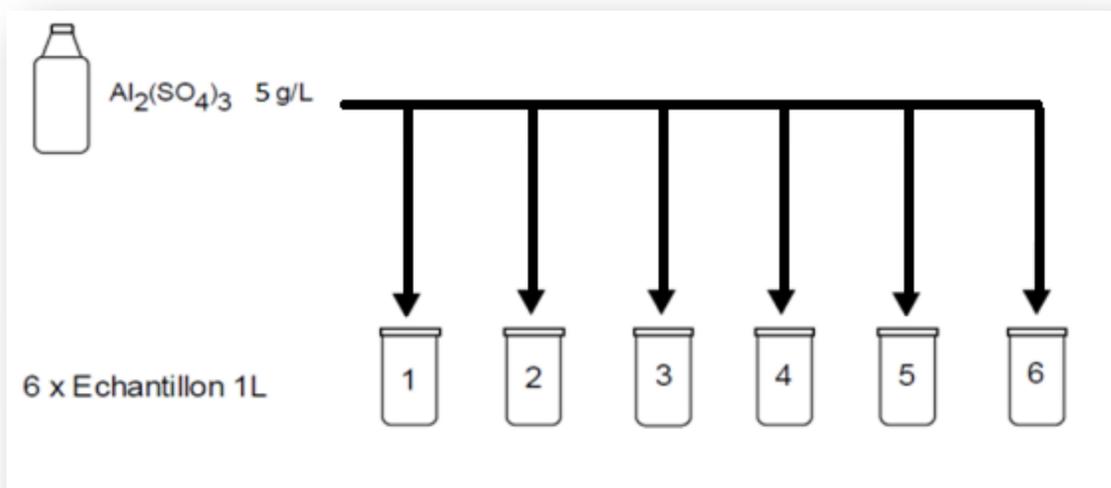


Figure 23 : Le mode opératoire en Jar test.

Chapitre IV : Résultats et discussions

I. Mise en évidence des flocs formés

Comme le montre la figure 24, l'ajout de sulfate d'aluminium associé aux étapes de coagulation-floculation et sédimentation produit des flocs susceptibles de contenir une partie du sulfate présent dans l'effluent traité en Laboratoire.

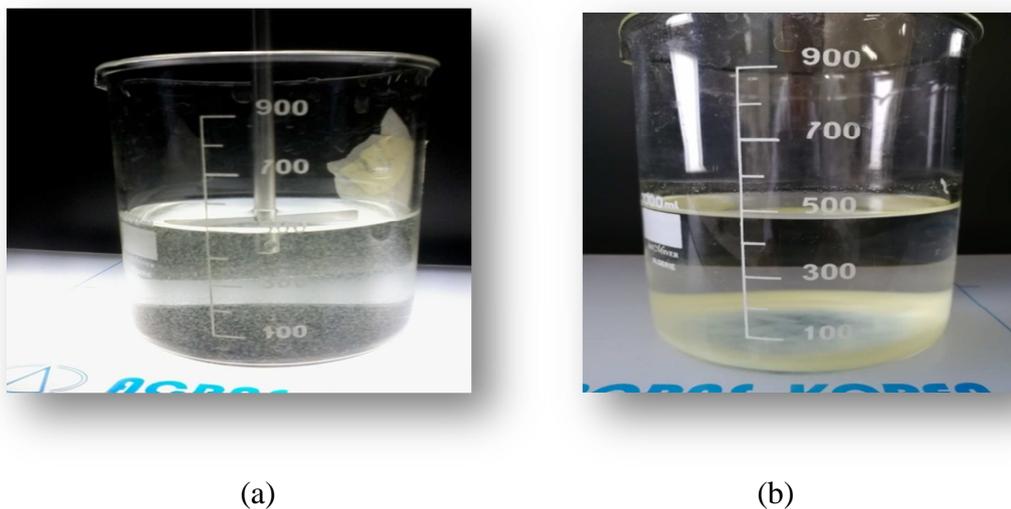


Figure 24: Le colorant Jaune terazil (a) avant traitement et (b) après traitement.

II. Optimisation des conditions opératoires

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la conception et l'optimisation des systèmes industriels est une étape importante pour l'étude des cinétiques de la réaction coagulation-floculation de colorant en fonction de la dose du coagulant et du temps et de la concentration initiale.

II.1 Modélisation de l'influence de la concentration du coagulant

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude de l'influence de la charge en coagulant sur le colorant étudié « Jaune Terazil ». Pour ce faire nous avons établi une série d'essais, nous avons fait varier les concentrations en allant de 0.5 à 5 mg L, ces teneurs sont celles qu'on retrouve dans la bibliographie. La teneur en colorant a été fixée à 5 mg L⁻¹. Le volume réactionnel est de 500 mL. Le pH initial est de 7.5. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures 25 et 26 :

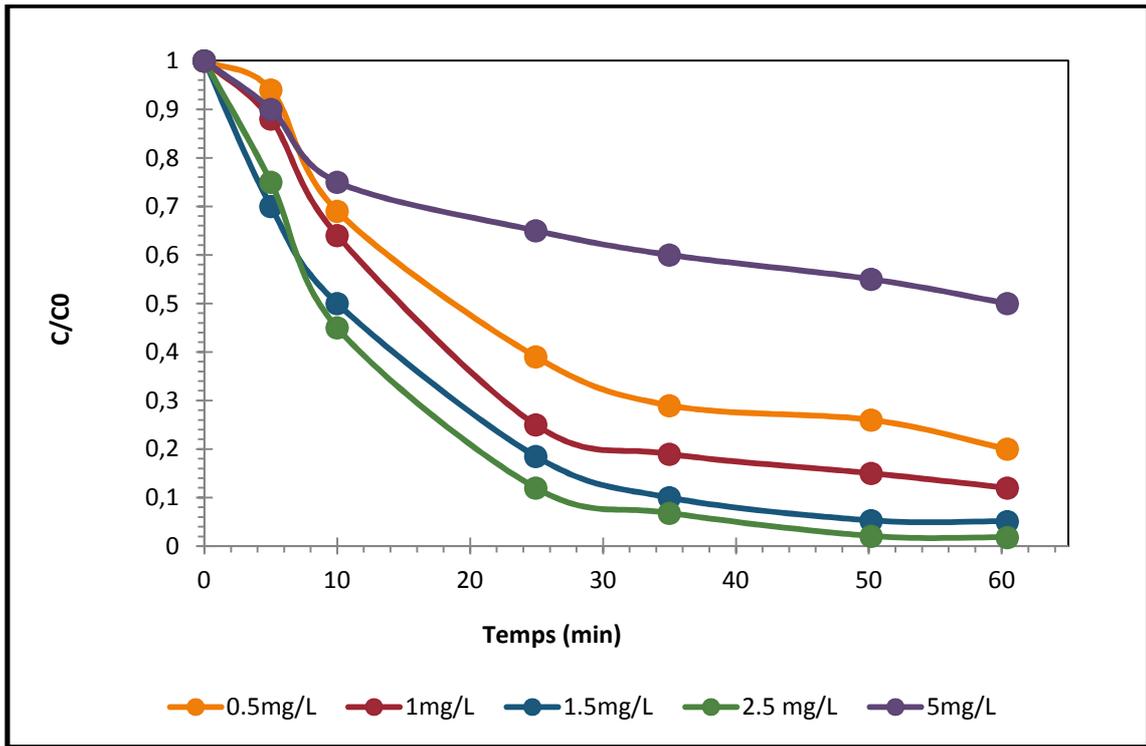


Figure 25 : Modélisation de l'influence de la concentration du coagulant sur l'élimination de colorant « Jaune de Terazil »

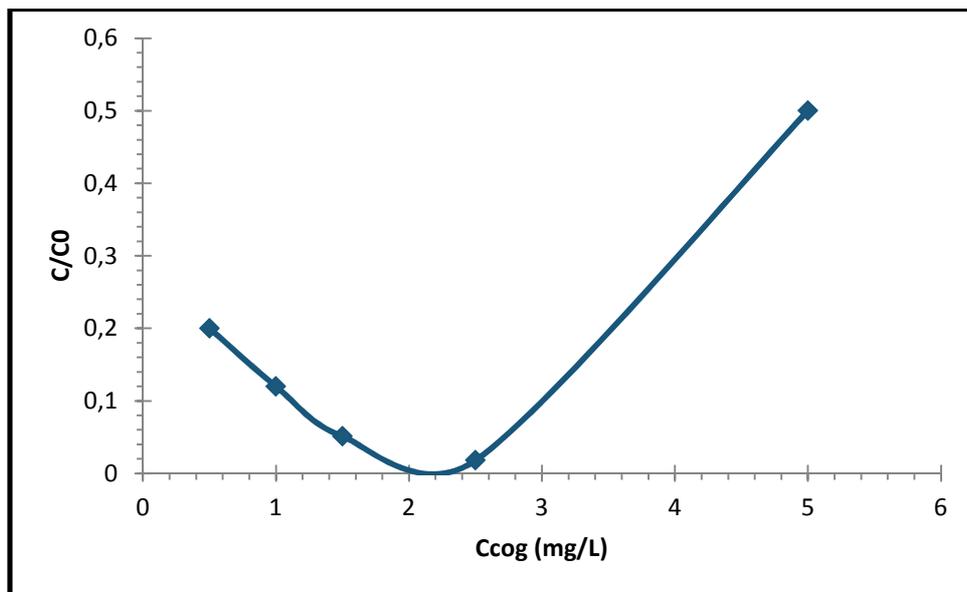


Figure 26: Influence de la concentration de coagulant sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 60 minutes.

Le temps de traitement considéré est de 60 minutes. Cette dernière durée est choisie de façon à respecter le temps de coagulation communément utilisé en industrie qui est de 30 à 60 minutes. Ces données nous les avons portées en fonction de la charge en coagulant utilisée. La figure 26 permet une meilleure visualisation des optima. Une décoloration importante est obtenue pour le colorant étudié, les meilleurs taux d'abattement se situent aux environs de 95%.

Avec l'augmentation de la dose du coagulant de 0.5 à 5mg/L, Le taux d'abattement diminue légèrement. Ce taux atteint des valeurs frôlant le seuil de l'abattement total (soit 97%) pour la concentration de 2.5mg/L du coagulant. Et ce la est du au coagulant qui a joué son rôle à faible dose et qui a réagi sur les molécules colloïdales de colorant en déstabilisant les molécules en neutralisant les charges négatives.

