République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMERI 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 Biologie
Domaine : Sciences de la nature et de la vie.
Filière : Ecologie et environnement
Spécialité : Protection des écosystèmes.

Thème

Modélisation de l'élimination du « Bleu de palanil » par le procédé physico-chimique coagulation-floculation

Réalisé par :
M^elle^ HACHED LILLA
M^r^ DEMRI BRAHIM

Devant le jury M^me^ CHAOUCHI .N Maitre de conférences A UMMTO

Examinateurs : M^elle^ MALLIL. K Maitre assistante A UMMTO
M^me^ CHOUGAR .S Maitre assistante A UMMTO

Promoteur M^me^ LARDJANE N. Maitre de conférences A UMMTO
Co-promoteur M^elle^ CHENNA M. Maitre de conférences B M'sila

2017/2018

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de traitement et valorisation des ressources hydriques de l'université Mouloud Mammeri T.O.

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.

On remercie nos directrices de mémoire, M^elle^ Malika CHENNA et M^me^ LARDJANE Nadia, pour leurs accueils, leurs conseils et leurs suivis durant la réalisation de ce travail.

On remercie M^me^ CHAOUCHI N, Maitre de conférences A à l'UMMTO, d'avoir aussi bien voulu juger ce mémoire.

Nos vifs et sincères remerciements s'adressent à M^elle^ MALLIL K, maitre assistante A à l'UMMTO pour nous avoir aidée, pour sa serviabilité et sa grande gentillesse et qui nous a fait un grand honneur d'accepté d'examiner notre travail. Qu'elle veuille bien trouver ici toute notre gratitude et nos sentiments de respect.

Nous tenons aussi à remercier M^me^ CHOUGAR S, Maitre assistant A à l'UMMTO, d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Que Melle Grine k, trouve ici l'expression de nos reconnaissances. On lui doit également une profonde gratitude pour ses conseils, son aide et surtout pour son amitié. On la remercie infiniment.

Qu'il nous soient permis de remercier toute l'équipe du Laboratoire de Mr AMROUN M, Professeur à l'UMMTO, qui a mis à notre disposition le laboratoire dont il est responsable, en particulier Melle HADJI LYNDA, DJENNOUN DALILA …, pour leur bonne humeur et l'esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à notre égard durant ce travail.

On remercie vivement Mer HALLIT MERZOUK, Mer HAROUZ AMIROUCHE et Melle LEFSAH FATIMA .Qu'ils trouvent ici nos plus grands et sincères remerciements.

Enfin, que tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribuer à la concrétisation de ce travail trouveront ici l'expression de notre vive reconnaissance.

Dédicace

A ma mère,

Elle ma donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout se que je peux lui offrir ne pourrait exprimer l'amour et la

Reconnaissance que je porte pour elle.

Je lui offre ce modeste travail pour la remercier pour ces sacrifices et

Pour l'affection dont elle m'a toujours entourée.

A mon père,

L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te

Préserve et te procure santé et longue vie.

A mes très chères frères MOUH et AMINE.

A tous mes ami(e)s : KAHINA, ZINEB, OUZENA, SONIA, THINHINANE,

LYNDA, DALILA…, en particulier SALEM

A mon très chère binôme BRAHIM.

Lilla

Dédicace

A mes adorables et agréables parents et grands parents qui 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 : mes frère, mes sœurs.

A ma nièce « Aline »

A mes très chères amies et collègues Abdou, Imad, Lynda, Dalila, et toute la promo protection des écosystèmes

A mes enseignants (es)

A tous mes chers amis (es) : Jugurtha, Hocine, Elyas, Amazigh, Abd ellatif, Ali, fouzi…….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.

A ma très chère binôme LILLA

Brahim

POA : procédés d'oxydation avancée

Ci : Concentration initiale

A : Absorbance

λ : Longueur d'onde

pH : Potentiel d'hydrogène

k : Constante cinétique

MES : Matières en suspension

FTIR : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie électroniques à balayage

SEM: Scanning Electron Microscopy

Pz: Potentiel de Zeta

DCO : Demande Chimique en Oxygène (mg O_2/L)

DBO : Demande Biologique en Oxygène (mg O_2/L)

Ddl : degré de liberté

L : Litre

m : Masse

Mg/L : milligramme par litre

ppm : Partie par million

UV : Ultra-violet

U1 : premier paramètre

U2 :deuxième paramètre

U3 : Troisième paramètre

U4 :quatrième paramètre

Y : Équation de la réponse obtenue par le modèle

Φ: Potentiel total à l'interface

Φo: Potentiel différentiel dans la couche adsorbée

pZ : Potentiel Zeta

Ui : Facteur quantitatif continu

Tr/min : Tour par minute

I0: Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau transmis

C : Concentration de la solution à analyser

ε : Coefficient d'absorption molaire

l : Épaisseur de la cuve

T : Température absolue

IR : Le rayonnement infrarouge

UV : ultra violet

Y_1 : Réponse mesure pour $FeCl_3$

Y_2 : Réponse mesure pour $Al_2(SO_4)_3$

Y : Réponse expérimentale

Xi: Variables codées (-1 ou +1)

ai : Estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y

bij : Estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse

ANOVA : analysais of variance

Figure 1 : Structure d'un colorant azoïque.....07

Figure 2 : Structure d'un colorant anthraquinoniques.....07

Figure 3 : Structure d'un xanthène.....07

Figure 4 : Structure d'un colorant phtalocanines.....08

Figure 5 : Structure des colorants nitrés et nitrosés.....08

Figure 6 : Structure d'un colorant triphénylméthane.....09

Figure 7 : Structure d'un colorant indigoïde.....09

Figure 8 : Structure des colorants Thiazines et Oxazines.....11

Figure 9 : Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile.....18

Figure 10 : Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation.....22

Figure 11 : Potentiel électrique de particules colloïdales.....24

Figure 12 : Solution mère de 5g/l du coagulant $FeCl_3$.....27

Figure 13 : Le dispositif expérimental (Jar test).....28

Figure 14 : Le mode opératoire en Jar test.....29

Figure 15 : Le colorant avant et après traitement cas du coagulant $FeCl_3$.....33

Figure 16 : MEB du colorant bleu de palanil (a) avant traitement, (b) après traitement avec $FeCl_3$, (c) après traitement avec $Al_2(SO_4)_3$.....34

Figure 17: Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier ; (a) avant traitement, (b) après traitement par chlorure de fer, (c) après traitement par sulfate d'aluminium.....36

Figure 18 : Modélisation de l'influence de la concentration initiale du colorant (a) $FeCl_3$, (b) $Al_2(SO_4)_3$.....38

Figure 19 : L'influence de la concentration initiale du colorant, (A) Cas du $FeCl_3$, B .Cas de l'Al2 (SO4)3.....39

Figure 20 : Modélisation de l'influence de la concentration du coagulant sur l'élimination de colorant (a) chlorure de fer, (b) sulfate d'aluminium 41

Figure 21: Influence de la concentration des coagulants sur l'élimination du colorant pour une durée de traitement de 60 minutes A .Cas du $FeCl_3$ B .Cas du $Al_2(SO_4)_3$ 42

Figure 22 : Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation 44

Figure 23 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du colorant Bleu de palanil Pour une durée de traitement de 60min. A .Cas du $FeCl_3$ B .Cas de l'$Al_2 (SO_4)_3$ 45

Figure 24: Modélisation de l'influence du pH de la solution (a) $FeCl_3$, (b) $Al_2(SO_4)_3$.....47

Figure 25 : L'Influence du pH sur le taux de concentration résiduelle (exprimées en C/Co) pour les deux coagulants A. ($FeCl_3$) et B. ($Al_2(SO_4)_3$).....48

Figure 26 : Graphe d'adéquation du modèle de la constante cinétique avec interaction (a) $FeCl_3$, (b) $Al_2(SO_4)_3$).....61

Figure 27 : Projection factorielle des variables sur les plans (a) (X1 x X2), (b) (X1 x X3), (c) (X1 x X3), chlorure de fer 63

Figure 28 : Projection factorielle des variables sur les plans (A) (X1 x X2), (B) (X1 x X3), (C) (X1 x X3), sulfate d'aluminium 64

Figure 29 : Effet des facteurs (a) $FeCl_3$ cas de (b) cas de $Al_2(SO_4)_3$) 66

Figure 30 : Tracé de l'interaction moyenne (a) $FeCl_3$ cas de (b) cas de $Al_2(SO_4)_3$) 67

Figure 31: Présentation des surfaces de réponse dans un espace a trois dimensions ; (a) en fonction de la concentration en colorant X1 et concentration du coagulant X2. (b) en fonction de la concentration en colorant X1 et la vitesse d'agitation X_3. (c) en fonction de la concentration de colorant X1 et le pH de la solution X4 68

Figure 32 : Présentation des surfaces de réponse dans un espace a trois dimensions ; (A) en fonction de la concentration en colorant X1 et concentration du coagulant X2. (B)

en fonction de la concentration en colorant X1 et la vitesse d'agitation X_3. (C) en fonction de la concentration de colorant X1 et le pH de la solution X4 69

Tableau 1 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante 04

Tableau 2 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin 14

Tableau 3: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles 17

Tableau 4 : Caractéristiques de colorant utilisé (bleu de palanil) 26

Tableau 5 : Produits chimique utilisés 27

Tableau 6 : Domaine expérimental pour la du bleu de palanil 51

Tableau 7 : Matrice d'expériences et plan d'expérience($FeCl_3$) 52

Tableau 8: Matrice d'expériences et plan d'expérience ($Al_2(SO_4)_3$ 53

Tableau 9: Coefficient des modèles de taux d'abattement ($FeCl_3$) 55

Tableau 10: Coefficient des modèles de taux d'abattement ($Al_2(SO_4)_3$) 56

Tableau 11 : Analyse des coefficients du modèle ($FeCl_3$) 57

Tableau 12 : Analyse des coefficients du modèle ($Al_2(SO_4)_3$ 58

Tableau 13 : Analyse de Régression ($FeCl_3$) 59

Tableau 14 : Analyse de Régression $Al_2(SO_4)_3$ 59

Tableau 15 : Grandeurs caractéristiques (a) Fe Cl_3 , (b) $Al_2(SO_4)_3$ 60

Introduction 1

Chapitre I : les colorants (caractéristique, classification et toxicité)

I.1. Historique des colorants 03

I.2. Définition d'un colorant 04

I.3. Classification des colorants synthétiques 04

I.3.1. Classification technologique (appellation usuelle) 05

I.3.2. Classification technique 05

I.3.3. Classification chimique 06

I.3.4. Classification tinctoriale 09

I.4. Application des colorants 11

I.5. Toxicité et impacts environnementaux 12

I.5.1. Bioaccumulation 13

I.5.2. Toxicité des colorants 13

I.5.3. Toxicité sur la santé humaine 15

I.5.4. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels 15

I.6. Normes et législation 16

Chapitre II : les procédés de traitement des rejets textiles

II .1. Introduction 18

II.2. Les procédés d'élimination des rejets textile 18

II.2.1. Traitement biologique 18

II.2.2. Traitement aérobie 19

II.2.3. Traitement anaérobie 19

II.3. Traitement physico-chimique 19

II.3.1. Adsorption sur charbon actif 19

II.3.2. Filtration membranaire 20

II.3.3. Traitement chimique 20

II.3.4. Coagulation floculation 21

II.3.5. Théorie de la double couche 24

II.3.6. Les étapes de l'agitation 25

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. But 26

III.2. Matériel et méthodes 26

III.2.1. Caractérisation du colorant utilisé 26

III.2.2. Caractéristiques des coagulants utilisés 26

III.3. Produits chimiques utilisés 27

III.4. Dispositif expérimental 27

III.5. Mode opératoire 28

III.6. Optimisation et conditions expérimental… ……..…30

III.7. Caractérisation des flocs formés……...…….30

III.8. Modélisation de l'influence de la concentration initial de colorant ……....30

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Mise en évidence des flocs formée 33

IV.3.1. Modélisation de l'influence de la concentration initiale du colorant 37

IV.3.2. Modélisation de l'influence de la concentration des coagulants utilisés 40

IV.3.3. Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation pour les deux coagulants 43

IV.3.4. Modélisation de l'influence du pH de la solution 46

IV.4. Application des méthodes des plans d'expériences pour surface de réponse 50

IV.4.1. Définition des objectifs et des Réponses 50

IV.4.2. Domaine expérimental choisi 50

IV .4.3. Modèle avec interaction 54

IV.5. Graphe d'adéquation du modèle 60

IV.5.1. Le cercle de corrélations 61

IV.5.2. Tracé des graphes des effets 65

IV.5.3. Tracé des interactions 66

IV.5.4. Représentation graphique des surfaces de réponse 67

Conclusion 71

Introduction

Les ressources hydriques constituent le socle de tous processus socio-économiques, aussi bien dans les pays industrialisés que dans les pays à faibles revenus. L'eau joue en effet un rôle crucial dans toutes les activités anthropiques et cette ressource naturelle est de plus en plus sollicitée du fait de la croissance démographique galopante et des progrès technologiques et industriels. Malheureusement, la quantité d'eau douce présente sur terre ne représente que 2,8% de l'eau disponible sur le globe, avec moins de 1% de cette eau douce accessible selon le centre français d'information sur l'eau(Kacha et *al*, 2013).La pression grandissante sur les sources d'eau douce conduit de nos jours à leur contamination par des produits chimiques divers, mettant en péril le fragile équilibre qui a permis un développement de la vie sur terre. La sauvegarde de la ressource en eau et la protection de l'environnement sont devenue de ce fait un enjeu économique et politique majeur, touchant tous les pays.

Pour faire face à cette problématique, la plupart des Etats ont adopté des législatives contraignantes tendant à sanctionner les rejets de polluants dans la nature. Le secteur de l'industrie est l'un des secteurs visés par ces mesures drastiques à cause des pollutions diverses qu'il engendre. Les industries comme la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la tannerie ou la papeterie produisent d'énormes quantités d'effluents très chargés, difficilement biodégradables et généralement bio-récalcitrants, nécessitant la mise au point de procédés spécifiques. L'industrie du textile est d'ailleurs l'une des industries les plus consommatrices d'eau. Les teintures textiles sont responsables de 17 à 20% de la pollution d'eau dans le monde (Boucher, 2014), malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel (Chebli, 2012). Elles génèrent des molécules organiques récalcitrantes et toxiques, responsables d'une pollution organoleptique et esthétique, de l'eutrophisation des cours d'eau ainsi que de leur sous-oxygénation. Ces molécules sont aussi bio-accumulables et persistantes. Elles sont susceptibles de causer des problèmes de santé (cancer, dermatoses…) et une fois rejetées dans la nature contaminent les nappes souterraines et les sols (Jaggi et *al* ., 2010; Guiza et Bagane, 2012).

L'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entres eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation

et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,…) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) (Robinson et *al*., 2001 ; Pokhel et Viraraghavan, 2004).

L'objectif de cette étude consiste à étudier l'efficacité et l'applicabilité d'un procédé physico-chimique appelé floculation coagulation pour traitements des colorants. L'influence de la concentration en polluant, de la quantité de catalyseur et du pH de la solution sur la qualité du procédé sera appréhendée, en utilisant la méthodologie des plans factoriels complets et une modélisation des effets de ces différents paramètres sur le pourcentage d'élimination.

Le présent travail comporte quatre chapitres :

Le chapitre I sera consacré à l'étude bibliographique des colorants. Le chapitre II décrira les procédés de traitement des rejets textiles. Le chapitre III présentera les matériels utilisés et les méthodes adoptées. Le chapitre IV est divisé en deux parties, la première est consacrée à l'étude cinétique de l'effet de la concentration de la solution et de la dose en coagulant ainsi que le pH de la solution. La deuxième partie est basée sur l'utilisation de plan factoriel complet avec détermination des niveaux des factures à tester. Des graphes des effets des facteurs, permettra d'évaluer les effets des différents paramètres sur les performances du procédé. Le choix d'un procédé pour le traitement des rejets dépend d'un certain nombre de facteurs, dont les plus signifiants ; la composition de l'effluent, le type de la réutilisation, la qualité des besoins et la dimension de l'installation.

Plusieurs travaux ont était déjà réaliser sur le traitement des effluents textile avec divers techniques ; méthode photochimique (Aliouche, 2007), Procédés D'oxydation Avancés et Procédé. Électrochimique (Chenna, 2016), procédé physico-chimique coagulation-floculation (Ould si said et Ben saad, 2017)

Ce travail est basé sur La méthode des plans d'expériences qui est un outil utilisé afin d'extraire de l'information pertinente et utile à partir des données physicochimiques mesurées ou connues brutes, son but est de minimiser le nombre d'expérience tout en identifient les conditions dans lesquelles le rendement sera au maximum.

Chapitre I

I.1. Historique des colorants

L'application des colorants dans l'histoire humaine remonte au tout début des civilisations les plus anciennes connues (les Pharaon, Tassili N'Ajjer…etc.), l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance, marque hiérarchique ou moyen d'expression de sentiments.

Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisé, Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués surtout dans l'industrie du textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve ». Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. Des nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du Benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (Hassen, 2014).

En 1876 Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore. Il constat qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène ; c'est-à-dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Dans la même année Witt répertorie quelques chromophores qu'il a identifiés. Les chromophores sont des groupements portant doubles liaisons ; la présence d'un groupe chromophore est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (NH_2) et hydroxyle (OH) sont deux exemples d'auxochrome. Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule, le tableau 1 représente les groupes chromophores et auxochromes classés par Guivach.

De nos jours On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Collor Index sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : *CI Acid Orange 7)* (Hammami, 2008)

Tableau 1 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Guivach, 2004).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH_2 : Amino
N = O : groupe nitroso	$NHCH_3$: Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	$N(CH_3)_2$: Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH : Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR : Alkoxyl
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

I.2. Définition d'un colorant

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

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

I.3. Classification des colorants synthétiques

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

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

I.3.1. Classification technologique (appellation usuelle)

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

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

I.3.2. Classification technique

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

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

I.3.2.1. Colorants naturels

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

I.3.2.2. Colorants synthétiques

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

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

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

I.3.3. Classification chimique

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

a. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (N=N) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mais en sont très résistants à la biodégradation (Lemlikchi, 2012)

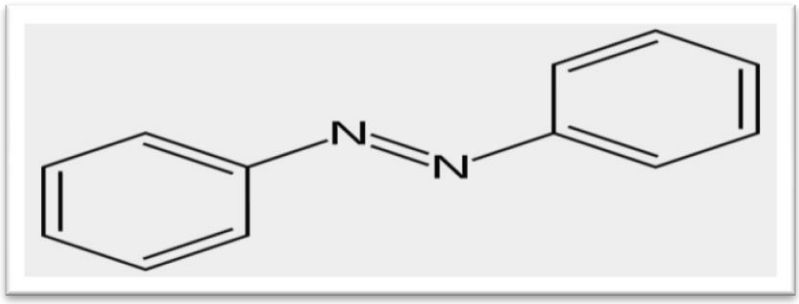


Figure 1 : structure d'un colorant azoïque.

b. Colorants anthraquinoniques

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

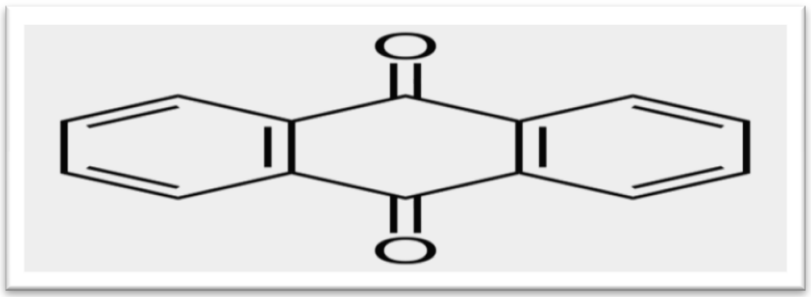


Figure 2 : structure d'un colorant anthraquinoniques.

c. Colorants xanthène

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

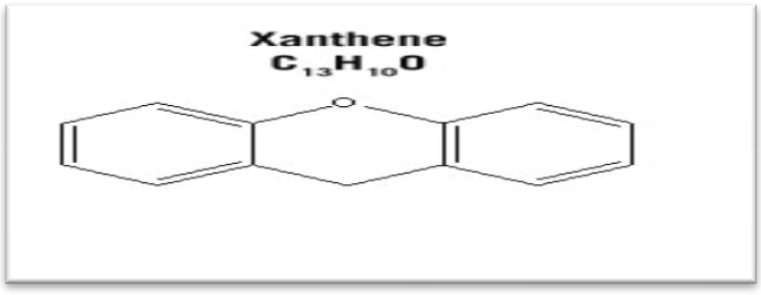


Figure 3 : structure d'un xanthène

d. Colorants phtalocyanines

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

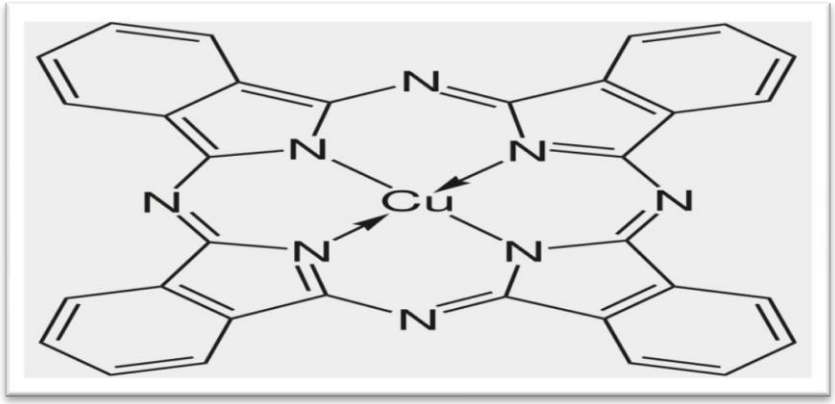


Figure 4 : Structure d'un colorant phtalocanines

e. Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe très limitée en nombre est relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Celle-ci est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Fassi, 2014).

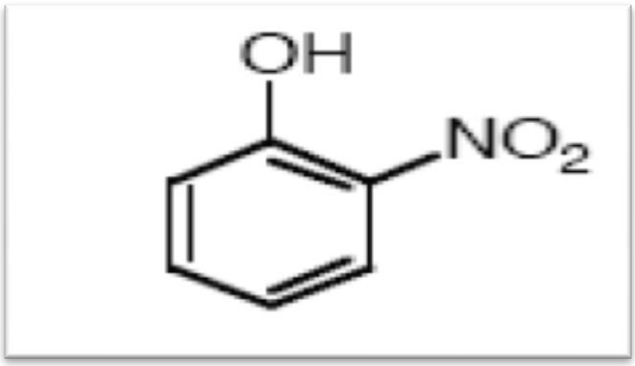


Figure 5 : structure des colorants nitrés et nitrosés

f. Colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes sont des hydrocarbures possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés

intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les trouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille (Gourari, 2014)

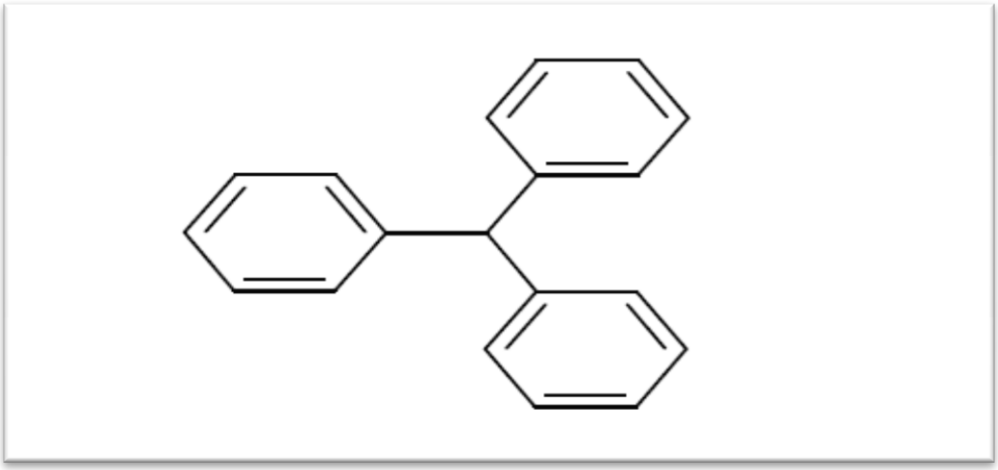


Figure 6 : structure d'un colorant triphénylméthane

g. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirant 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 substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales (Gourari, 2014)

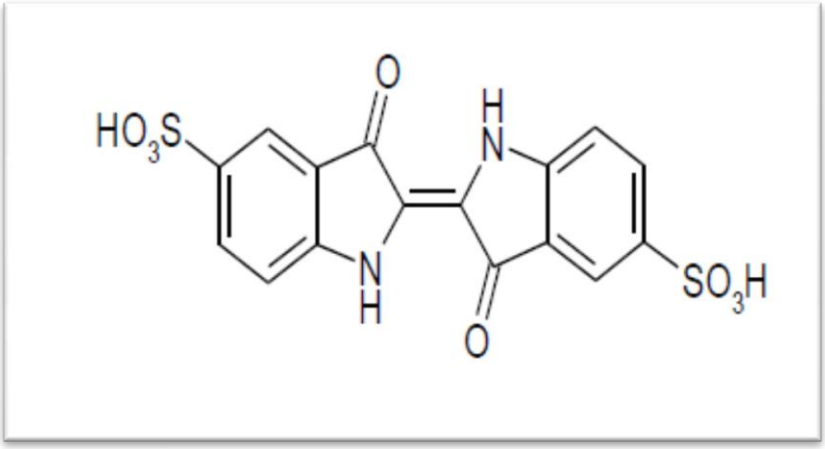


Figure 7 : structure d'un colorant indigoïde

I.3.4. Classification tinctoriale

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

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

a. Colorants au soufre

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

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

b. Colorants de cuve

Tout comme les colorants au soufre, ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. Cette opération était anciennement appelée la préparation d'une cuve. Par la suite, l'expression de « cuve » a été étendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu est l'indigo. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim (Lemlikchi, 2012)

c. 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 (Lemlikchi, 2012).

d. Colorants directs

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 (Lemlikchi, 2012).

e. 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(Lemlikchi, 2012).

f. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer (Lemlikchi, 2012)

g. Colorants Aziniques (Thiazines)

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

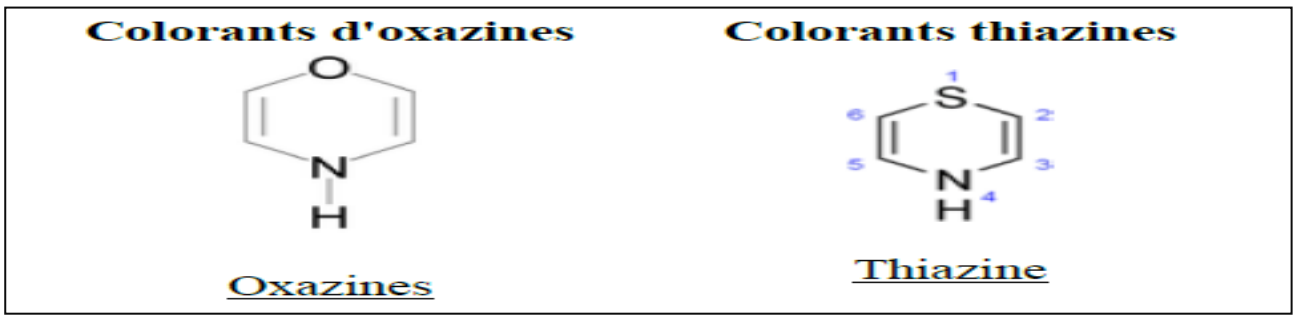


Figure 8 : structure des colorants Thiazines et Oxazines

I.4. Application des colorants

D'après Benaissa (2012), les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques.