II.2 Modélisation de l'influence de la concentration initiale du colorant

En second lieu; Pour déterminer l'influence de la concentration du coagulant sur l'élimination de différentes concentrations de colorant étudié. Nous avons établi une série d'essais, en faisant varier les concentrations de colorant de 1 à 10 mg/L .Le volume réactionnel est de 500 mL. Le pH initial est de 7.5. Les résultats sont représentés dans les figures 27 et 28 :

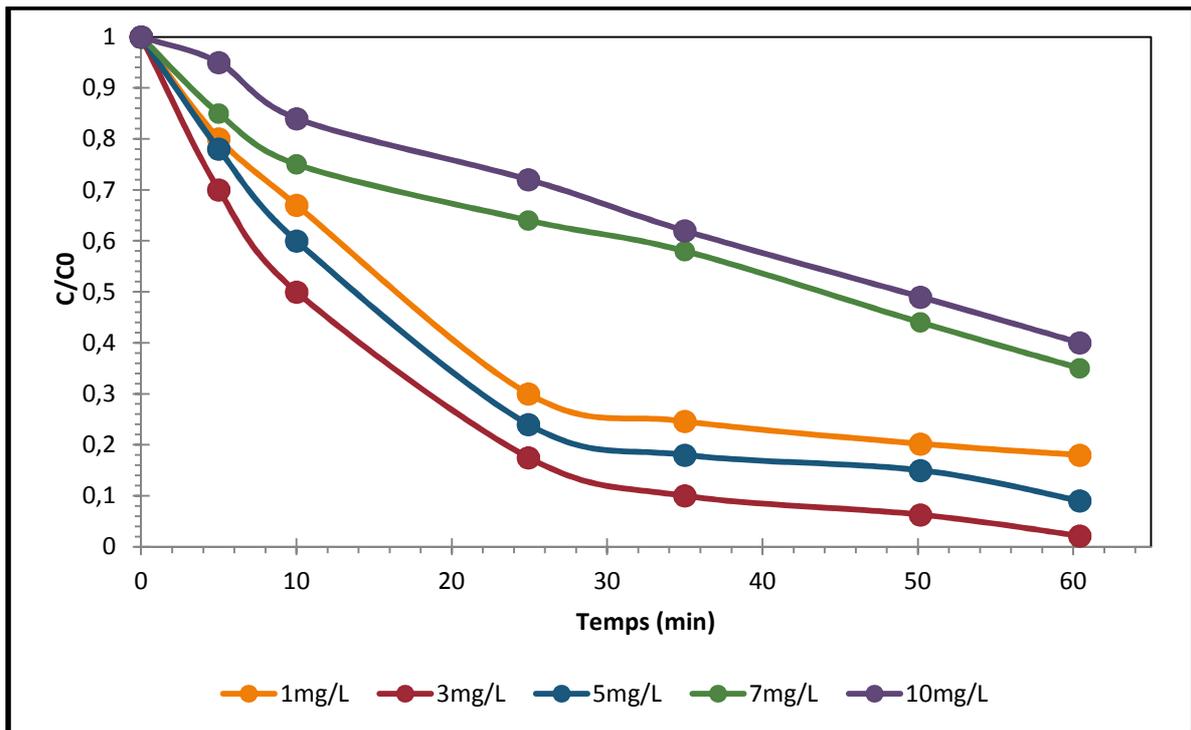


Figure 27: Modélisation de l'influence de la concentration initiale du colorant.

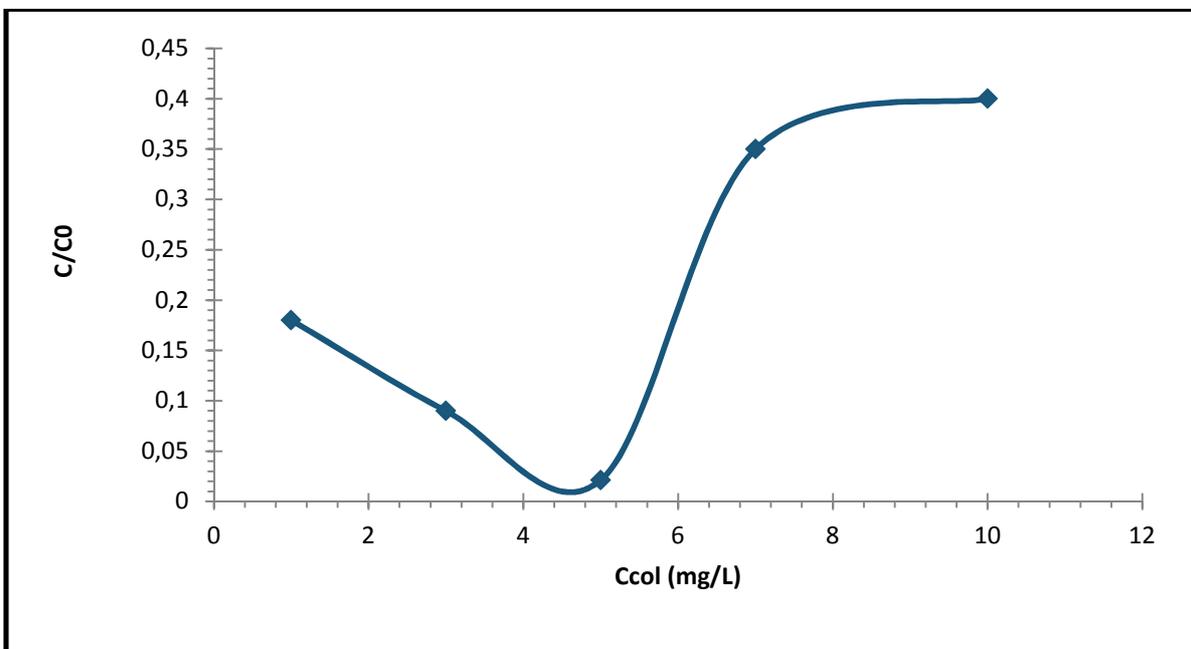


Figure 28: l'influence de la concentration initiale du colorant.

Le meilleur résultat de la formation des floccs est obtenu pour une concentration de 5mg/L, car ce dernier est optimal pour la concentration de coagulant. Nous pouvons également constater que, pour toutes les teneurs en colorants testées, il existe toujours une dose optimale de sel d'aluminium à partir de laquelle l'élimination se stabilise

II.3 Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation

Troisièmement, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation et du temps d'agitation. Pour déterminer cette influence, nous avons établi une série d'essais, ou nous avons fait varier la vitesse d'agitation des pales du jar test de 20 à 150 tours/min.

La teneur en colorant a été fixée à 5mg/L et le volume réactionnel est de 500 ml. Le pH initial est de 7.5. Les résultats sont représentés sur les figures 29 et 30 :

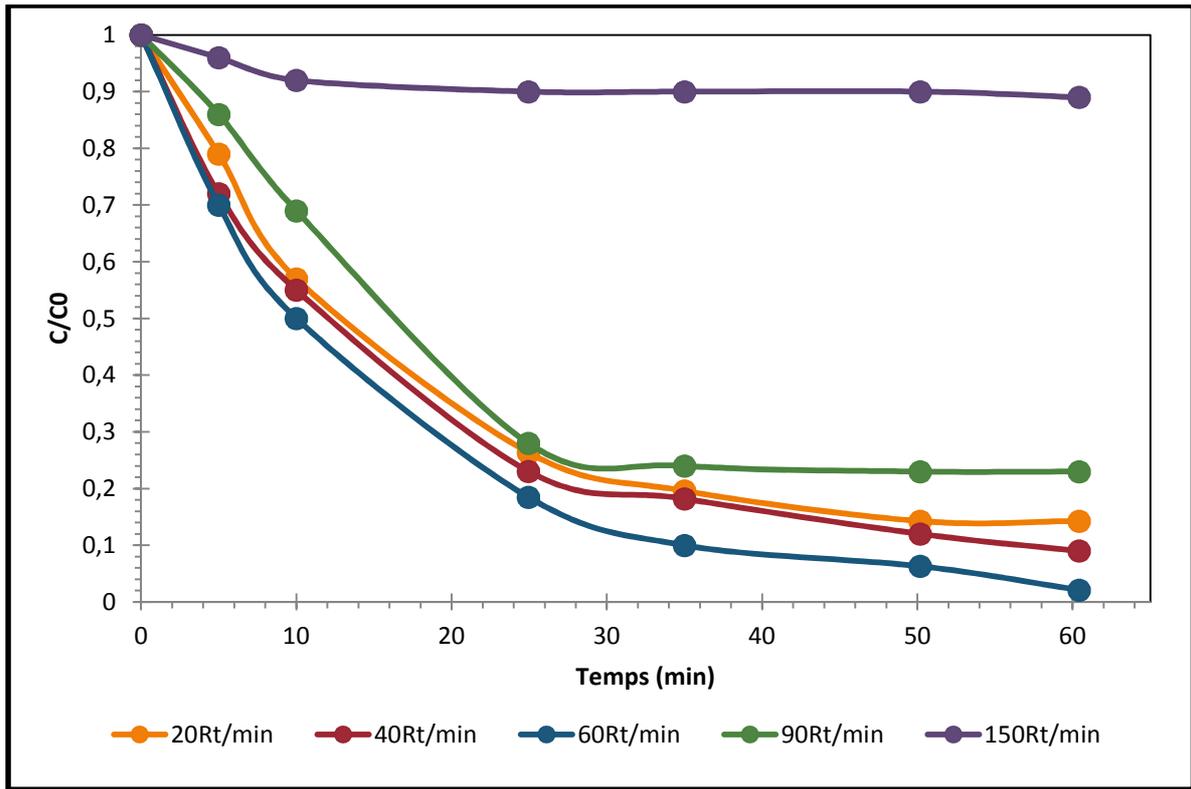


Figure 29: Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation.

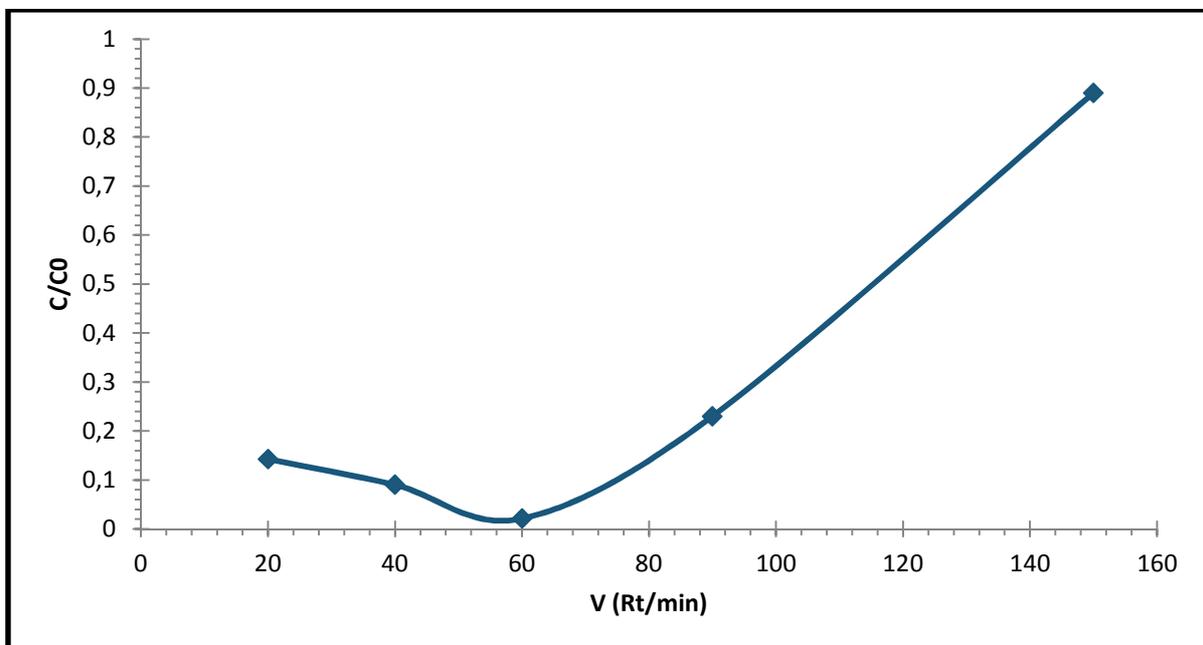


Figure 30: Influence de la vitesse d'agitation sur le taux de concentration résiduelle (exprimées en C/Co) dans le cas de coagulation floculation d'une solution Colorée (jaune Terazil).

Le meilleur rendement de décoloration est obtenu à une vitesse 60 tr/min ou nous avons un degré d'élimination important de colorant ; car cette vitesse permet la formation des floccs très compacte.

Les résultats obtenus nous montrent qu'un temps de traitement supérieur à 30 minutes n'est pas nécessaire ou un temps supplémentaire n'apporterait que des gains non significatifs.