I.5. Toxicité et impacts environnementaux

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

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

Indépendamment des caractéristiques intrinsèques des colorants, il faut noter que 10 à 50% des colorants utilisés pour la teinture ne sont pas fixés sur les fibres et se retrouvent dans les effluents industriels (INERIS, 2010).L'anoblissement des matières textiles à travers la teinture nécessite de grandes quantités d'eau de l'ordre de 8000 litres par kilogramme de colorants

(Ecotintes, 2007). Ces effluents colorés ont un impact sur l'esthétique du milieu et participent à l'eutrophisation des cours d'eau, en augmentant la turbidité, en générant des odeurs et en diminuant le taux d'oxygène disponible pour l'écosystème aquatique (Da, 2015) et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (Trabelsi, 2014). Ils ont aussi un effet nocif sur les nappes phréatique (Guiza et Bagane, 2012).

I.5.1. Bioaccumulation

La bioaccumulation est un processus selon lequel une substance polluante présente dans un biotope pénètre et s'accumule dans tout ou partie d'un être vivant et peut devenir nocive. Si l'organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaine alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (Hammami, 2008).

I.5.2. Toxicité des colorants

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

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

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

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (Zollinger, 1991) .Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues (Little

et Chillingworth, 1974 ; Greene et Baughman., 1996) .Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux, où il s'est avéré que les colorants basiques, et particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au dessous du poids corporel de 250 mg kg^{-1}. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse.

Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. (Specht et Platzek, 1995). En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre, le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier (Cartwright, 1983). La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO_2) et halogènes (particulièrement Cl).

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

Tableau 2 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin (Trabelsi, 2014)

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

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

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

I.5.3. Toxicité sur la santé humaine

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

I.5.4. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

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

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la cote Est des U.S.A (Walsh et *al.,* 1980).
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement (Baghriche, 2005).
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement (Meink et *al.,* 1977).
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l (Baghriche, 2005)
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement (Milano, 1995)

I.6. Normes et législation

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 3 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 3: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles (Siedlecka et *al.*, 2007).

PARAMÈTRES	UNITÉ	VALEURS LIMITES	TOLÉRANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Temperature	°C	30	**35**
pH	-	6.5-8.5	**6-9**
DBO_5	mg/l	150	**200**
DCO	-	250	**300**
Matière décantable	-	0.4	**0.5**
Matière non dissolute	-	30	**40**
Oxydabilité	-	100	**120**
Permanganate	**-**	**20**	**25**

Chapitre II

II .1. Introduction

La pollution de l'environnement est l'un des problèmes majeur dans le monde, les industries constituent la première source de pollution y compris l'industrie textile. Cette dernière génère plus de 28.104 tonnes de colorants annuellement dans le milieu naturel. D'après le rapport publié en 2002 par CAR/PP, l'Algérie est dotée de 39 entreprises dans le secteur de textile, et y consomme 40.12 tonnes de colorants et pigments/an, 16356 t/an de matières auxiliaires et une quantité d'eau dépassant 4.8 millions m^3/an. Ce qui génère des rejets volumineux et chargés. Cependant, selon les données publiées par la même référence, 30 % des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% réalisent le rejet sans épuration préalable (Boucherit, 2016) (Figure 9).

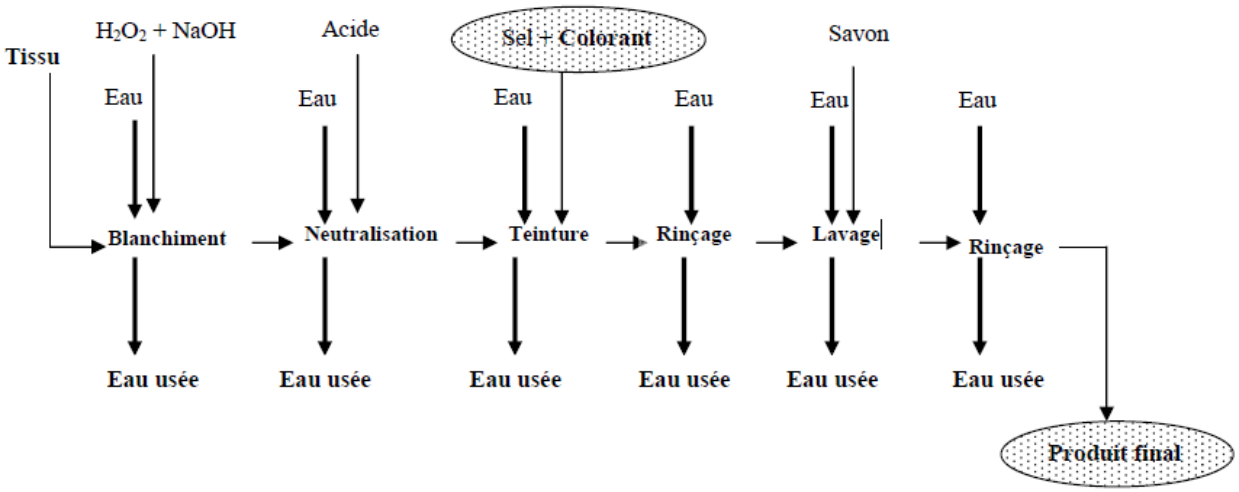


Figure 9 : Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile.

II.2. Les procédés d'élimination des rejets textile

II.2.1. Traitement biologique

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels, en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr (1997), la biodégradation est favorable pour les eaux

usées présentant un rapport DCO/DBO5 > 0,5 par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO5/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées (Hammami, 2008).

Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobie en absence d'oxygène (Larbi, 2008).

II.2.2. 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. 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. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation (Lamri, 2010).

II.2.3. 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 mais de la formation de composés intermédiaires plus toxiques (Lamri, 2010).

II.3. Traitement physico-chimique

II.3.1. Adsorption sur charbon actif

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les

colorants du fait de la cherté du charbon actif. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique (Lemlikchi, 2012).

Toutefois, cette technique présente l'inconvénient du fait que la pollution déplace de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures et onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides (Boucherit, 2016).

II.3.2. Filtration membranaire

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, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. 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". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation (Hammami, 2008).

II.3.3. Traitement chimique

L'oxydation est le traitement chimique, généralement, la plus utilisée comme procédé de décoloration. L'oxydation chimique est assurée par procédé d'oxydation simple ou bien par des techniques d'oxydation avancées.

II.3.3.1. Traitement chimique par oxydation simple

Le traitement chimique par oxydation simple s'appliquent aux colorants en faible concentration et qui résistent aux traitements de biodégradation. L'oxydation et la réduction sont les méthodes chimiques les plus connues. Les réactifs les plus utilisés pour le traitement d'oxydation sont H_2O_2, O_2, O_3, Cl_2, NaOCl et MnO_4, et pour la réduction, le $Na_2S_2O_4$. L'oxydation chimique conduit à la destruction ou la décomposition de la molécule du colorant.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Et les colorants dispersés. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée (Boucherit, 2016).

II.3.3.2. Traitement chimique par oxydation avancée

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont état faits dans l'oxydation des composés organiques « biologiquement récalcitrants », ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécule biologiquement dégradables. Ce sont les techniques d'oxydation avancées (TOA). Les TOA les plus efficaces sont celles qui forment des radicaux hydroxyles OH. Ils ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels. Ils sont capable de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Ces méthodes sont basées sur l'irradiation U.V de l'eau à traiter en présence d'eau oxygénée (H_2O_2/UV), d'ozone (O_3/UV), ou d'une combinaison des deux (O_3/H_2O_2/UV) (Harrlekas, 2008).

II.3.3.4. Coagulation floculation

Le terme colloïde est proposé par Thomas Graham en 1861. Il provient des mots grecque *KOÀÀO* (Kolla) qui signifie *colle,* et *EÏow* (eido) ou *EÏoofJoï* (eidomei) qui signifie *comme.*

- **Coagulation:** Processus comportant, en premier lieu, la déstabilisation d'une suspension colloïdale, et, en second lieu, l'agrégation des particules en petits amas, ou flocons, sous agitation et sous l'action du mouvement brownien (Elias, 2006)
- **Floculation:** Processus de grossissement et d'uniformisation des flocons sous l'influence d'un brassage modéré (Elias, 2006).

La coagulation-floculation permet la séparation des phases :

- Solide/liquide: élimination de matière en suspension
- Liquide/liquide: élimination d'hydrocarbures et d'huiles/graisses. La coagulation et la floculation se définissent ainsi :

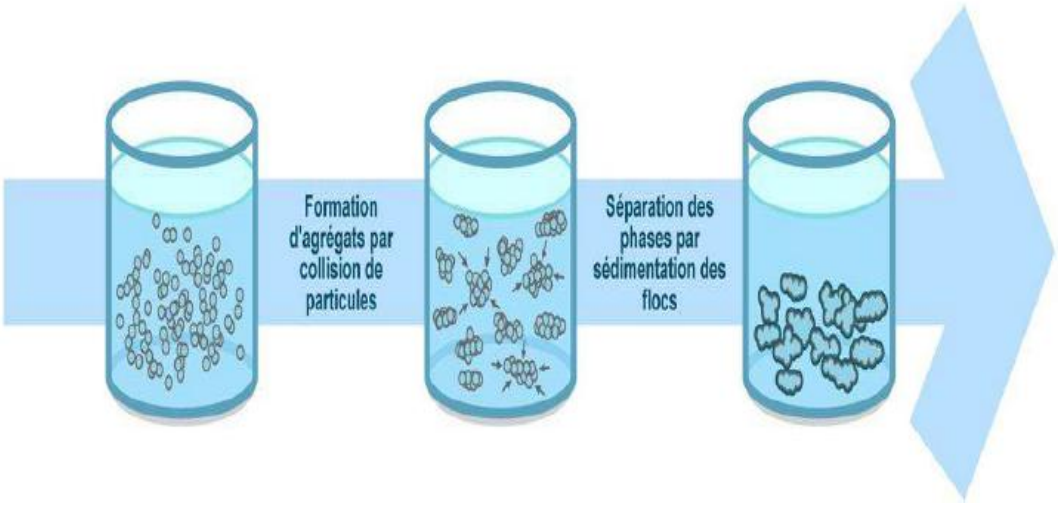


Figure 10 : Schéma décrivant les processus de coagulation-floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des flocs avec les polluants organiques. Ces flocs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des flocs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)3.18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3.6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4.7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)3.9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation (Hammami, 2008).

II.3.4.1. 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 (Edzwald et Tobiason,1999).

II.3.4.2. Coagulants usuels

Les coagulants usuels sont :

- Sulfate d'aluminium hydraté (appelé communément alun) : $Al_2(SO_4)3 \bullet 14H_2O$; dosages moyens 15 à 40 mg/l, chaque ppm d'alun produit 0,26 ppm de $Al(OH)_3$ 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 $Fe(OH)_3$ et consomme 0,9 ppmd'alcalinité;
- Poly-alumino-silico-sulfate (PASS) : Ala(OH)b(SO_4)c(SiOx)d;
- Aluminate de Sodium : $NaAlO_2$.

II.3.4.3. Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation

Le mécanisme de déstabilisation des suspensions se fait par l'ajout de coagulants qui :

- Compressent la couche double ;
- Neutralisent les charges de surface ;
- Piègent le colloïde dans un précipité ;
- Favorisent le pontage intra-particulaire pour s'assurer une déstabilisation adéquate, Il est impératif de disperser rapidement le coagulant de façon à éliminer les réactions entre les espèces responsables de la coagulation ;
- Uniformiser le coagulant ;
- Fournir l'énergie nécessaire au pontage inter particulaire ;
- Nécessite un mélange court et intense.

II.3.5. Théorie de la double couche

La difficulté de séparation des colloïdes présents dans une eau par simple décantation ou filtration provient du fait que ces particules, qui sont d'origine minérale (argiles), végétale (acides humiques ou fulviques, algues), animale (zooplancton), humaine (suspensions graisseuses) ou industrielle (eaux résiduaires diverses), sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent le phénomène (Bensadok, 2007).

- Helmholtz : Selon cette théorie, la totalité de la surface du colloïde est recouverte par les ions positifs assurant ainsi une électroneutralité.
- Guy-Chapman : La couche d'ions positifs est inégalement repartie autour du colloïde ; la neutralité s'obtient à plus grande distance.

Stern combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une double couche.

La figure ci-dessous montre les différentes couches et le potentiel électrique des particules colloïdales.

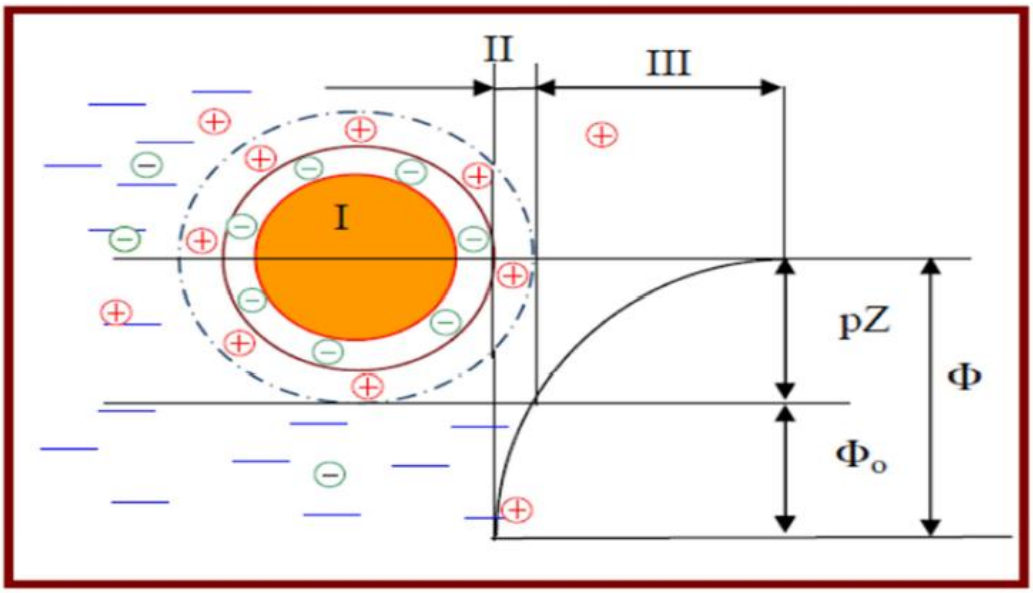


Figure 11 : Potentiel électrique de particules colloïdales (Bensadok, 2007).

I : Particule colloïdale.

II : Couche adhérée de Stern.

III : Couche diffuse de Gouy-Chapman.

Φ : Potentiel total à l'interface.

Φo : Potentiel différentiel dans la couche adsorbée.

pZ : Potentiel zéta.

Un colloïde se caractérise par deux potentiels:

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

Le potentiel thermodynamique est présente à la surface même du colloïde mais est malheureusement non mesurable par des méthodes simples.

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.

II.3.6. Les étapes de l'agitation

D'après Chenna (2016), les étapes de l'agitation doivent **:**

- fournir suffisamment d'énergie pour disperser les coagulants utilisés ;
- Les réactions de coagulation ont lieu rapidement;
- Réactions de précipitation sont plus lentes;
- Utilisation du gradient de vitesse pour déterminer l'efficacité de l'agitation.

Chapitre III

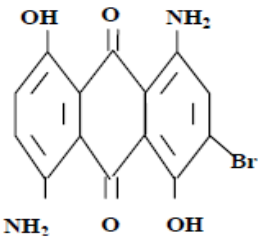
III.1. But

L'Objectif de cette étude est l'élimination d'un colorant textile « Bleu de palanil » dans les eaux usées par la méthode physico-chimique (coagulation- floculation) et optimiser les paramètres influençant le rendement du traitement à s'avoir: concentration du colorant, la concentration du coagulant, la vitesse d'agitation, pH de la solution.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Caractérisation du colorant utilisé

Tableau (4) : Caractéristiques de colorant utilisé (bleu de palanil).

Nom chimiques	Abréviation	Structures	Classe chimique	λ max (nm)
Bleu de palanil	Bp		Directe	620

III. 2.2. Caractéristiques des coagulants utilisés

Au cours de nos essais, nous avons utilisé deux réactifs coagulants :

- Le sulfate d'aluminium en poudre 18 fois hydraté ($AL_2 (SO_4)_3$, $18H_2O$) d'une masse molaire 666 g mol^{-1} et d'une pureté entre 95-105% d'une marque PANREAC préparé par dissolution dans l'eau distillée. Une solution mère de 5g L^{-1} est préparée périodiquement (figure 12) ;
- Le chlorure de fer également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer, est un sel de fer de formule chimique $FeCl_3$. C'est un composé très hygroscopique, qui émet des vapeurs dans l'air humide sous l'effet de l'hydrolyse. La réaction de dissolution dans l'eau est très exothermique et forme une solution acide marron. Ce liquide corrosif est utilisé pour traiter les eaux usées et les eaux d'adduction. Il est également utilisé pour des attaques métallographique sur des cuivreux (notamment ceux présents dans les

circuits imprimés) ,ainsi que l'acier inoxydable. La gamme de pH d'utilisation est de 5,5 à 8,5 (Optimum 8).

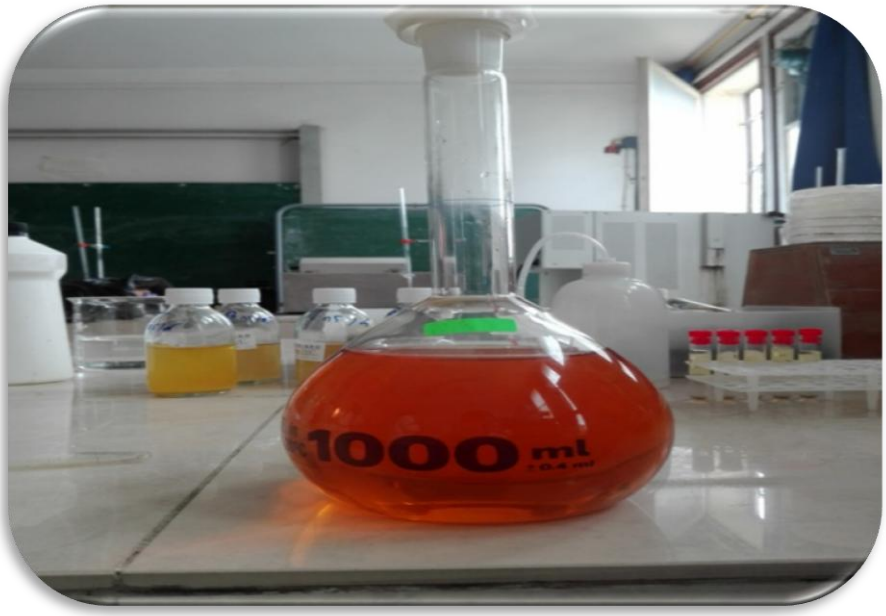


Figure 12 : solution mère de 5g/l du coagulant $FeCl_3$ (original, 2018)

III.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 chimique utilisés.

Produit	Formule	Pureté
Acide chlorhydrique	HCL	99%
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%

III.4. Dispositif expérimental

Dans les essais de coagulation floculation par Jar test de type Wise Stir nous avons testé deux coagulants le chlorure de fer $FeCl_3$ et le sulfate d'aluminium $(Al_2(SO_4)_3$, le système « Jar test » (figure 13) 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 flocs formés.

Figure 13 : le dispositif expérimental (Jar test). (Original, 2018)

III.5. Mode opératoire

Cette étude décrit le traitement de colorant en utilisant le procédé physico-chimique qui consiste en une coagulation-floculation à différentes concentrations des coagulants ($Al_2(SO_4)_3$ et (FeCL3), à différentes concentration de colorants à différentes valeurs du pH dont le but de déterminer les conditions optimales de la coagulation floculation et a différents vitesses d'agitation.

Les expériences ont été effectuées en utilisant le dispositif expérimental JAR TEST (figure 14) avec une température ambiante. Selon le mode opératoire suivant :

- Préparer les béchers de 1 litre (06 béchers) en y versant 1 litre 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 béchers sur la rampe de floculation à ¾ de la profondeur ;
- Ajouter simultanément le coagulant $FeCl_3$ ou $Al_2(SO4)_3$ à différentes concentrations ;
- l'ajout de coagulant est suivi d'un mélange rapide en bécher à 180 Tr/min pendant 60 secondes. Afin d'obtenir des flocs plus gros et plus facilement décantables le mélange

est suivi d'une période de 40 à 60 minutes durant laquelle la vitesse de rotation des pales est de 30 à 150 Tr/min ;

- Des prélèvements sont effectués : 60 secondes juste après l'ajout du coagulant (après la phase de la forte agitation) ensuite chaque 1 minute pendant un intervalle de 5 minutes puis chaque 10 minutes pendant un intervalle de 20 minutes puis chaque 15 minutes pendant un intervalle de 30 minutes ;
- Filtrer les prélèvements récupérés à l'aide d'un papier filtre Nº 5 ;
- Analyser par spectrophotomètre la solution filtrée et Caractériser les flocs récupérés.

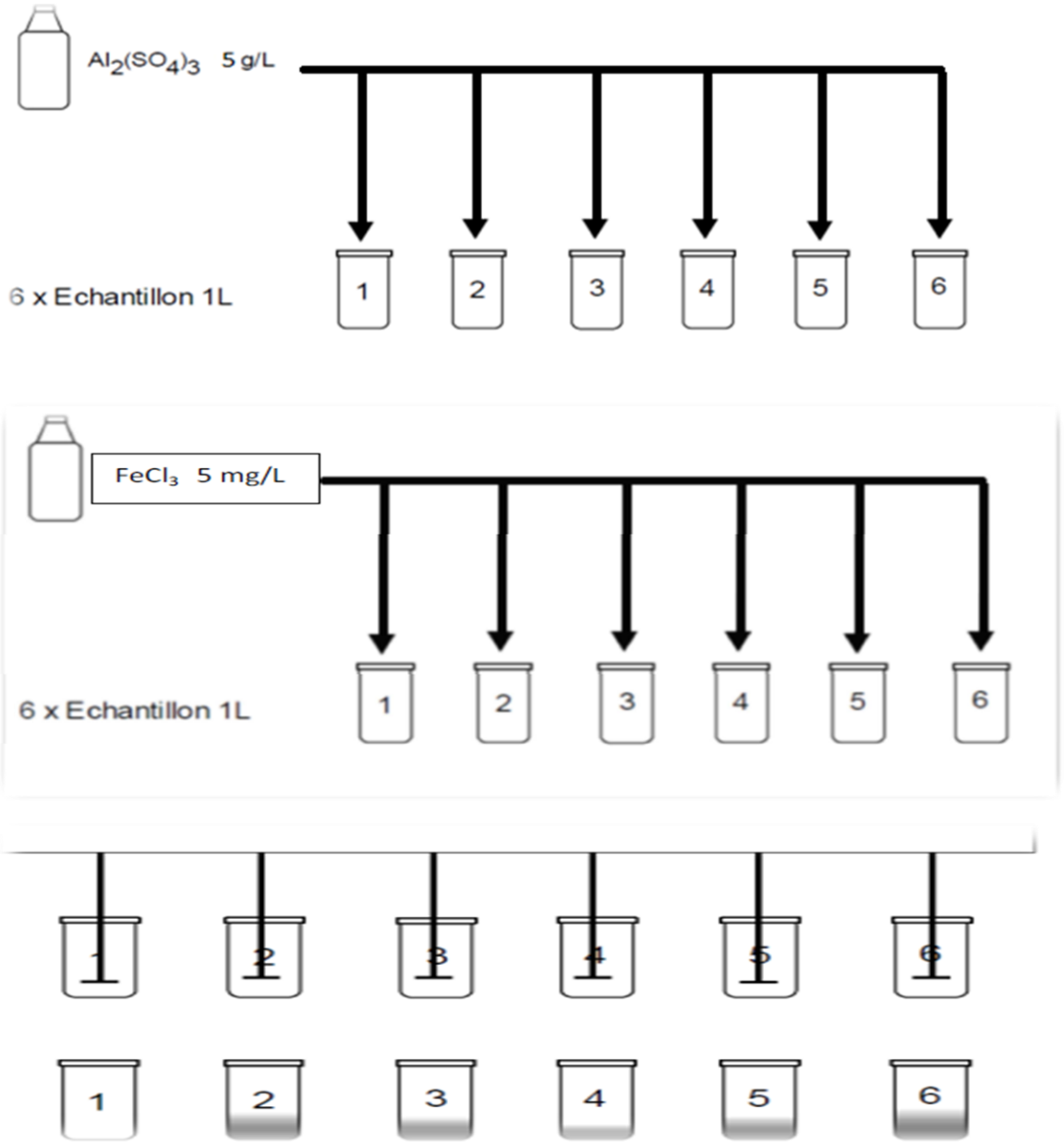


Figure 14 : Le mode opératoire en Jar test. (Chenna, 2016)

III.6. 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 réaction coagulation floculation du colorant en fonction de la dose du coagulant et du pH a été réalisée.

III.7. Caractérisation des flocs formés

La mise au point de protocoles de fonctionnalisation de surfaces est associée à des méthodes analytiques spécifiques qui permettent par exemple de déterminer des changements morphologiques, structuraux ou de compositions chimiques des surfaces. Ces modifications de surface induisent à leur tour différentes fonctionnalités recherchées dans le cadre de notre travail.