II.4 Modélisation de l'influence du pH de la solution

Pour avoir l'influence du pH du milieu on a lancé une série d'essais ; ou nous avons fait varier les pH de la solution (acide, neutre, basique) avec les valeurs suivante : 2- 5- 8. La concentration du colorant a été fixé a 5mg /L ; avec une concentration de coagulant de 1.5mg /L. Le volume réactionnel est de 500 ml. Les résultats sont représentés dans les figures 31 et 32 :

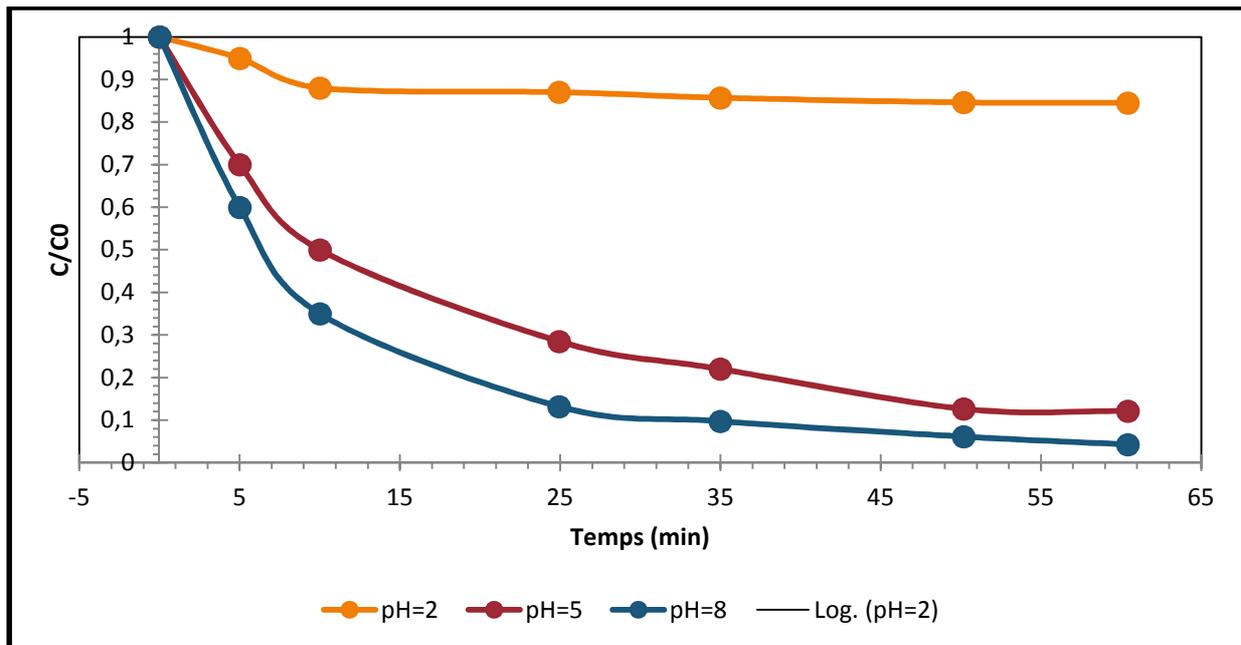


Figure 31: Modélisation de l'influence du pH de la solution sur l'élimination de différentes concentrations de colorant.

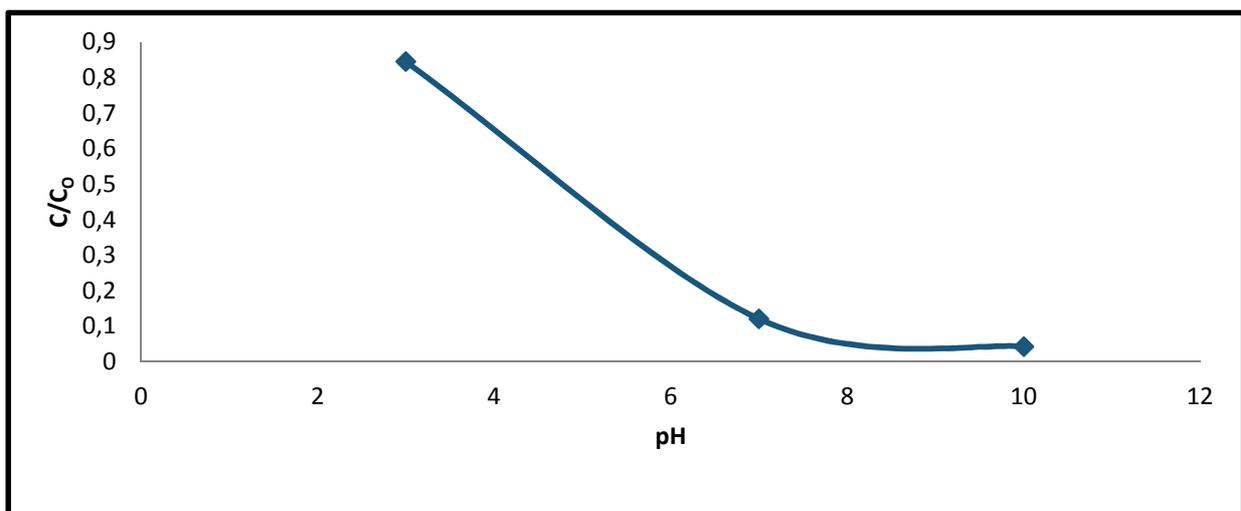


Figure 32: l'Influence du pH sur le taux concentration résiduelle (exprimées en C/C_0) dans le cas de coagulation floculation de solution colorée (jaune Tirazil).

L'élimination de ce colorant augmente pour $\text{pH} = 8$, il est donc évident que leur forme dissociée serait bien moins abattue par floculation au sulfate d'aluminium. Les mécanismes mis en jeu lors de la coagulation de colorant pourraient être plus complexes puisque le pH conditionne aussi les formes chimiques de l'aluminium, il est évident que les mécanismes intervenant lors de l'élimination de ces composés pourront être très divers.

III. Application des méthodes des plans d'expériences pour surface de réponse

Nous avons étudié, dans cette partie, l'influence des cinq facteurs à savoir : La Concentration de coagulant (U_1), concentration du colorant (U_2), la vitesse d'agitation (U_3), le temps (U_4) et le pH (U_5) sur le taux d'élimination. Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale moyennant les plans pour surface de réponse (Goup Jet Goupy, 1996). En général, les modèles polynomiaux sont les plus utilisés. Ils se développent en série de Taylor et peuvent être exprimés de la manière suivante.

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{15}X_1X_5 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{25}X_2X_5 + a_{34}X_3X_4 + a_{35}X_3X_5 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{125}X_1X_2X_5 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{135}X_1X_3X_5 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{235}X_2X_3X_5 + a_{245}X_2X_4X_5 + a_{345}X_3X_4X_5 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 + a_{1235}X_1X_2X_3X_5 + a_{1245}X_1X_2X_4X_5 + a_{1345}X_1X_3X_4X_5 + a_{2345}X_2X_3X_4X_5. \quad (7)$$

Equation Avec:

Y : réponse expérimentale;

X_i : variables codées (-1 ou +1) ;

a_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y.

a_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la repense Y.

La réponse étudiée dans notre travail est le taux d'élimination (R%) de la réaction coagulation- floculation du colorant jaune terazil.

Une fraction du plan factoriel intégrant toutes les interactions possibles entre les différents facteurs nous a conduits à réaliser une matrice factorielle 2^{5-2} . La transformation des variables codées de la matrice d'expériences en variables naturelles correspondantes conduit au plan d'expérimentation donné dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Domaine expérimental pour l'étude de la disparition de jaune terazil.

Variables unité expérimental Codées(X_i)	Facteurs (U_i)	Unités	Domaine		
			Niveau <i>Inférieur</i>	Niveau Supérieur	Niveau Central
X_1	U_1 : C _{colorant}	mg/L	1	5	3
X_2	U_2 : C _{Coagulant}	mg/L	1	3	1.5
X_3	U_3 : vitesse d'agitation	Rt/min	20	60	40
X_4	U_4 : Temps	Min	10	40	25
X_5	U_5 : PH	/	2	8	5

Les réponses mesurées Y_i , quantitatives et continues dans le domaine expérimental, sont représentées dans le plan d'expérimentation. Nous avons calculé pour ces réponses les effets directs des facteurs X_i et les effets interactions. Les résultats obtenus sont représentés sous forme diagramme en bâtons et de diagrammes d'interactions.

III.1 Analyse globale des résultats d'essais

Les résultats obtenus pour la réponse sont résumés dans le tableau 6 :

Tableau 6: Matrice d'expérience et plan d'expérience et résultats expérimentaux du colorant jaune terazil.

Expériences N=°	X1	X2	X3	X4	X5	U1	U2	U3	U4	U5	K
1	0	0	1	0	0	3	1,5	60	25	5	75%
2	-1	1	1	-1	-1	1	3	60	10	2	6%
3	-1	1	1	1	1	1	3	60	40	8	45%
4	1	-1	1	1	1	5	1	60	40	8	86%
5	-1	0	0	0	0	1	1,5	40	25	5	8%
6	1	1	-1	1	1	5	3	20	40	8	64%
7	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	20	10	2	8%
8	-1	-1	-1	1	1	1	1	20	40	8	70%
9	0	0	0	0	0	3	1,5	40	25	5	60%
10	1	0	0	0	0	5	1,5	40	25	5	48%
11	0	0	0	0	1	3	1,5	40	25	8	70%
12	-1	-1	1	1	-1	1	1	60	40	2	8%
13	0	-1	0	0	0	3	1	40	25	5	85%
14	-1	1	-1	-1	1	1	3	20	10	8	94%
15	-1	1	-1	1	-1	1	3	20	40	2	5%
16	0	0	0	0	0	3	1,5	40	25	5	99%
17	0	0	0	-1	0	3	1,5	40	10	5	49%
18	1	1	-1	-1	-1	5	3	20	10	2	7%
19	0	0	0	1	0	3	1,5	40	40	5	65%
20	0	1	0	0	0	3	3	40	25	5	74%
21	0	0	0	0	-1	3	1,5	40	25	2	75%
22	1	1	1	-1	1	5	3	60	10	8	85%
23	0	0	-1	0	0	3	1,5	20	25	5	64%
24	1	-1	1	-1	-1	5	1	60	10	2	8%
25	-1	-1	1	-1	1	1	1	60	10	8	80%
26	1	1	1	1	-1	5	3	60	40	2	7%
27	1	-1	-1	1	-1	5	1	20	40	2	7.5%
28	1	-1	-1	-1	1	5	1	20	10	8	90%

La dose de coagulant et la dose du colorant, la vitesse d'agitation et le pH jouent un rôle déterminant dans le résultat des essais. Nous remarquons également l'importance de l'effet de la concentration sur la réaction. Une analyse plus précise permet de confirmer ces premiers constats.

III.1 Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique consiste à estimer, grâce à la méthode des moindres carrés, les p coefficients du modèle et les N résidus, à savoir les écarts entre les valeurs mesurées (ou simulées) et les valeurs prévues par le modèle pour chacun des traitements du plan d'expériences. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7 :

Tableau 7: Analyse des coefficients.

Coefficient	Valeurs	Ecart type	Statistique t	Prob > t
Constante	74,872781	74,872781	1,959062	38,22
X1	-4,277778	-4,277778	1,325801	-3,23
X2	0,2777778	0,2777778	1,325801	0,21
X3	-0,666667	-0,666667	1,325801	-0,5
X4	-0,888889	-0,888889	1,325801	-0,67
X5	1	1	1,325801	0,75
X1*X2	-1,875	-1,875	1,406224	-1,33
X1*X3	-2,625	-2,625	1,406224	-1,87
X2*X3	-4,625	-4,625	1,406224	-3,29
X1*X4	8,5	8,5	1,406224	6,04
X2*X4	8,25	8,25	1,406224	5,87
X3*X4	0,25	0,25	1,406224	0,18
X1*X5	5,75	5,75	1,406224	4,09
X2*X5	4,5	4,5	1,406224	3,2
X3*X5	1,75	1,75	1,406224	1,24
X4*X5	-3,875	-3,875	1,406224	-2,76
X1*X1	3,2840237	3,2840237	3,594147	0,91
X2*X2	-11,71598	-11,71598	3,594147	-3,26
X3*X3	2,7840237	2,7840237	3,594147	0,77
X4*X4	8,7840237	8,7840237	3,594147	2,44
X5*X5	-5,215976	-5,215976	3,594147	-1,45

III.3. Analyse statistique du modèle

Les différents coefficients du modèle peuvent aussi être analysés statistiquement.