III.8. Modélisation de l'influence de la concentration initiale du colorant

La floculation doit se poursuivre pendant un laps du temps allant de 10 à 30 min ; nous avons parfois prolongé la durée au-delà d'une demi-heure. D'une manière générale, plus le temps de coagulation est long, plus les flocs sont volumineuse et se dépose bien ; la dose de coagulant peut être plus faible et l'agitation moins énergétique. Inversement, plus le temps est court, plus l'agitation doit être intense

Pour bien comprendre les procédés de coagulation et de floculation, Il est important de distinguer les phases successives du processus. En premier lieu, on ajoute à l'eau une substance chimique coagulante. Ce réactif ne peut agir de manière uniforme que s'il est réparti rapidement dans toute la solution. Cela exige donc une agitation rapide au point d'introduction du coagulant dans le but de déstabilisation, pour y assurer sa bonne répartition.

Une des propriétés les plus intéressantes de l'état colloïdal tient à ce que chaque particule, ou micelle, est porteuse d'une charge électrique. Les matières colorantes des eaux naturelles, par exemple, sont porteuses de charges négatives, si bien que les particules colloïdales se repoussent les unes les autres.

Pour montrer l'intérêt pratique du coagulant utilisé il suffit de prendre pour exemple l'utilisation du sulfate d'alumine ($Al_2(SO_4)_3$) comme produit coagulant, qui comprend l'eau de cristallisation. Dans l'eau, le sulfate d'alumine s'ionise en donnant des ions aluminium positifs et des ions sulfate négatifs :

$$Al_2(SO_4)3+18H_2O \Leftrightarrow 2Al_3^{+}+3SO_4^{2-}+18\ H_2O$$

Les ions aluminium réagissent avec les ions hydroxyde dont la présence est due à l'alcalinité naturelle de l'eau. Les réaction entre le sulfate d'alumine et les constituants naturels des diverses catégories d'eau dépendent de nombreux facteurs, de sorte qu'il est impossible de déterminer exactement la quantité de sulfate d'alumine, qui réagira avec une quantité donnée de substances alcalines naturellement présentes dans l'eau, ou de chaux ou de carbonate de sodium ajoutés à l'eau.

Le chlorure ferrique et le sulfate d'alumin donnent des résultats satifisants aux faibles valeurs du pH qui éxige la coagulation des eaux très colorées. Le chlorure ferrique est en régle générale un meilleur coagulant que le sulfate d'alumin parce que l'action de l'ions Fe^{3+} est plus forte , contrairement à celle de l'ion Al^3. Dans ces procédes, comme dans la coagulation par le sulfate d'alumin,le floc d'hydroxyde ferrique chargé positivement, adsorbe les bactéries et les particules chargées négativement, auxquelles l'eau doit sa couleur et sa turbidité. Il convient cependant de relever brièvement une différence entre le sulfate d'alumine et le chlorure ferrique.L'hydroxyde de fer $Fe(OH_3)$ se forme à de faibles valeurs du pH, de sorte que la coagulation est possible, avec le sulfate d'alumine , à des pH qui peuvent descendre jusqu'à 3.0. et jusqu'à 5.0 pour le chlorure ferriques.

Chapitre IV

IV.1. Mise en évidence des flocs formée

Comme nous peut le voir sur la figure ci dessous l'ajout des coagulants associé aux étapes de coagulation-floculation, produit des flocs (figure 15) susceptible de contenir une partie des coagulants utilisé pour le traitement des effluents au laboratoire.

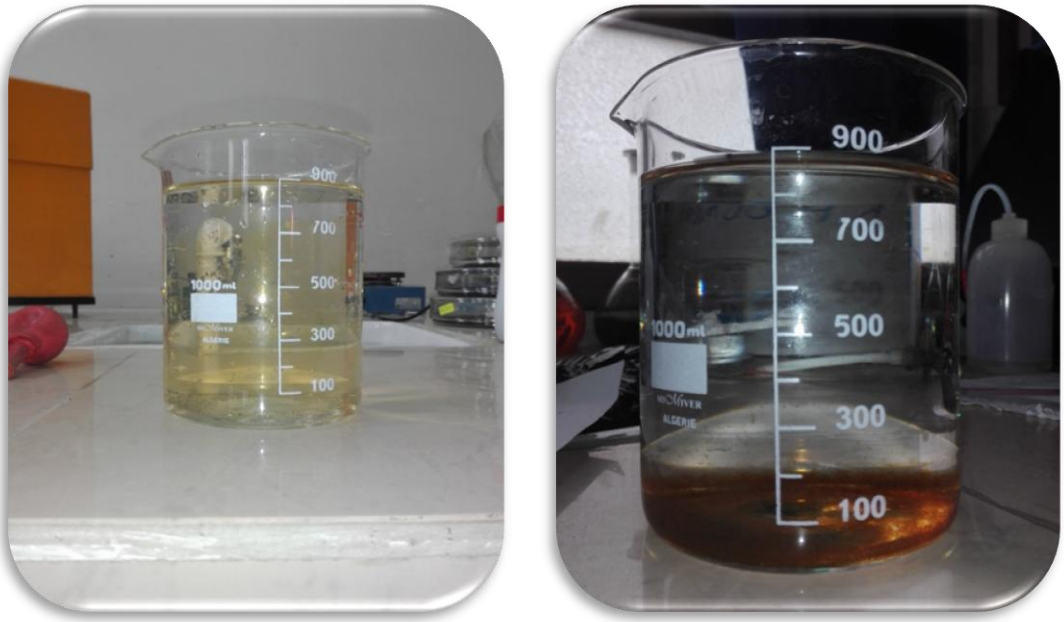
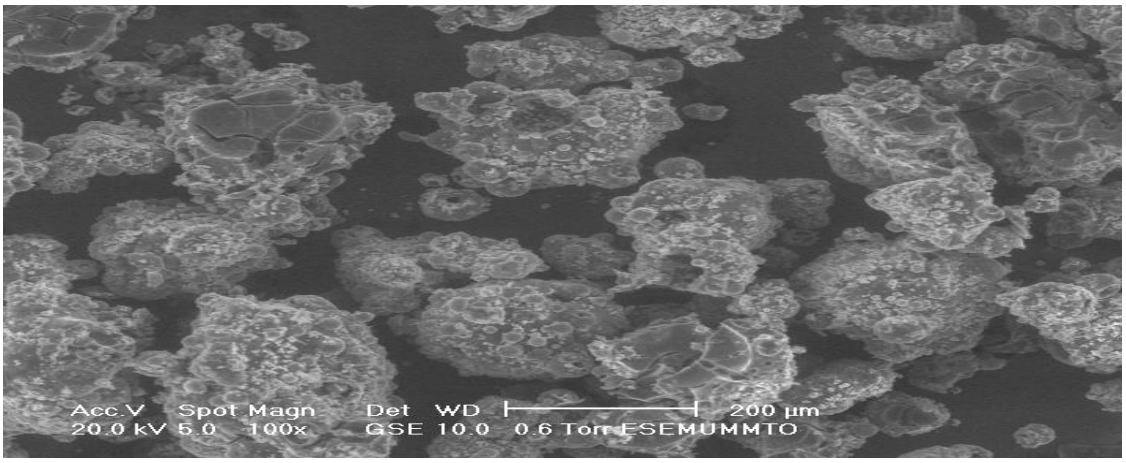


Figure 15 : Le colorant avant et après traitement cas du coagulant $FeCl_3$.

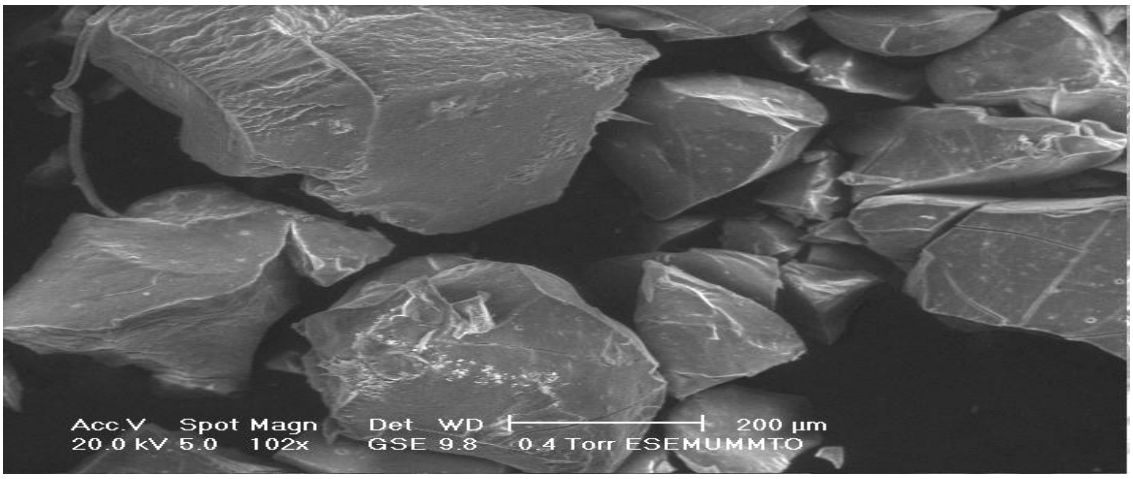
a. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Cette méthode nous informe sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. Pour compléter cette analyse, nous avons caractérisé les échantillons par la spectroscopie infrarouge à transformer de fourriers.

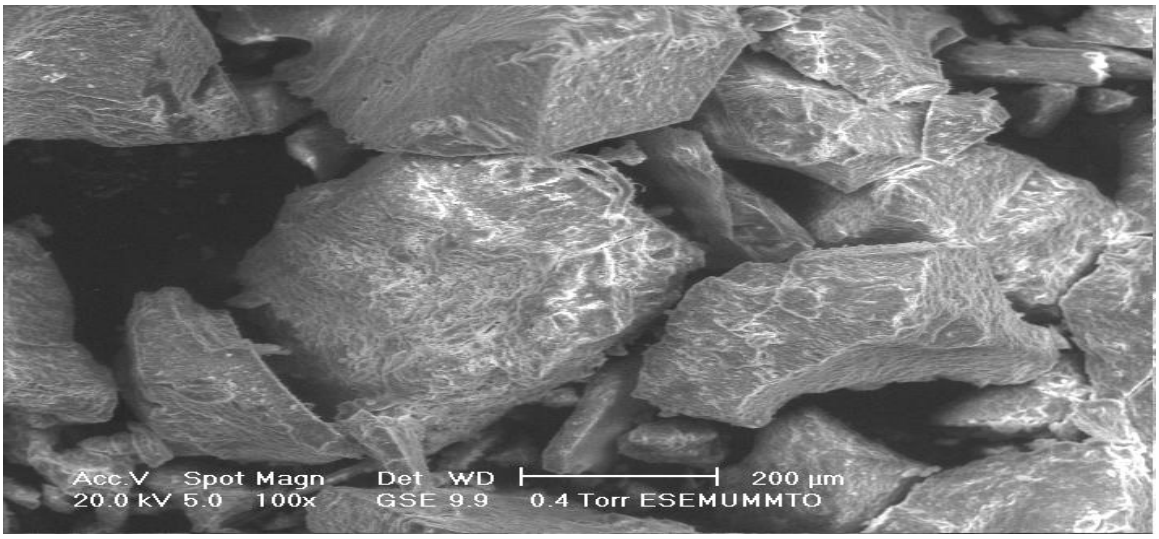
Nous avons caractérisé les flocs avant et après traitement par microscopie électronique à balayage afin d'obtenir le maximum d'informations sur l'état de la surface et sur l'homogénéité des flocs formés. La figure 16 représenté les différentes morphologies en surfaces des flocs avant et après traitement avec les deux coagulants.



a



b



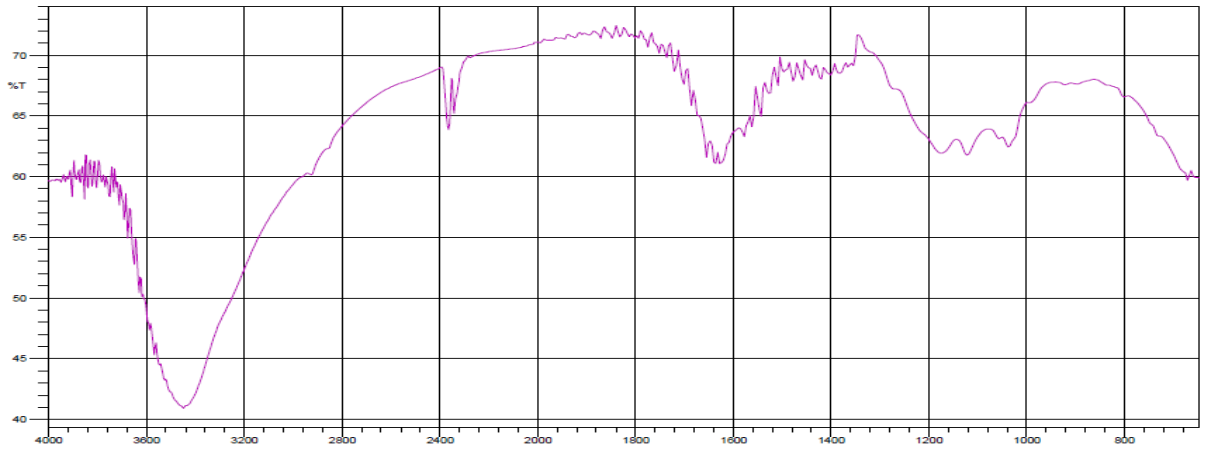
c

Figure 16 : MEB du colorant bleu de palanil a avant traitement, b après traitement avec $FeCl_3$, c après traitement avec $Al_2(SO_4)_3$.