Un test statistique visant à rejeter l'hypothèse (H_0) selon laquelle le modèle ne permet pas de décrire la variation des essais est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls. La probabilité associée à cette hypothèse notée signif est obtenue à partir d'un test statistique de comparaison d'une moyenne à la valeur zéro. Pour ce faire, la statistique t_{exp} qui dépend de l'estimation de l'écart type de b_i est alors calculée :

$$t_{\text{exp}} = \frac{b_i}{s(b_i)} \quad (8)$$

De faibles valeurs de Signif (souvent inférieure à 5 %) indiquent la bonne significativité du coefficient du modèle. Il est alors possible de déterminer quels sont les coefficients à conserver.

III.4 Coefficient du modèle

➤ Test statistique

Hypothèse nulle (H_0): la valeur fournie par l'opérateur est celle de référence

Si H_0 est vérifiée alors la fonction discriminant

H_0 non rejetée si: $|t_{\text{obs}}| > t_{\text{crit}}(\alpha)$

H_0 rejetée si: $|t_{\text{obs}}| < t_{\text{crit}}(\alpha)$

Interprétation usuelle :

- H_0 non Rejetée : Pas de différence significative mise en évidence la valeur de l'opérateur et celle de référence .Décision : résultats considérés comme Justes.
- H_0 Rejetée : Mise en évidence d'une différence significative entre la valeur de l'opérateur et celle de référence. Décision : résultats considérés comme Non justes

Tableau 8: Coefficient du modèle.

Coefficient	T statique	T théorique	Résultats
X1*X4	6,04	3,499	non significatif
X2*X4	5,87	3,499	non significatif
X1*X5	4,09	3,499	non significatif
X2*X3	-3,29	3,499	Significatif
X1*X2*X3	-3,26	3,499	Significatif
X1	-3,23	3,499	Significatif
X2*X5	4,2	3,499	non significatif
X4*X5	-2,76	3,499	Significatif
X2*X3*X4	2,44	3,499	Significatif
X1*X3	-3,87	3,499	non significatif
X1*X3*X5	-3,45	3,499	Significatif
X1*X2	-1,33	3,499	Significatif
X3*X5	3,24	3,499	Significatif
X1*X2*X5	0,91	3,499	Significatif
X3*X4*X5	4,77	3,499	non significatif
X5	0,75	3,499	Significatif
X4	-3,67	3,499	non significatif
X3	-0,5	3,499	Significatif
X2	3,21	3,499	Significatif
X3*X₄	0,18	3,499	Significatif

III.4 Analyse de la variance

L'analyse de la variance, des cinq facteurs X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , sont significatifs au niveau de 99% environ. Nous n'avons que 1% de risque de rejeter à tort l'hypothèse d'égalité avec la variance résiduelle. Le test de Fisher opéré dans L'ANOVA étant réalisé en prenant la variance résiduelle comme référence, ses résultats en dépendant, ainsi, le nombre de facteurs rejetés peut être différent suivant le modèle calculé. D'après les résultats obtenus par logiciel JMP (Goupy, 1999) les réponses mesurées sont quantitatives et continues dans le domaine expérimental. Les équations du modèle faisant intervenir le poids des facteurs et des interactions influentes s'écrit donc :

Tableau 9: Analyse de régression.

Source	DDL	Somme des cares	Care moyen	Fisher
Liaison	20	4807,488	240,374	7,5973
Résidus	7	221,4763	31,639	Prob > F
C. Total	27	5028,964 3		0,0053

III.5 Graphe d'adéquation du modèle

Il est possible d'observer la qualité descriptive grâce à un graphique d'adéquation du modèle comme la montre la figure 33.

Les résultats obtenus peuvent alors être représentés graphiquement afin de comparer dans un premier temps les réponses mesurées et les réponses estimées par le modèle. Pour cela, il est nécessaire de tracer le graphe d'adéquation du modèle. Les réponses mesurées (expérimentales) sont placées en abscisse et les réponses estimées (calculées par le modèle) en ordonnée.

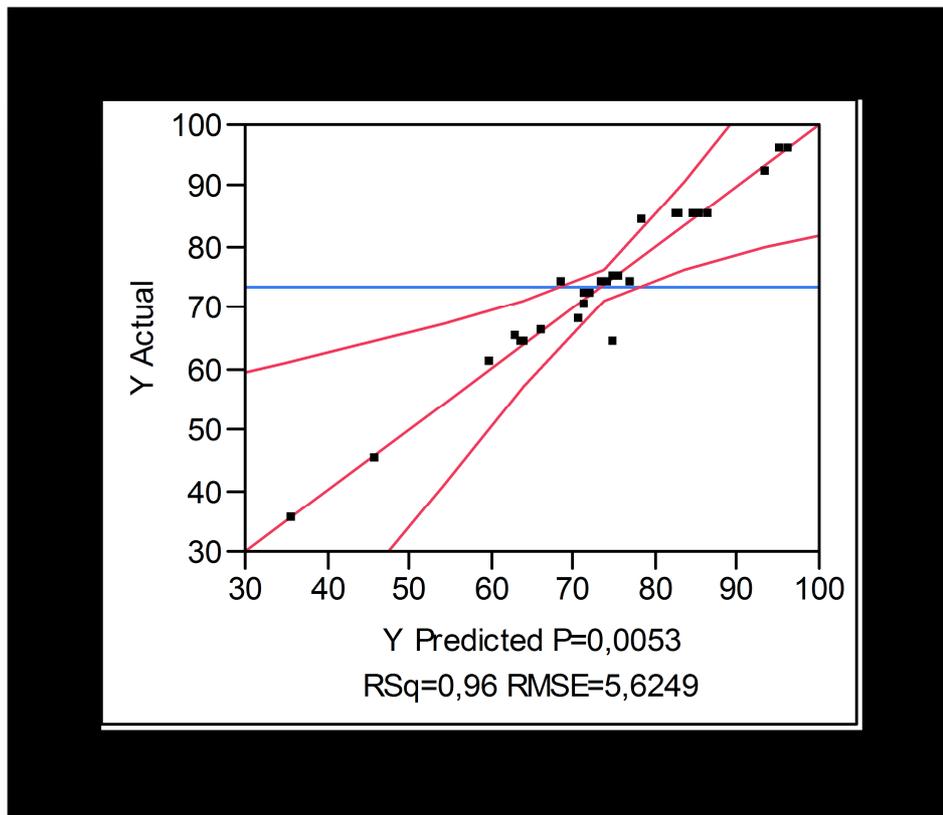


Figure 33: Graphe d'adéquation du modèle de taux d'abattement avec interaction.

Le nuage de points est aligné sur la droite d'équation $y = a x$, la qualité descriptive du modèle est excellente (nous considérons que les valeurs calculées par le modèle sont très proches des valeurs mesurées).

III.6 Diagramme des effets

Les valeurs des effets des variables sont représentées dans des diagrammes en « bâtons » la surface de chaque bâton est proportionnelle à la valeur de l'effet (figure 34). Elle montre que les interactions $X_1 * X_3 * X_5$, $X_2 * X_5$, sont les plus déterminants que les autres.

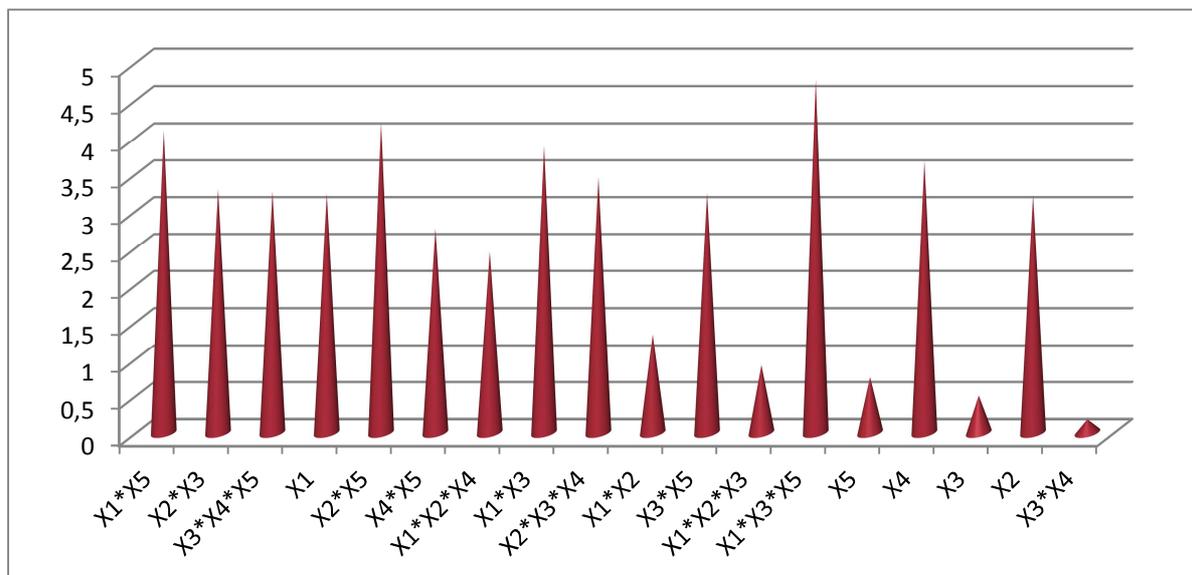


Figure 34: Présentation des valeurs des effets.

III.7 Diagramme de Pareto

L'analyse graphique de la figure 35 montre que le facteur $X_1 \cdot X_4$, $X_2 \cdot X_4$ sont les facteurs les plus déterminants sur le taux d'élimination car ils présentent plus de 50% de la réponse pour le colorant étudié.

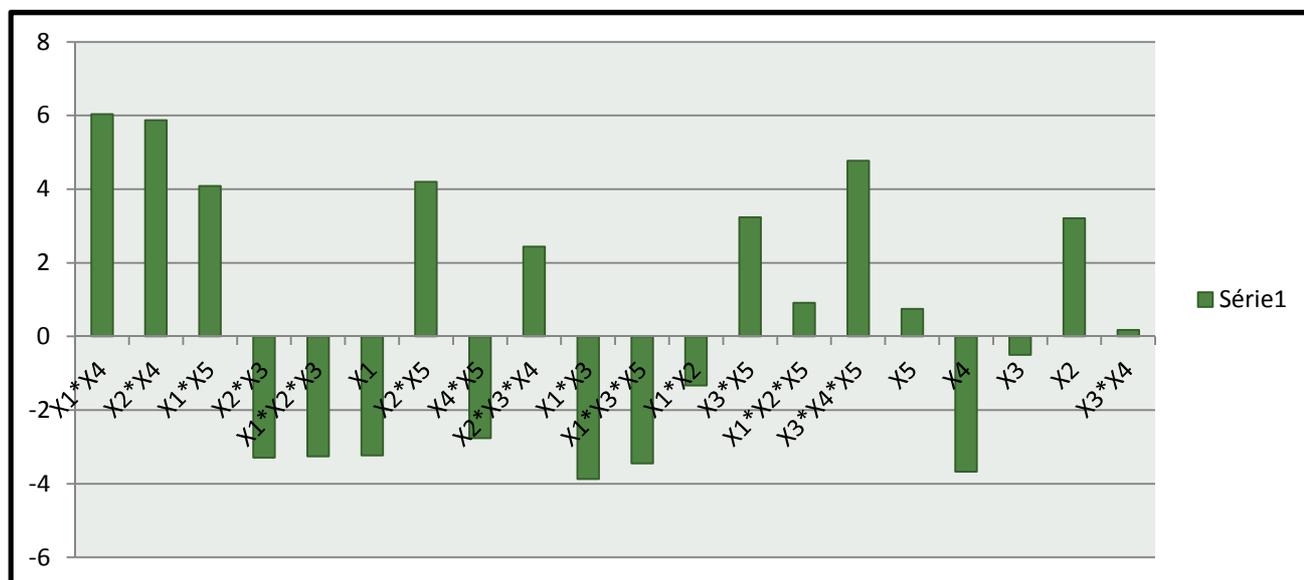


Figure 35: le diagramme de Pareto.

III.8 Tracé des graphes des effets

L'effet des facteurs est représenté graphiquement par la figure 36. Pour interpréter les résultats suggérés par ce type de graphique, il suffit de comparer entre elles les pentes de chacun des segments des droites dont les extrémités correspondent aux effets moyens calculés aux niveaux -1 et +1. Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grande plus le poids du facteur est important.

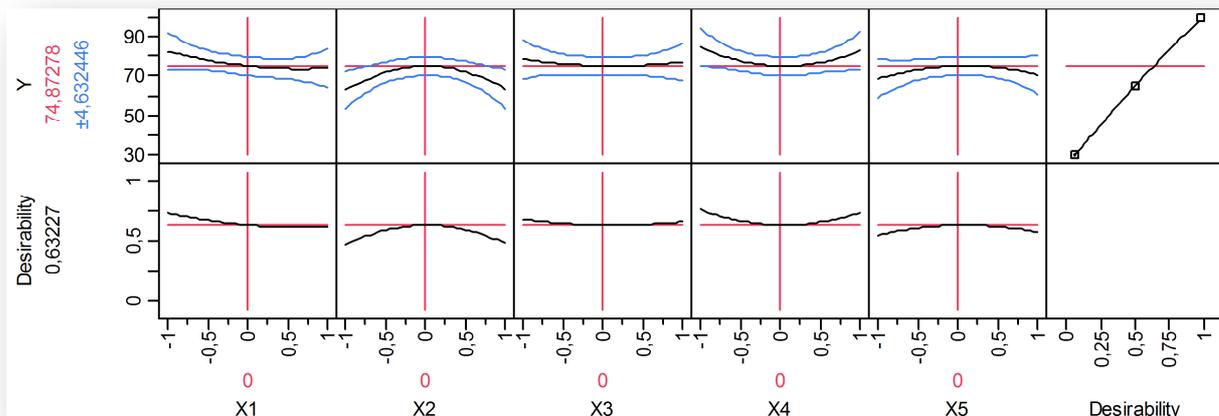


Figure 36: Effets des facteurs.

La concentration de coagulant à une pente plus importante donc une influence la plus importante sur la réponse, le plan pour surface de réponse modélise très bien l'effet de la concentration de coagulant car une augmentation jusqu'à au centre de domaine après une diminution

III.9 Tracé des interactions

Dans un système complexe, les paramètres sont souvent couplés. La connaissance des effets de chaque paramètre sur la réponse n'est pas possible car lorsqu'on change le niveau d'un facteur, on modifie les effets de tous les autres facteurs. Une interprétation basée uniquement sur les effets principaux des facteurs serait source d'erreurs. Il faut donc une information sur l'influence de la variation de chacun des facteurs sur l'effet des autres facteurs. Cette notion, appelée interaction, est représentée graphiquement par la figure 37.

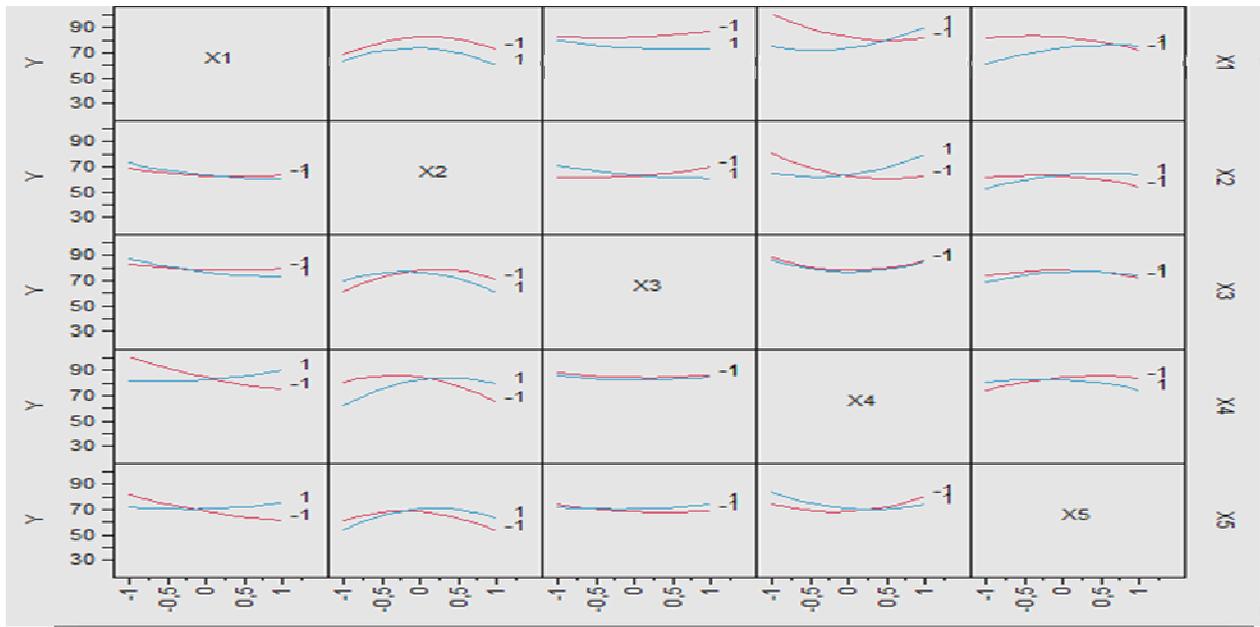


Figure 37: Tracé de l'interaction moyenne.

A l'observation des graphes on note qu'il ya une forte interaction entre la concentration en coagulant et la vitesse d'agitation. De moins que l'interaction entre le pH et la vitesse d'agitation.

IV. Représentation graphique des surfaces de réponse

Les résultats du plan expérimental étudié pour l'élimination du colorant Jaune terazil par le processus de coagulation floculation ont permis d'obtenir les surfaces de réponse illustrée par les figures 38, 39, 40, 41. L'exploitation des graphes permet de visualiser et de déterminer les conditions optimales dans le domaine d'étude défini. En fixant le niveau d'une variable indépendante au centre du domaine expérimental, il est possible de suivre l'évolution des deux autres variables et leur influence sur le pourcentage de décoloration des eaux.

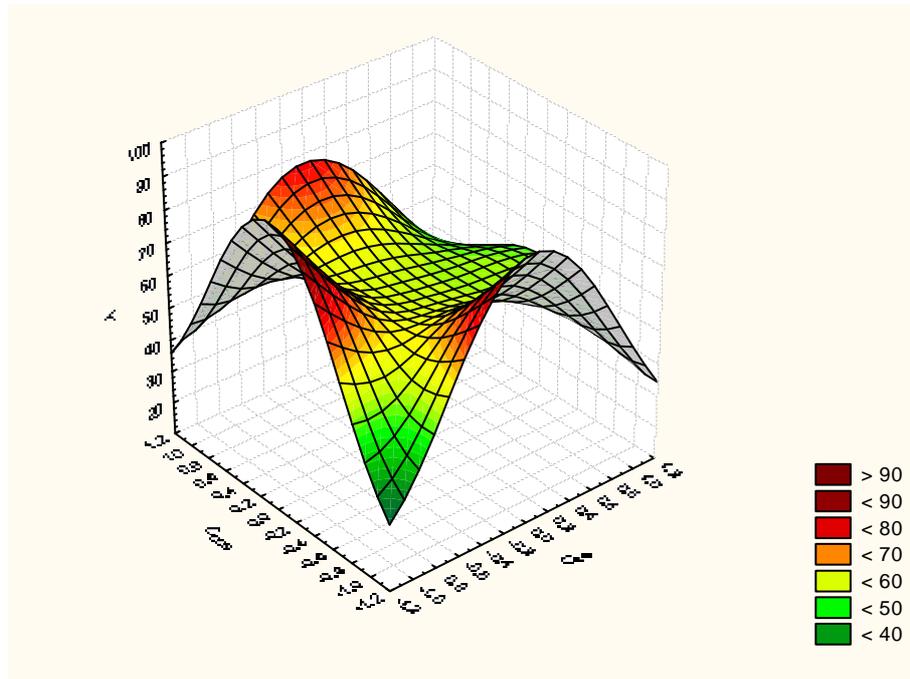


Figure 38: la Surface de réponse en fonction de la concentration en colorant et la concentration en coagulant dans un espace à trois dimensions.

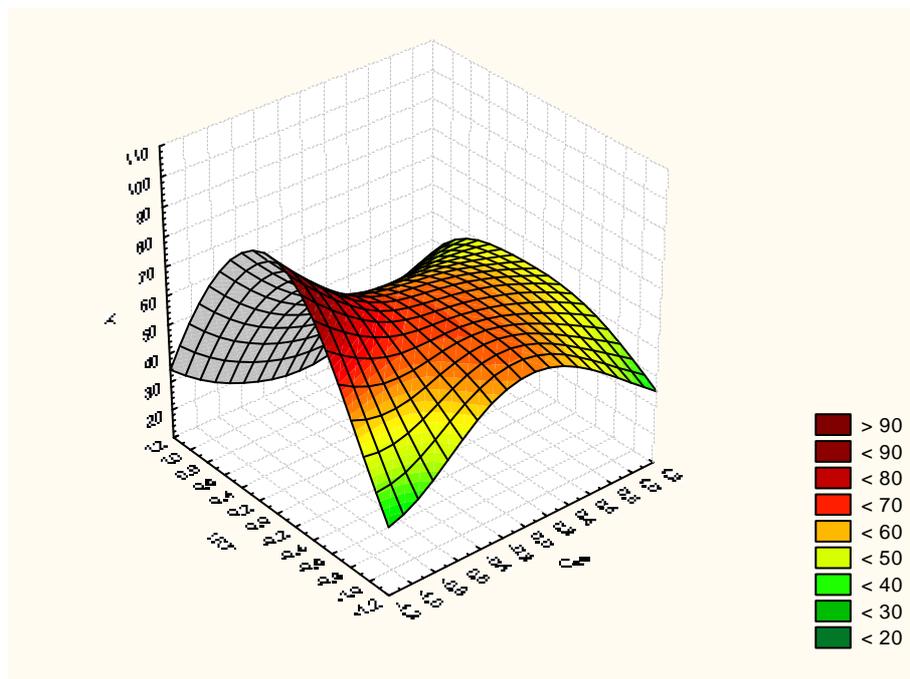


Figure 39 : La Surface de réponse en fonction de la concentration en colorant et du temps dans un espace à trois dimensions.

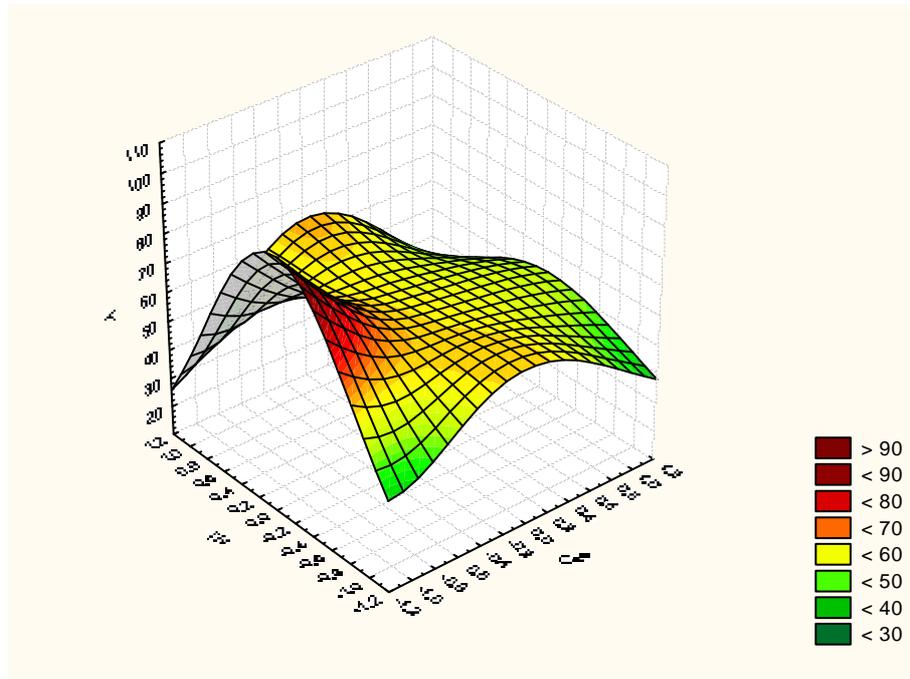


Figure 40: La Surface de réponse en fonction de la concentration en colorant et de la vitesse d'agitations dans un espace à trois dimensions.