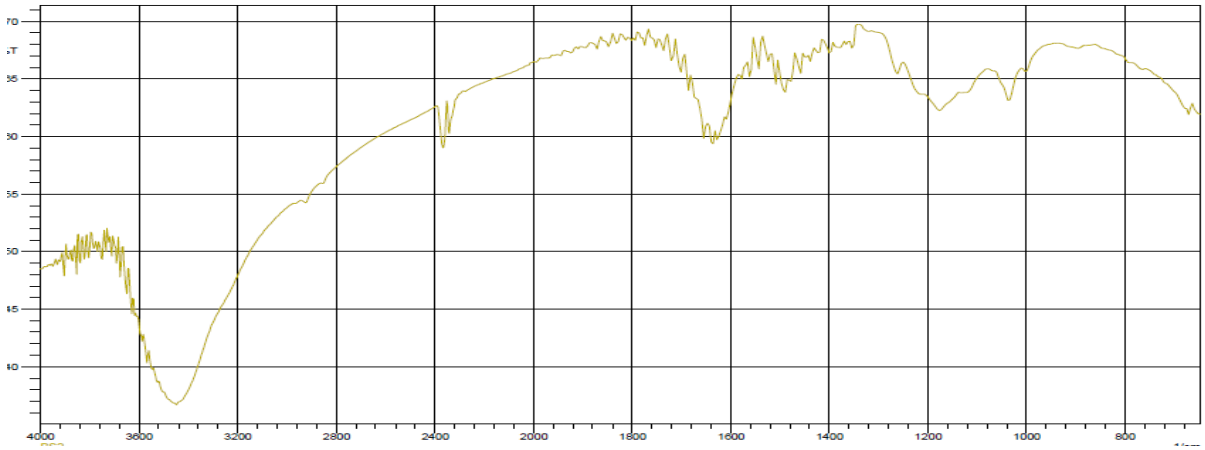
Les images prises avant traitement montrent des cristaux fins de colorant dispersé par contre les images prises après traitement montrent la formation des flocs homogènes ce qui explique l'interaction forte entre les molécules du coagulant dans chaque cas.

a) Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

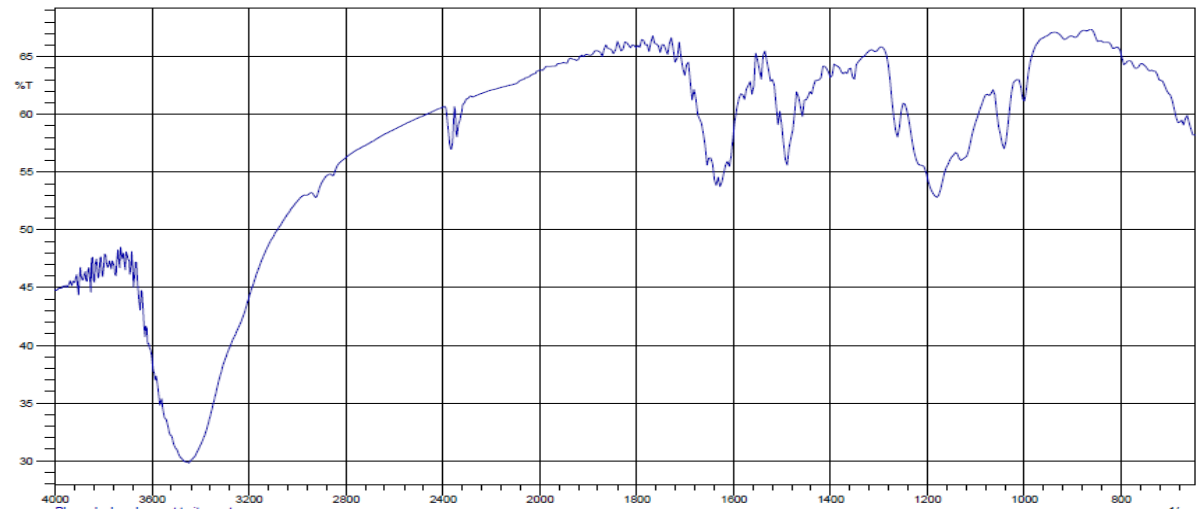
La figure 17 représente les spectres infrarouges des flocs avant et après traitement.



a



b



c

Figure 17: Caractérisation par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier ; a avant traitement, b après traitement par chlorure de fer, c après traitement par sulfate d'aluminium.

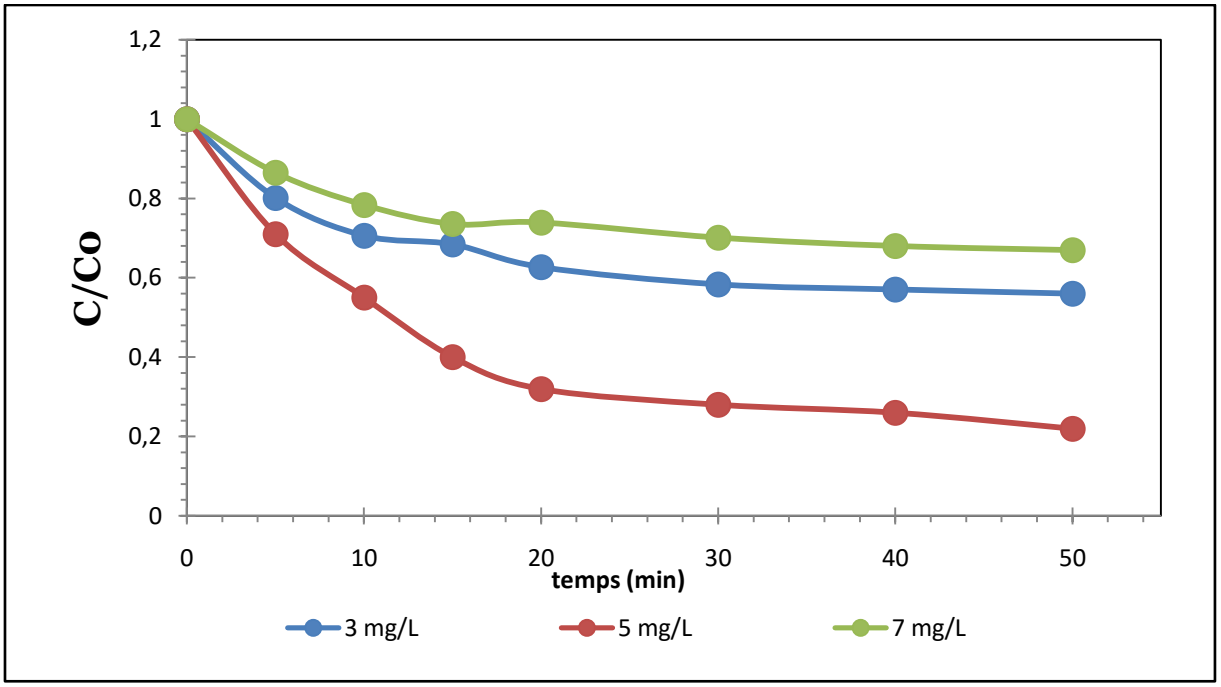
Nous remarquons la présence de tous les groupements fonctionnels de colorant dans les spectres avant traitement et l'apparition de nouvelles zones dans les spectres après traitement qui correspond aux groupements fonctionnels du coagulant**.**

IV.3.1. Modélisation de l'influence de la concentration initiale du colorant

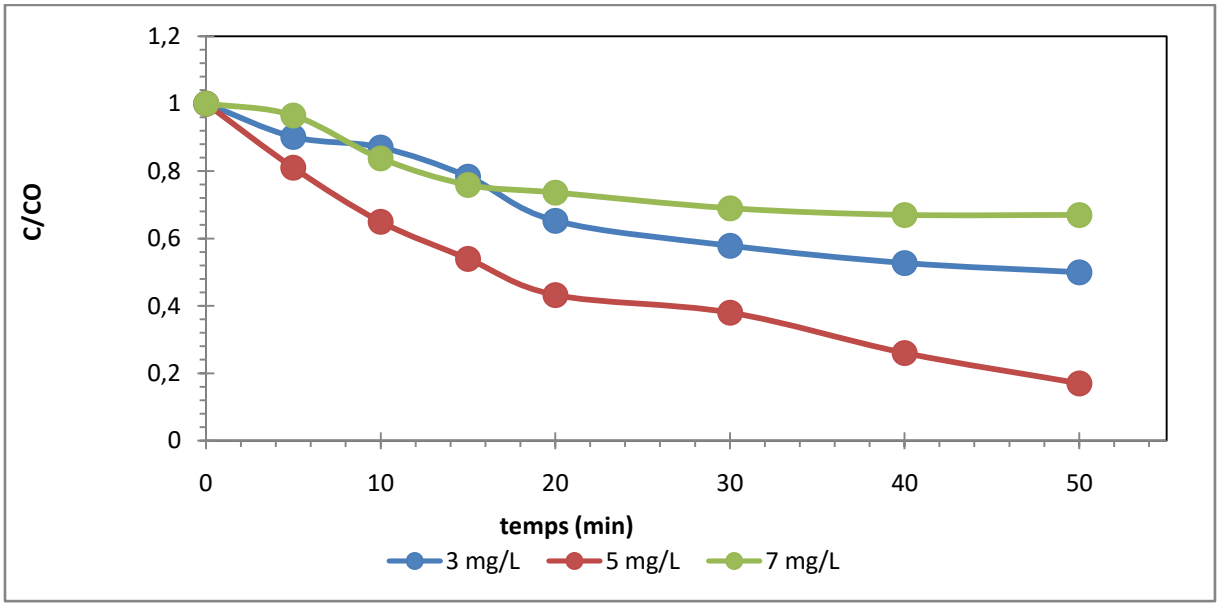
Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude de l'influence de différentes concentrations de colorant étudié. Nous avons établi une série d'essais, on faisant varier les concentrations de colorant de 3 à 7 mg/L; La teneur en coagulant a été fixée à 5 mg /L le volume réactionnel est de 1L. Le pH de la solution est neutre. Les résultats sont représentés dans les figures 18et 19.

La figure 18 présente les résultats obtenus concernant l'évolution des concentrations résiduelles "C/C_0" du colorant, en fonction de temps de traitement.

La floculation doit se poursuivre pendant un laps du temps allant de 10 à 30 min ; nous avons parfois prolongé la durée au-delà d'une demi-heure. D'une manière générale, plus le temps de coagulation est long, plus les flocs sont volumineuse et se dépose bien ; la dose de coagulant peut être plus faible et l'agitation moins énergétique. Inversement, plus le temps est court, plus l'agitation doit être intense. Nous avons portées les données en fonction de la concentration utilisée, Figure 18 et 19. Ce type de graphe permet une meilleure visualisation des optima.