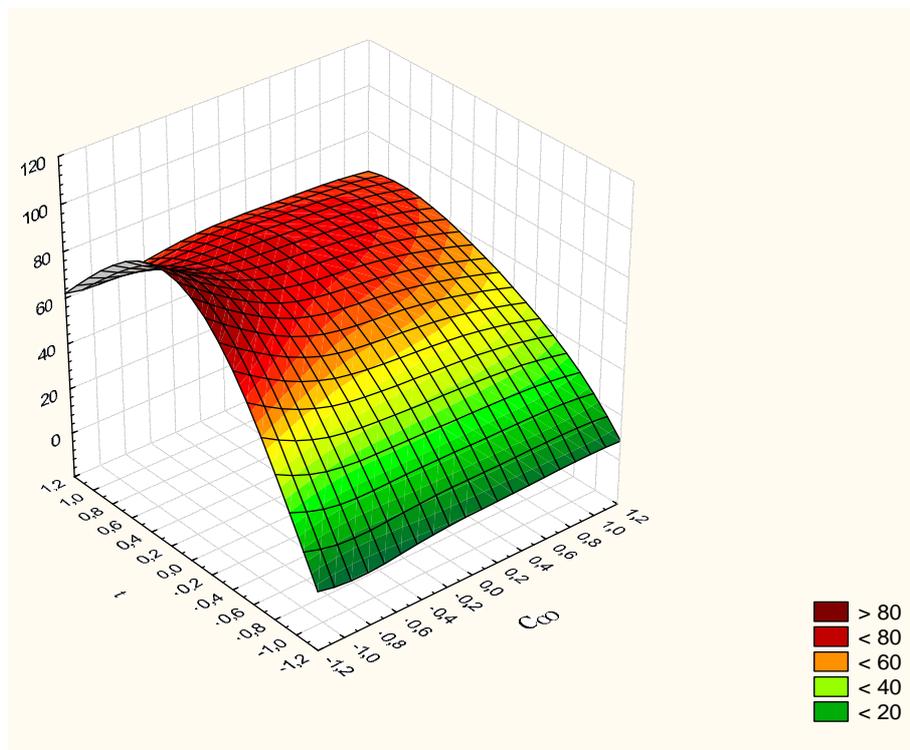


Figure 41 : La Surface de réponse en fonction de la concentration en colorant et du pH dans un espace à trois dimensions.

D'après les figures ci-dessus, nous constatons que l'augmentation du pH favorise l'augmentation du taux d'abattement du Jaune terazil. Plus le potentiel en Hydrogène est basique, plus la minéralisation est meilleure. La réponse est maximale lorsque la concentration est au centre du domaine choisie. La surface de réponse possède une concavité dirigée vers le haut c'est à dire il possède un maximum.

V. Caractérisation par microscopie électronique es à balayage

Nous obtenons par cette méthode des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. Pour compléter cette analyse, un spectre infra rouge est exposé.

Nous avons caractérisé les floes avant et après traitement par microscopie électronique à balayage afin d'obtenir le maximum d'information sur l'état de la surface et sur l'homogénéité des floes formés .Les figures suivantes représentent les différentes morphologies en surfaces des floes avant et après traitement.

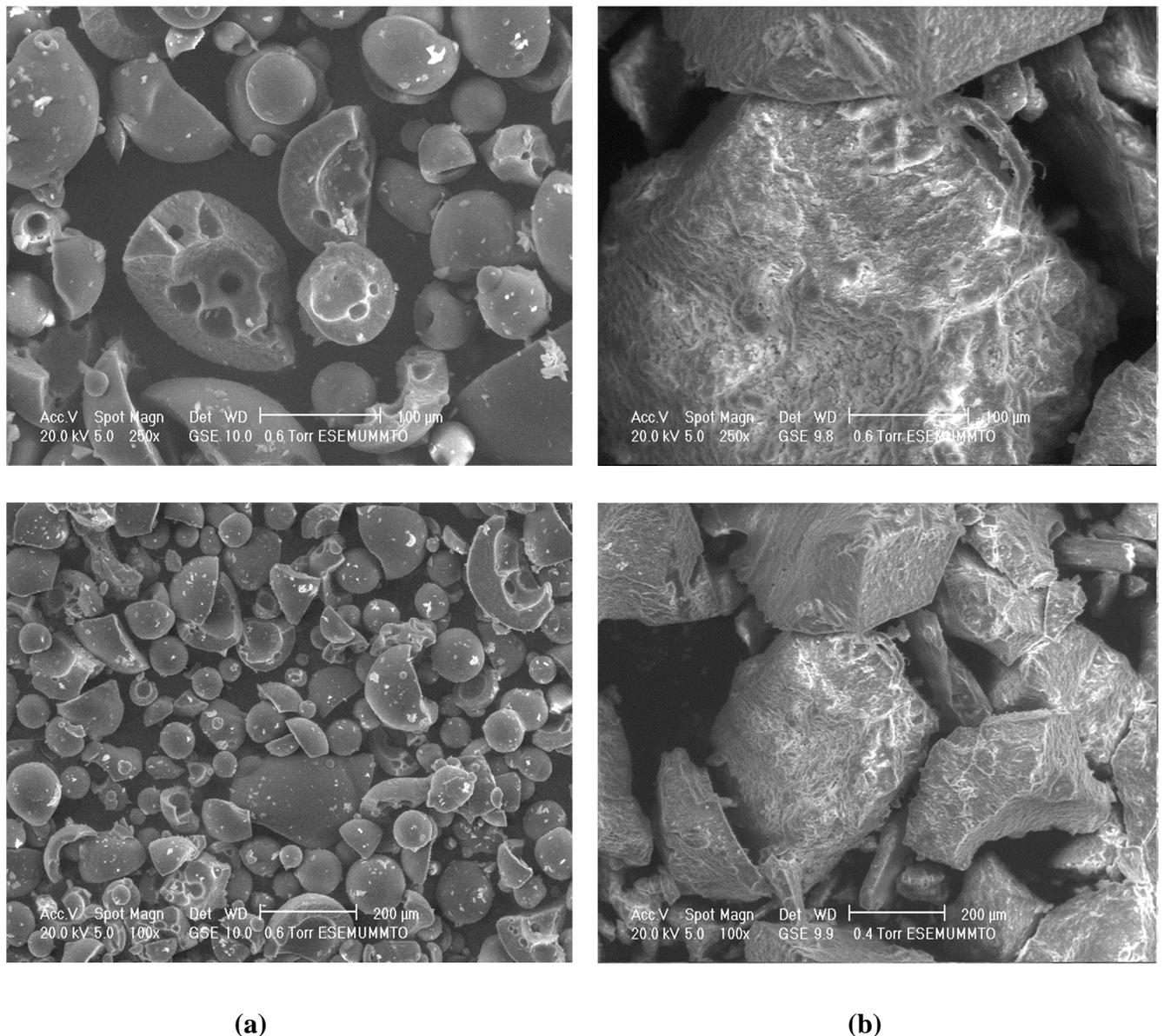
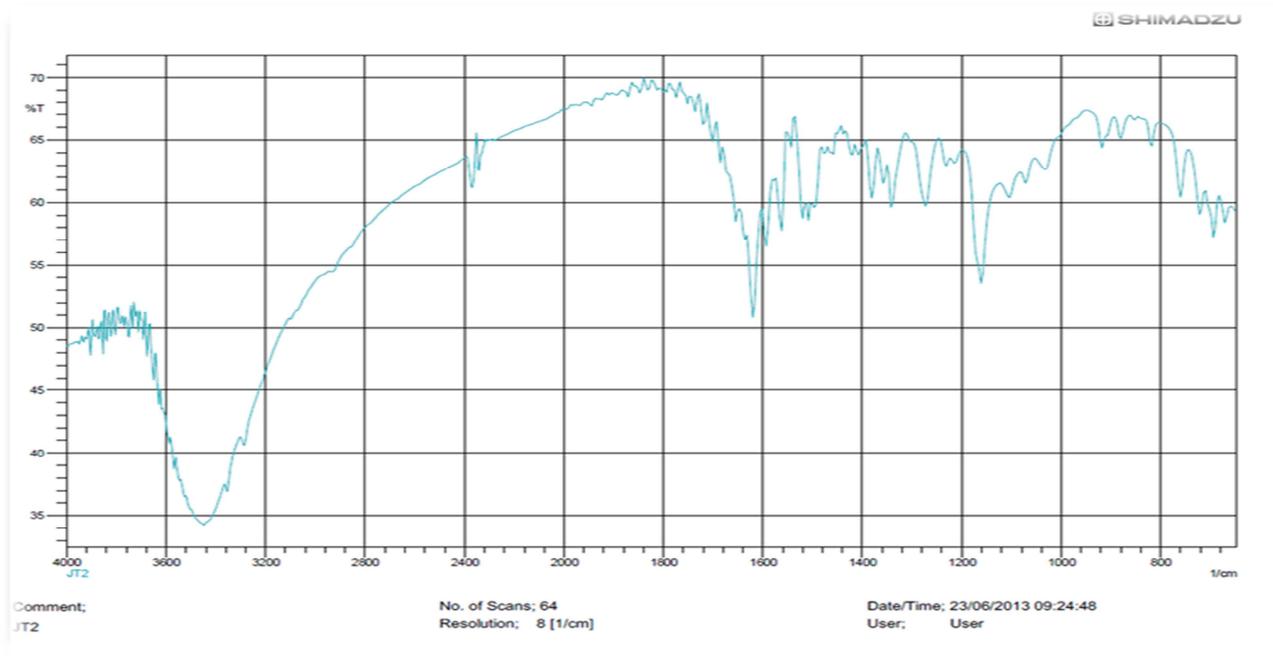


Figure 42: MEB du colorant Jaune terazil (a) avant traitement, (b) après traitement à l'échelle 100 μ m et 200 μ m.

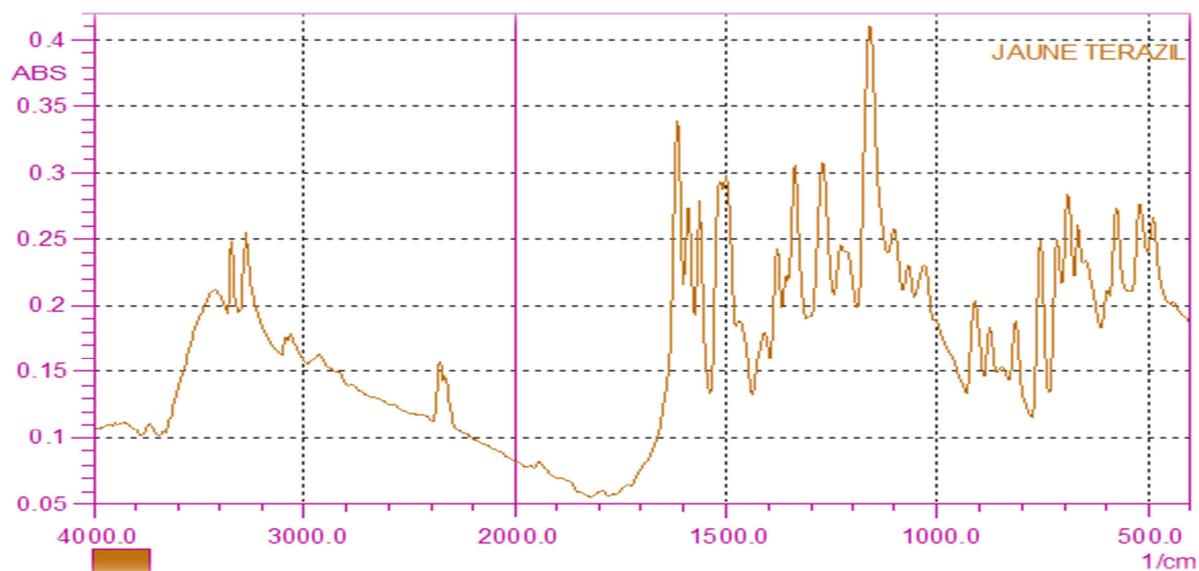
Nous avons caractérisé nos floes par la microscopie électronique à balayage afin d'obtenir le maximum d'information sur l'état de surface et l'homogénéité des colorants avant et après traitement. Les images prises avant traitement montrent des cristaux fins de colorant dispersé par contre les images prises après traitement montrent la formation des floes homogènes ce qui explique l'interaction forte entre les molécules du coagulant et le colorant cela peut confirmer que le piégeage du polluant (colorant) par le coagulant est irréversible ce qui donne une meilleure élimination du polluant.

VI. Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

La caractérisation et l'étude qualitative des flocs formés ont été effectuées par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier, la figure 43 représente les spectres FTIR (a) avant et (b) après traitement.



(a)



(b)

Figure 43: Spectre FTIR du Jaune terazil (a) avant et (b) après traitement.

Nous remarquons la présence de tous les groupements fonctionnels de colorant dans les spectres avant traitement et l'apparition de nouvelles zones dans les spectres après traitement qui correspond aux groupements fonctionnels du coagulant. Ce résultat confirme que les floes formés englobent le colorant.

VII. Comparaison de l'effet de FeCl_3 et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sur rendement d'élimination du jaune terazil :

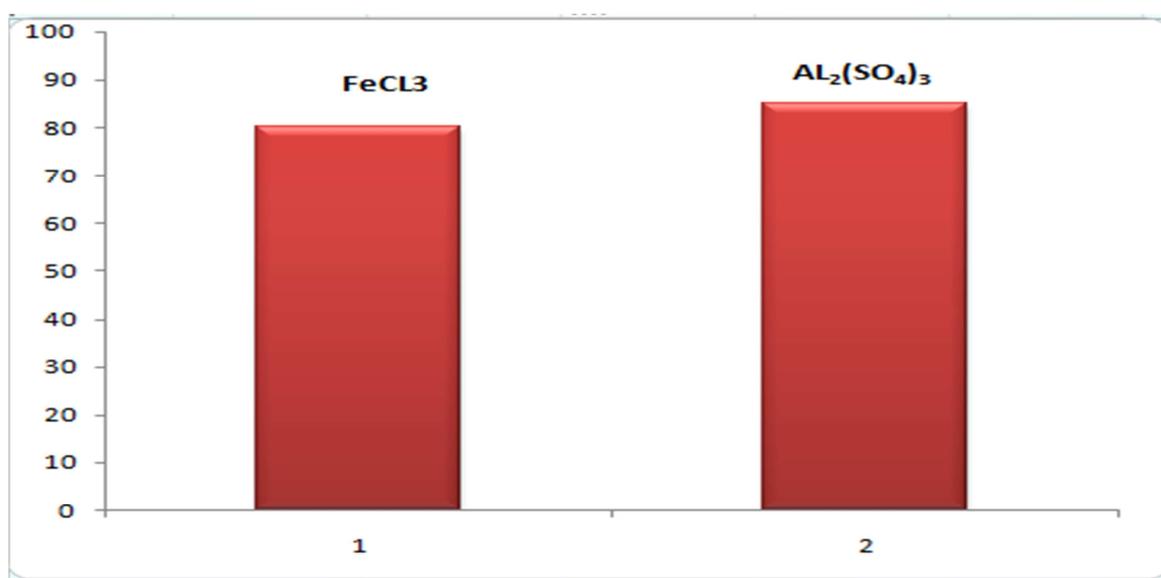


Figure 44 : Histogramme représente une comparaison de rendement d'élimination du jaune terazil

En optimisant les conditions (dose de coagulant, pH, vitesse d'agitation, concentration initiale de colorant) pour le colorant on a pu remarquer que le $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ qui a un taux d'abattement important avec 90% par rapport au chlorure de fer qui vient à 80 %. La différence dans les taux d'élimination obtenus entre l'effet des deux coagulants est particulièrement due à la différence de leur caractère de solubilité dans le milieu aqueux et leurs structures chimiques ainsi que leur composition et leurs groupements.

Conclusion

L'objectif de notre travail est l'étude de l'élimination d'un colorant textile « Jaune terazil » dans les eaux usées par la méthode physico-chimique qui est la coagulation- floculation.

Au cours de notre travail, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le taux de décoloration des solutions par traitement à la coagulation floculation. Nous avons déduit que :

- Le pH influence la cinétique de dégradation, une meilleure dégradation est observée pour des valeurs du pH basique ;
- La présence de matière organique nécessite seulement une augmentation de la dose de coagulant pour l'élimination ;
- La modélisation pour l'élimination des colorants par coagulation floculation du système colorants – sulfate d'aluminium a montré qu'une augmentation excessive de la quantité de sulfate d'alumine dans la solution peut influencer négativement la fixation des cations par les colorants. Par contre, une augmentation du pH et de la concentration des cations dans la solution entraîne une augmentation de la quantité de colorant éliminé ;
- L'efficacité du procédé de coagulation-floculation par sulfate d'alumine est mentionnée dans la littérature scientifique et confirmée par les présentes expériences. En étant conservateur, ce procédé permet d'enlever environ 95 % de colorant total une fois appliqué à un effluent. Un tel rendement positionne avantageusement cette technologie parmi les solutions possibles aux problèmes associés à la performance environnementale de l'industrie textile. Ce constat permet de croire qu'il pourra attirer l'attention des intervenants du domaine.

A travers l'étude de plans pour surface de réponse présentée à la fin dans le quatrième chapitre; cinq facteurs ont été identifiés comme ayant une influence statistiquement significative sur le taux d'abattement. Un modèle polynomial du second degré prenant en considération cinq facteurs se compose de 28 coefficients.

La matrice utilisée se compose de 28 expériences, les analyses mathématiques puis statistiques des 28 valeurs mesurées pour chacune des réponses ont permis de calculer dans un premier temps les 28 coefficients des modèles et dans un deuxième temps d'affiner ces modèles en maximisant leurs qualités descriptive et surtout prédictive.

Ces modèles permettant d'obtenir pour chaque application à partir des valeurs des paramètres de conception un nuage de point représentant le taux d'abattement en fonction de l'ensemble des paramètres influents et de leurs variations connues pour l'application traitée.

Les résultats présentés dans ce rapport permettent à tout le moins de fournir un ordre d'idée plus clair de l'efficacité et du potentiel technique et économique d'un procédé de coagulation-floculation avec sulfate d'alumine. La mise en place de projets pilotes utilisant cette technologie est toutefois essentielle afin d'en évaluer la rentabilité et l'efficacité avec plus de certitude.

Également, il serait pertinent de tester l'utilisation de techniques de réduction des coûts comme la réutilisation des produits de réaction.

Pour compléter le présent travail nous recommandons :

- D'étudier l'influence de la température et de la force ionique sur la performance de la coagulation-floculation ;
- D'étudier la performance du sulfate d'alumine pour d'autres colorants ;
- De mesurer le potentiel zêta du mélange durant les processus de coagulation-floculation et de décantation ;
- De coupler ce procédé avec les procédés biologiques, et de construire un réacteur prototype pour le procédé ;
- D'essayer également d'identifier et suivre les intermédiaires aromatiques formés suites à la dégradation.

Annexe

Vocabulaire employé lors d'une étude par plan d'expériences

Analyse de régression : ensemble de tests statistiques permettant de prendre une décision sur un modèle dans sa globalité (test F de Fisher), sur chacun des coefficients (test t de Student) et sur les résidus (test de la normalité des résidus...).

Analyse de variance (ANOVA ou ANAVAR) : test statistique (test F de Fisher) permettant de décomposer la variation d'une réponse à partir des changements des modalités des facteurs et du modèle postulé.

Coefficients : valeur numérique à estimer dans l'équation du modèle.

Désirabilité : indice de satisfaction appartenant à l'intervalle [0 ; 1] caractérisant le niveau d'une réponse par rapport à un objectif fixé.

Domaine expérimental : espace défini par les variations des facteurs quantitatifs et/ou par les combinaisons des modalités des facteurs qualitatifs. Le modèle n'est pas valide à l'extérieur du domaine expérimental. Le domaine expérimental peut être de différentes natures :

Effet moyen d'un facteur : variation de la réponse observée ou modélisée lorsque le facteur change de modalité.

Facteur : variable quantitative ou qualitative sur laquelle on agit au cours du plan d'expériences.

Fonction de variance : expression mathématique permettant de traduire l'incertitude sur la prévision ou la prédiction d'une réponse obtenue à partir d'un modèle.

Interaction : modification de l'effet d'un facteur en fonction de la modalité d'un autre facteur.

Méthode des moindres carrés : méthode mathématique permettant d'obtenir une estimation non biaisée des coefficients par minimisation de la somme des carrés des résidus.

Modalités : états distincts que l'on attribue à un facteur au cours du plan d'expériences.

Modèle : expression de la relation de cause à effet entre la variation d'une réponse et les variations des facteurs. Ce modèle permet des représentations graphiques et des prédictions dans le domaine expérimental. Il peut être de 2 types :

- **Modèle additif** : modèle utilisé pour estimer les effets des facteurs.
- **Modèle polynomial** : modèle utilisé pour estimer une surface de réponse.

Niveau : valeur numérique définie au sein de l'intervalle de variation d'un facteur quantitatif.

Optimisation : procédure permettant de fixer les niveaux des facteurs pour atteindre une désirabilité.

Plan d'expériences : organisation raisonnée d'essai.

Plan de criblage : plan d'expériences visant à hiérarchiser les effets moyens d'un grand nombre de facteurs.

Plan pour l'étude des surfaces de réponse : plan d'expériences destiné à optimiser une ou plusieurs réponses.

Q² : indicateur permettant de préciser la qualité prédictive d'un modèle.

R² : indicateur permettant de préciser la qualité descriptive d'un modèle sans tenir compte de sa complexité.

R² ajusté : indicateur permettant de préciser la qualité descriptive d'un modèle en tenant compte de sa complexité.

Randomisation : affectation d'un ordre aléatoire à la réalisation des essais afin de neutraliser l'éventuelle influence perturbatrice de facteurs non contrôlés.

Réponse : caractéristique mesurable d'un produit ou d'un processus dont on analyse l'évolution en fonction des variations des facteurs. Il convient que la réponse soit représentative du phénomène observé.

Résidu : écart entre la valeur observée d'une réponse et sa prévision par le modèle.

Significativité : traite du caractère significatif d'un facteur ou d'une interaction sur une réponse.

Surface de réponse : représentation graphique de la relation liant une réponse quantitative à 2 facteurs quantitatifs continus selon le modèle d'exploration choisi et paramétré à partir des réponses mesurées.

Test statistique : procédure permettant d'affecter une probabilité à une hypothèse. Dans le cadre des plans d'expériences, les tests statistiques les plus utilisés sont le test F de Fisher, pour l'analyse de variance et le test t de Student, pour l'analyse de régression.

Validation : vérification de l'adéquation du modèle paramétré par l'intermédiaire des réponses du plan d'expériences, en utilisant de nouveaux essais dans le domaine expérimental.