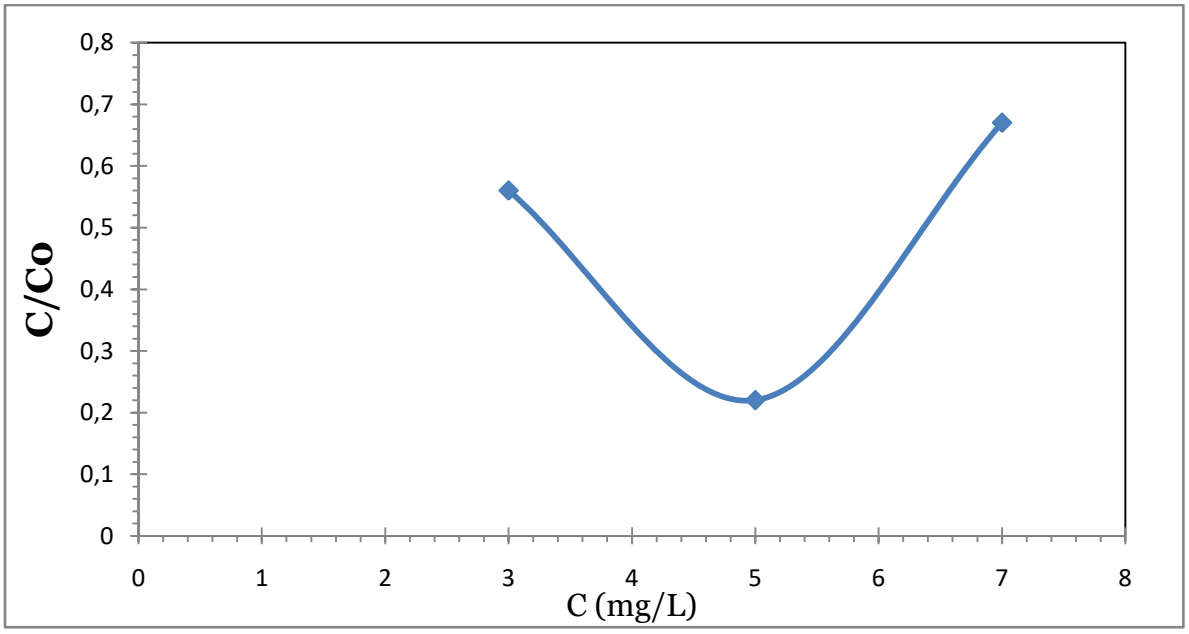


a

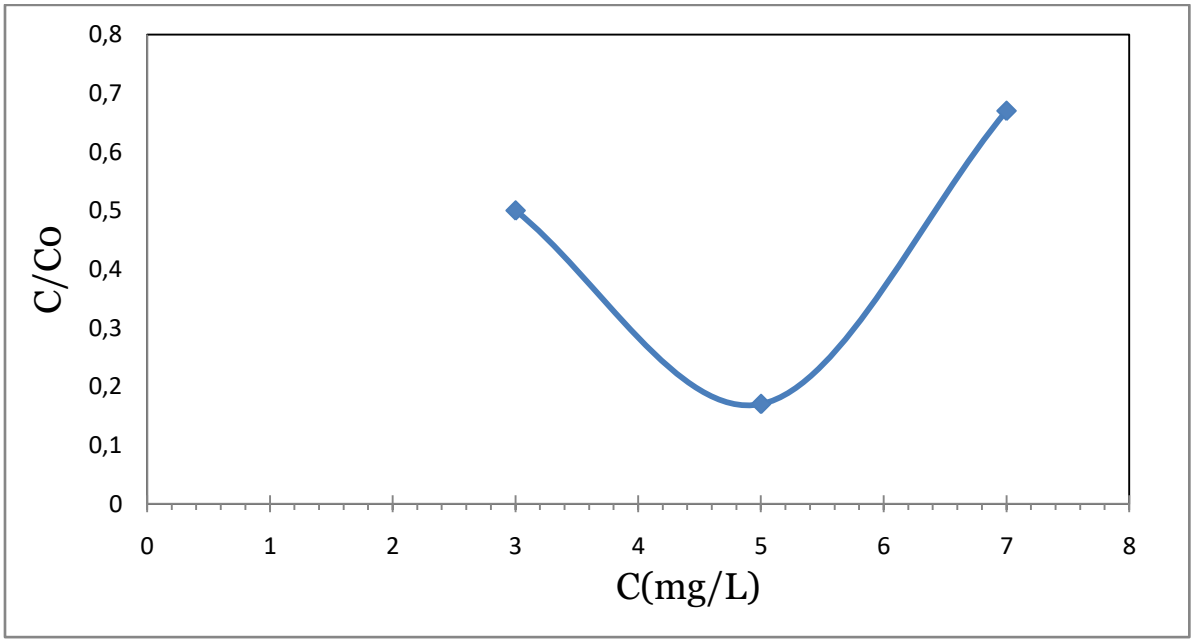


b

Figure 18 : Modélisation de l'influence de la concentration initiale du colorant a $FeCl_3$, b $Al_2(SO_4)_3$



A



B

Figure 19 : L'influence de la concentration initiale du colorant, A Cas du $FeCl_3$, B .Cas du $Al_2(SO_4)_3$

Nous pouvons constater d'après les figures 18 et 19 qu'une décoloration partielle est obtenue pour les deux coagulants utilisé avec des performances très variables, nous avons constatés une meilleure élimination pour une concentration de 5 mg/L pour le chlorure de fer où le meilleur taux d'abattement se situe aux environs de 80% au-delà le taux d'abattement diminue. Pour le sulfate d'aluminium l'élimination s'approche de 90% au-delà le taux d'abattement diminue.

Les difficultés auxquelles on se heurte pour obtenir une bonne floculation en se servant du matériel existant peuvent résulter soit d'une erreur dans la dose de coagulant employé ou le choix des réactifs, soit de l'insuffisance des moyens utilisés pour provoquer la floculation.

En second lieu se produit un ensemble de réaction (liaison spécifique d'ions ou d'espèces à la surface de la particule, inclusion du colloïde dans un précipité d'hydroxyde et la Liaison interparticulaire par des espèces polymérique du coagulant).

En dernier lieu, la faible agitation entraine l'agglomération de ces fines particules avec la formation des flocs, autrement dit la floculation.

L'objectif final de la floculation est d'obtenir une eau pratiquement claire où se trouve en suspension un floc qui reste plus ou moins trouble, l'eau peu en suspension des solides ou des matières colorantes non coagulés ni floculés, qui ne se déposeront pas dans les bêcher, à moins qu'une floculation tardive ne se produise par un effet d'adsorption exercé par le floc au cours de sa sédimentation à travers la masse d'eau.

Sur les graphes (a) et (b), où sont portées les teneurs résiduelles (exprimées et rapportés aux concentrations initiales C/Co), en fonction du temps et ce pour une durée de traitement de 30 minutes, on retrouve les profils habituels en coagulation.

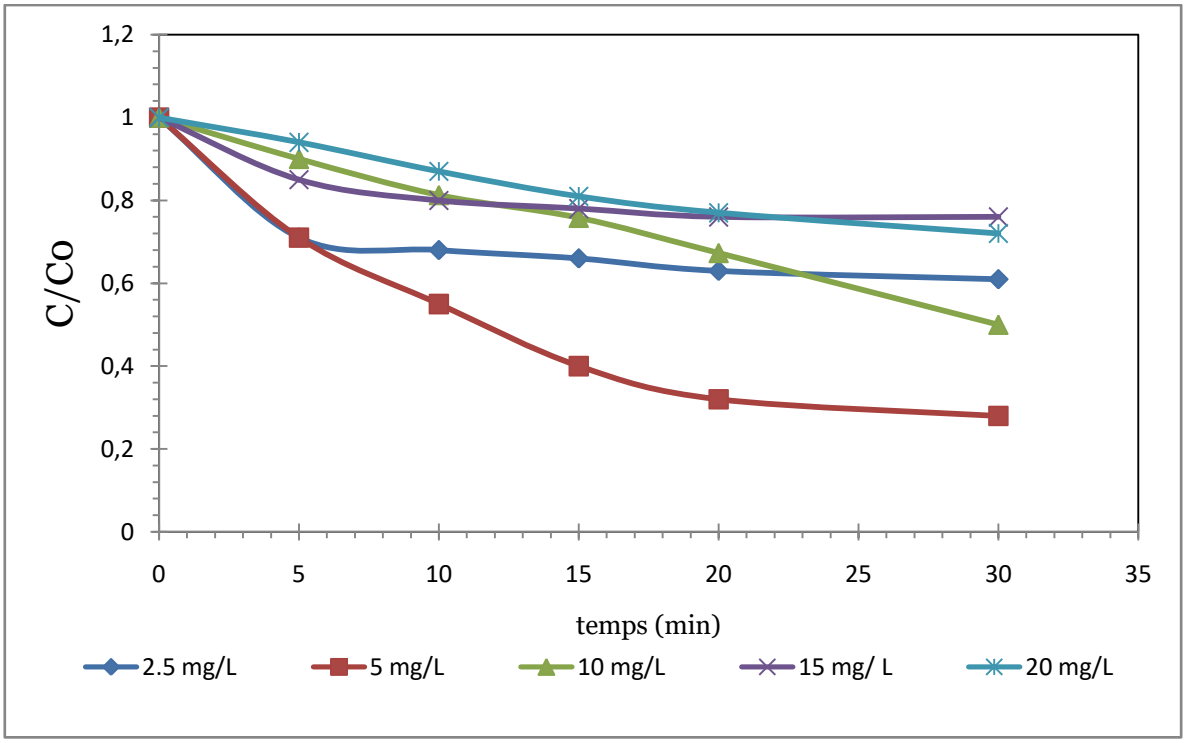
Les résultats obtenus ne permettent pas, par ailleurs, de mettre en évidence une stoechiométrie entre la dose de coagulant et la concentration initiale du colorant. Contrairement aux composés simples, les rendements sont élevés et peuvent dépasser 90% pour les fortes concentrations en colorants.

La coagulation par neutralisation de charge est donc un procédé lent et délicat à mettre en oeuvre qui nécessite des moyens de contrôles onéreux pour des applications de traitement des eaux à l'exemple du zétamètre. Dans la pratique, les opérateurs contournent ces inconvénients en utilisant des quantités de sels d'aluminium très élevées, au-delà de la solubilité des hydroxydes amorphes.

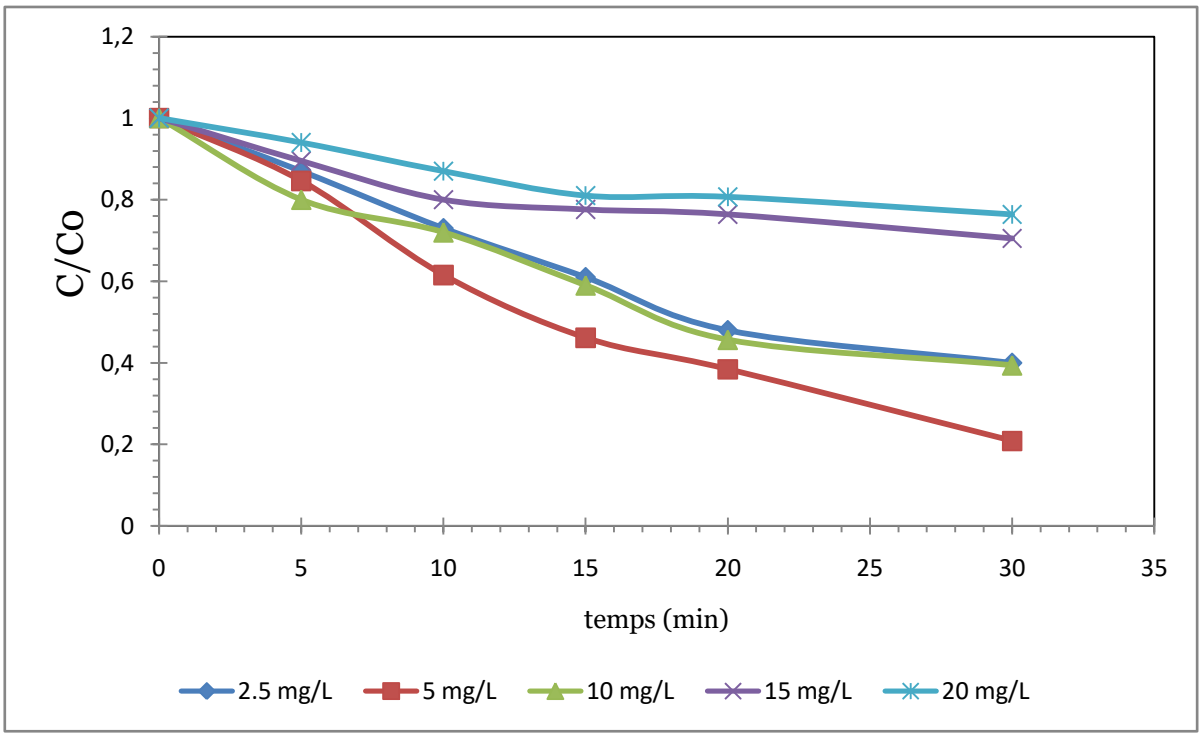
IV.3.2. Modélisation de l'influence de la concentration des coagulants utilisés

En second lieu ; dans le but de déterminer l'influence de la concentration des coagulants sur le colorant étudié, Nous avons établi une série d'essais, on faisant varier les concentrations des coagulants de 2.5 à 20 mg L^{-1}, 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 1L, le pH initial est de 7.5. La figure 20 et 21 présente respectivement les résultats obtenus

concernant l'évolution des concentrations résiduelles en fonction de la dose de sulfate d'aluminium et le chlorure de fer introduit.