➤ La courbe d'étalonnage du colorant Jaune terazil

Concentration (mg/L)	5	10	20	15	25	30	40	50
L'adsorption	0.06	0.118	0.17	0.225	0.275	0.3225	0.439	0.5376

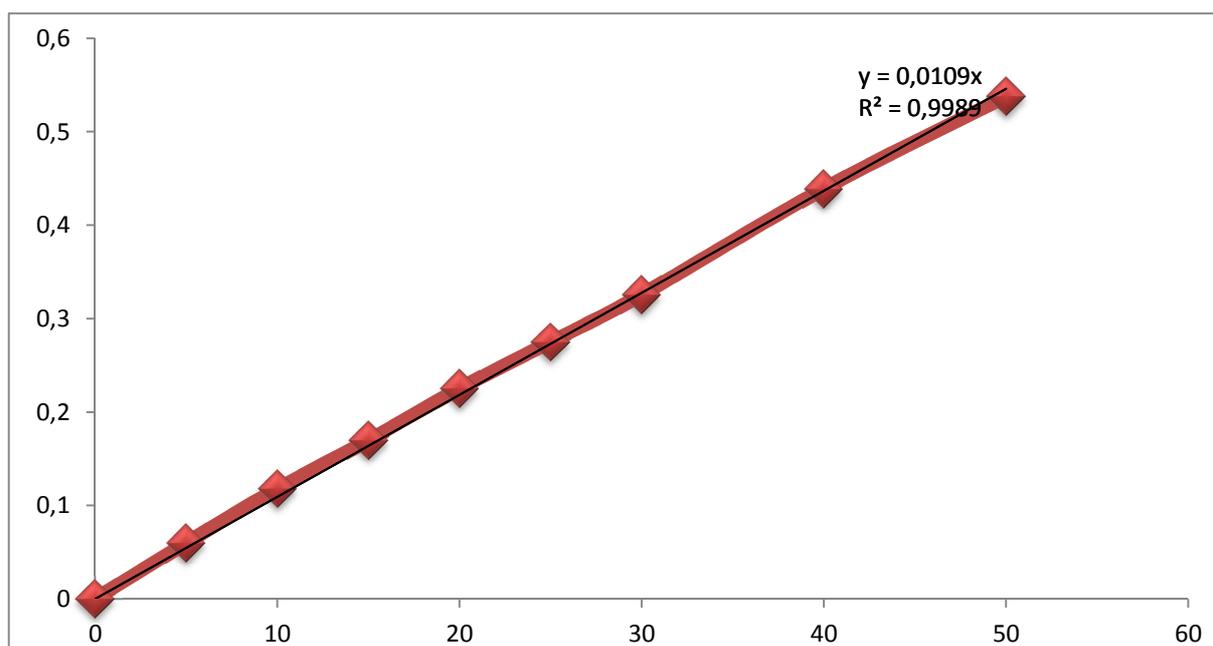


Figure : La courbe d'étalonnage du colorant Jaune terazil

Références bibliographiques

- Alam Z. (2004). Biosorption of basic dyes using sewage treatment plant biosolids, *biotechnology*, 3(2), pp 200-204.
- Amalric L, Guillard C, Blanc-Brude P, Pichat P. (1996). Correlation between the photocatalytic degradability over TiO_2 in water of Meta and Para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties. *Water Res*, Vol 30, pp 1137-1142.
- Amirtharajah A. (1988). Some theoretical views of filtration. *J. Am. Water. Wks. Ass*, 146, pp 36-46.
- Amirtharajah A, O'melia C R. (1990). Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation. Chapitre 4 dans *Water quai! and Treatment : a Handbook of Community Water Supplies*. J. Am. Water. Wks. Ass. 4e édition, pp 269-365.
- Anselme C, Jacobs E.P. (1996). *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, pp 401-1087.
- Arslan I, Balcioglu I A, Bahnemann D W. (2000). *Appl. Catal. B-Environ.* 26(3), pp 193-206.
- Barka N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir.
- Begum A, HariKrishna S, Khan I. (2009). Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka, *ChemTech*, 1, pp 245-249.
- Benguella B. Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, (2009).
- Bensadok. K. (2007). Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile- Cas particulier d'émulsions d'huile de coupe, Thèse de Doctorat d'Etat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.
- Bereket A Z, Aroguz M Z, Ozel J. (1997). *Colloid. Interf. Sci.* 187, pp 338-343.
- Bouafia S. (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat Université PARIS-EST, pp 75-101.
- Box G E P, Wilson K B. (1951). On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. Vol. 13, No. 1 (1951), pp. 1-45

- Braschi I, Blasiol S, Gigli L, Gessa C E, Alberti A, Martucci A. (2010). Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178, pp 218-225.
- Bui T X, Choi H. (2009). Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168, pp 602-608.
- Calabro V, Pantano G, Kang R, Molinari R, Drioli E. (1990). Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78, pp 257-277.
- Carliell C M, Barclay S J, Naidoo N. (1995). *Water SA* 21(1), pp 61-69. M.C.
- Chen J P, Wang L. (2004). Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixedbed reactors. *Chemosphere*, Vol 54, pp 397-404.
- Chenna M. (2016). Elimination des molécules récalcitrantes par procédés d'oxydation avancés & procédé électrochimique, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou.
- Crepy M N. (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hopital cochin. Documents pour le Médecin du Travail. N° 100. 4e trimestre. 565.
- Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, pp75-86.
- Göbel A, Ardell M C, C S, Joss B, Siegrist H, Giger W. (2007). Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372, pp 361-371.
- Goupy J, Creighton L. (2006). Introduction aux plans d'expériences. 3ème édition.
- Guillard C, Lachheb H, Houas A, Ksibi M, Elaloui M., Herrmann J.M.(2003). *Photochem.Photobiol. A: Chem*, Vol 158, pp 2736.
- Hamada K, Nishizawa M, Yoshida D, Mitsuishi M. (1998). Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions", *Dyes and Pigments*, Vol 36, pp 313-322.
- Hammami S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar.

- HAMMAMI S, Bellakhal N, Oturan N, Oturan M A, Dachraoui M. (2008). Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: a mechanistic study. *Chemosphere*, 73, pp 678-684.
- Hitz U R, Huber R H, Reed J, Soc. (1978). *Dyers and colorists* 94(2) pp 71-76.
- Holt PK, Barton G W, Wark M, Mitchell C A. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A* 211. pp 233-248. ; Duan J, Gregory J. (2003). Coagulation by hydrolyzing metal salts, *Adv. Colloid Interface* pp 475–502.
- Igerslev F, Toräng L, Loke M L, Halling-Sørensen B, Nyholm N. (2001). Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*, pp 865-872.
- Khuri and M. Conlon. (2005). Simultaneous Optimization of Multiple Responses Represented by l'association Expérimentique (partie III).
- Kiwi J, Lopez A, Nadtochenko V. (2000). *Environ. Sci. Technol.* 34, pp 2162-2168.
- Koller E. (2004). *Traitement des pollutions industrielles*. Edition Dunod, Paris, 432 pages.
- Kormann C, Bahnemann DW, Hoffmann M. (1991). La photolyse de chloroforme et d'autres molécules organiques en milieu aqueux (TiO₂ suspensions). *Environ Sci Technol* 25, pp 494-500.
- Kushwaha Ak, Gupta N, Chattopadhyaya MC. (2011). Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*.
- Lambert S D, Grahamn J D, Sollars C J, Fowler G D, (1997). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol*, Vol 36, pp173-180.
- Lemikchi W. (2012) *Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation*, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, TiziOuzou.
- Louvet F, Delplanque L. (2004). *Design of Experiments: the frenstouch*, Témoignage de Myers R. and D. Montgomery. *Response Surface Methodology, Process and Product*.

- Mansouri L. (2010). Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse de Magister, Université Badji mokhtar Annaba, pp 23-27.
- Messina PV, Schulz PC. (2006). Adsorption of Reactive Dyes on Titania-Silica Mesoporous Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 305-320.
- Neyens E, Baeyens J, Weemaes M, De heyder B. (2003). Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge", *J. Hazard. Mat. B*, pp 91-106.
- Pagga U, Taeger K. (1994). Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research* 28 (5), pp 1051–1057.
- Pesson P. (1980). La pollution des eaux continentales- incidences sur les biocénoses aquatiques. 2eme Edition, Bordas, Paris.
- Rangabhashiyam S, Anu N, Selvaraju N. Sequestration of dye from textile industry
- Reddy M C. (2006). Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste, *J. Sci. Ind. Res*, Vol 65, pp 443-446.
- Robert D, Parra S, Pulgarin C, Krzton A, Weber J V. (2000). Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Applied. Surface. Science*. Vol 167, pp 51-58.
- Salleh M A M., Mahmoud D K, KARim W A, Idris A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*. Vol 280, pp1-13.
- Sani R K, Banerjee UC. (1999). *Enzyme and microbial Tech.* 24, pp 433-437.
- SARAVIA. F, Frimmel. F. H. (2008). Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, 224, pp168-171.
- Siedlecka E M, Wieckowska A, Stepnowski P. (2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent, *J.Hazardous Materials*.
- Snyder S, Adham A, Redding S, Cannon F S., DeCarolis J, Oppenheimer, Wert J, Yoon Y.(2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, pp 156-181.
- Stylidi M, Kondarides DI et Verykios XE. (2003). Mécanistes et étude cinétique de dégradation photocatalytique solaire induite par de l'acide Orange 7 dans une solution aqueuse de TiO₂ suspensions: *Int J l'énergie photo-5*, pp 59 - 67.

- Suarez S, Lema J M, Omil F. (2009). Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology*, 100, pp 2138-2146.
- Taylor JS, Jacobs EP. (1996). *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill.
- Thebault P. (1978). *Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface: Rôle et efficacité des coagulants*, Thèse de Docteur-ingénieur.I.N.P.L.,Nancy,France.
- Van Der Bruggen B, Lejon L, Vandecasteele C., Reuse. (2003), Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37, pp 3733-3738.
- Venceslau S, Tom JJ, Simon. (1994). Characterisation of textile wastewaters - a review. *Environ. Technol.* 15, pp 917-929.
- Watkinson AJ, Murby EJ, Costanzo SD. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 18, pp 4164-4176.
- Weber JR W J, Vanvliet BM. (1980). Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A.
- Weber E, Wolfe NL. (1987). Kinetics studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment water systems. *Environ. Toxicol. Techn.* 6, pp 911-920.
- Wolfrum EJ, Ollis DF. (1994). Peroxyde d'hydrogène en photocatalyse hétérogène, aquatiques et terrestres *Photochimie*, éd. by HelzG , ZeppR and CrosbyD par HelzG, ZeppR et CrosbyD. Lewis Publishers, CRC Press, UK, Chapter32, pp 261.
- XING Z, Sun P, D Z. (2009). Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulphate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of Hazardous Materials*, 168, pp 1264-1268.
- Xu Y, C H, Langford J. *Photochem. Photobiol.* (2000). A: Chem. pp 133 67-71.
- Yener. J, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, J. (2006). Adsorption of basic yellow28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Colloid Interf. Sci.* 294, pp 255-264.

- Zawlotzki guivarch E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétique ». Thèse doctorat. Université de Marne-La vallée septembre.
- Zollinger H. (1991). Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH. pp 496.
- Zongo I. (2009). Etude expérimentale et théorique du procédé d'electrocoagulation. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Laboratoire des sciences du génie chimique.

Résumé :

Notre investigation consiste à étudier l'efficacité et l'applicabilité d'un procédé physicochimique appelé coagulation-floculation pour le traitement des rejets de l'industrie textiles pollués par le colorant textile : Jaune terzil en utilisant le sulfate d'aluminium comme agent coagulant floculant .la performance de la coagulation-floculation sur la qualité d'eau traitée, a été évaluée par l'absorbance UV à différentes longueurs d'onde ainsi que la Microscopie électronique à balayage et l'infrarouge transformé de fourrier. Les résultats obtenus montrent l'efficacité du procédé avec un meilleur rendement de 95% tout en optimisant les différents paramètres (pH, la dose decoagulant, et la concentration des solutions initiales, et la vitesse d'agitation)

Mot clés: floculation coagulation, sulfate d'aluminium, colorant textile.

Abstract:

Our investigation is to study the effectiveness and applicability of physic-chemical process called flocculation coagulation for the treatment of waste from the textile industry polluted by textile dyes Jaune terzil using aluminum sulfate as coagulant flocculants. Performance of flocculation coagulation on the quality oftreated water was measured by UV absorbance at different wavelengths and the scanningelectron microscopy and infrared transformed quartermaster. The results show the efficiencyoof the process with a better yield of 95% while optimizing parameters (pH, coagulant doseand the concentration of the initial solution, and the stirring speed).

Keywords: coagulation flocculation, aluminum sulfate, textile dyes.