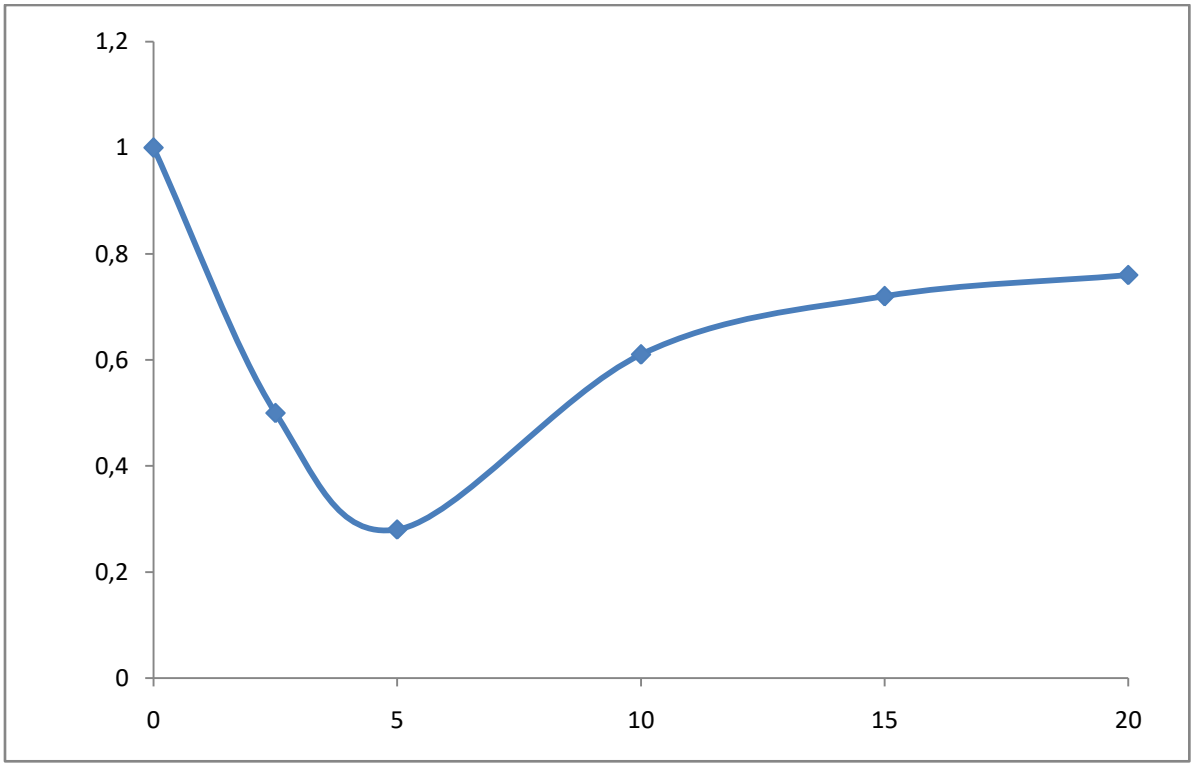


a

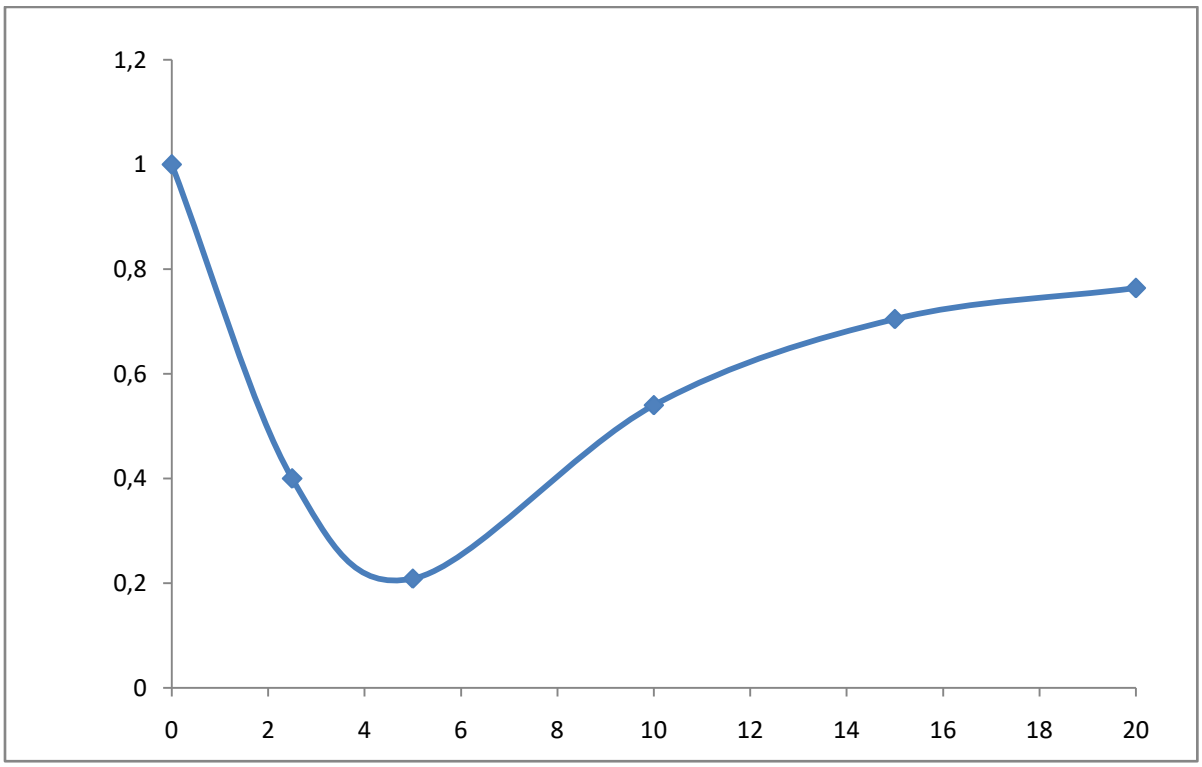


b

Figure 20 : Modélisation de l'influence de la concentration du coagulants sur l'élimination de colorant a chlorure de fer, b sulfate d'aluminium



A



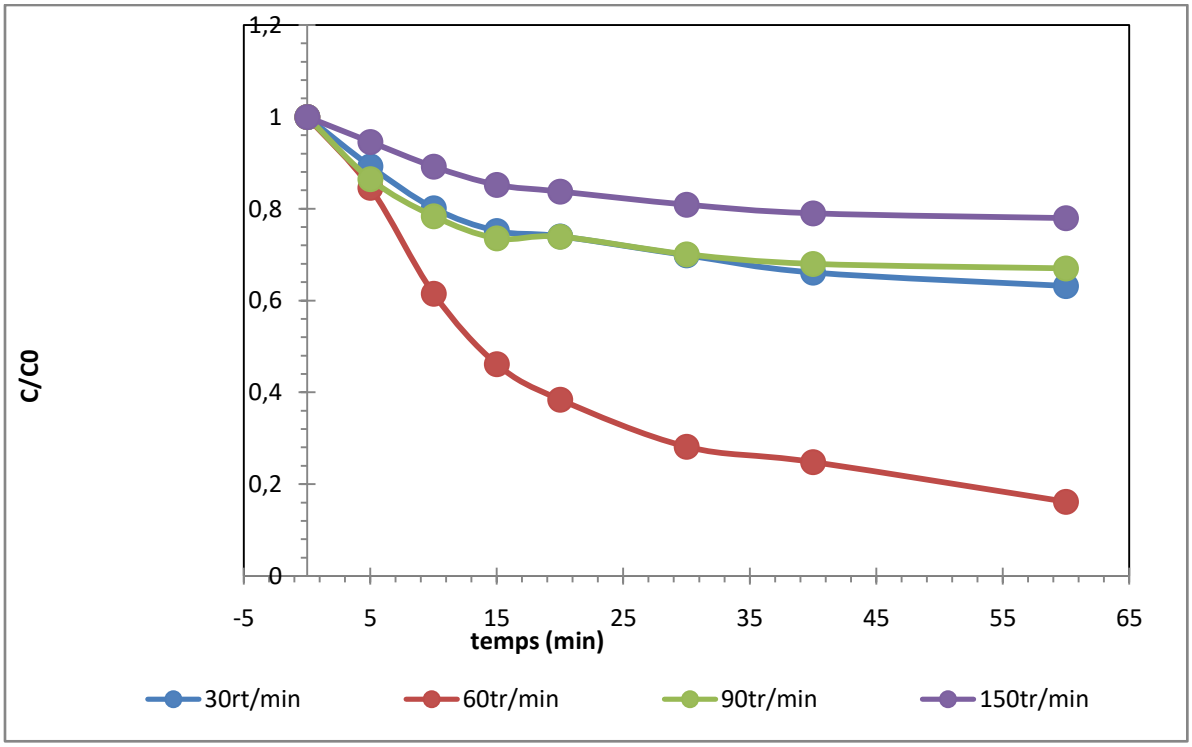
B

Figure 21: Influence de la concentration des coagulants sur l'élimination du colorant pour une Durée de traitement de 60 minutes A .Cas du $FeCl_3$ B .Cas du $Al_2(SO_4)_3$.

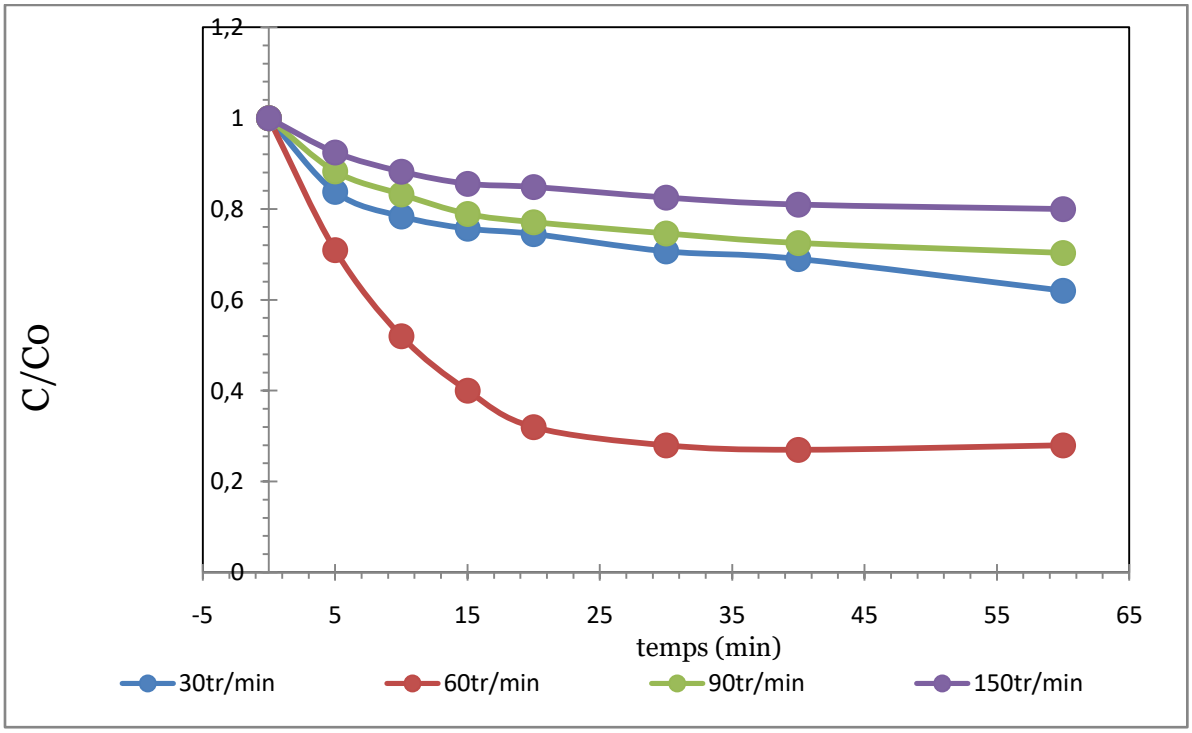
Selon les figures (20) et (21) le meilleur résultat d'élimination est obtenu à la concentration de 5 mg L^{-1}, car ce dernier est optimal pour les des deux coagulants (figure 21) avec un taux d'abattement de 70%, pour le chlorure de fer et 80% pour le sulfate d'aluminium. Nous pouvons également constater que, pour toutes les teneurs en colorants testées, il existe toujours une dose optimale pour chaque coagulant utilisé à partir de laquelle l'élimination se stabilise. Contrairement aux composés simples, les rendements sont élevés et peuvent dépasser 80% pour les fortes concentrations en colorants. Notons également que le suivi du pH des solutions floculées a montré une diminution progressive au fur et à mesure de l'accroissement de la dose de Coagulant introduit (pH variant globalement de 6,0 à 4,0). Ce qui était prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium et de chlorure de fer.

IV.3.3. Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation pour les deux coagulants

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation et du temps d'agitation (figure 22 et 23). 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 30 à 150 tours/min. La teneur en colorant a été fixée à 5 mgl^{-1} et le volume réactionnel est de 1L. Le pH initial est de 7.5.

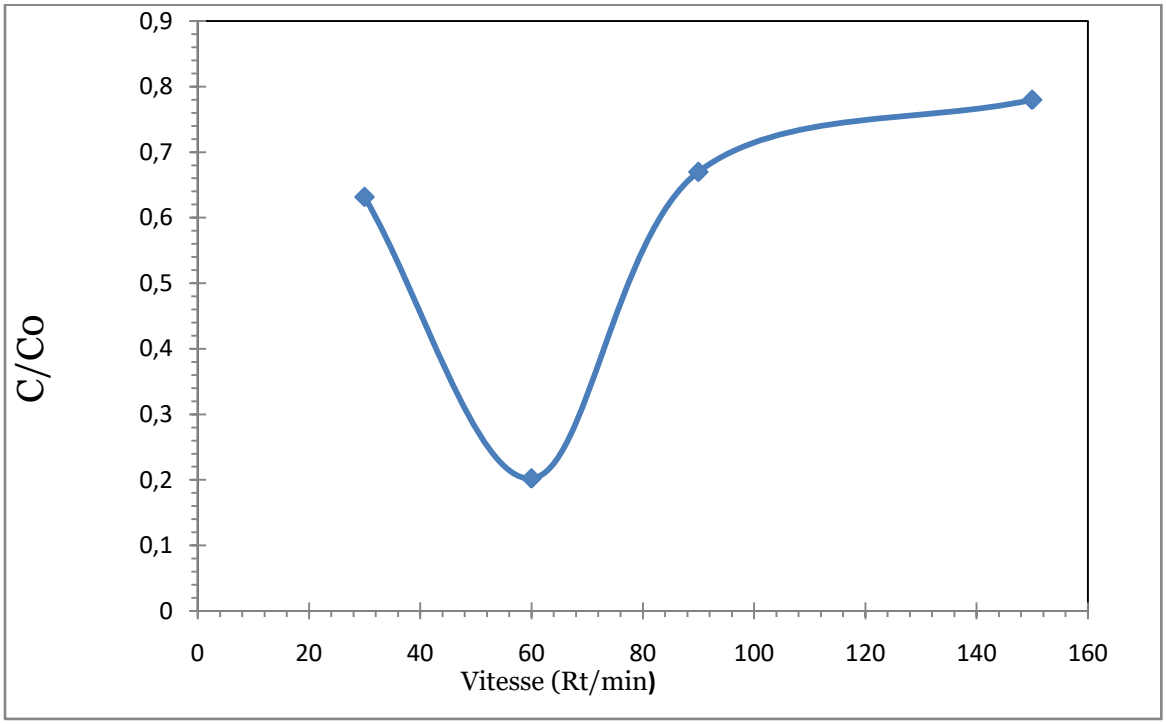


a

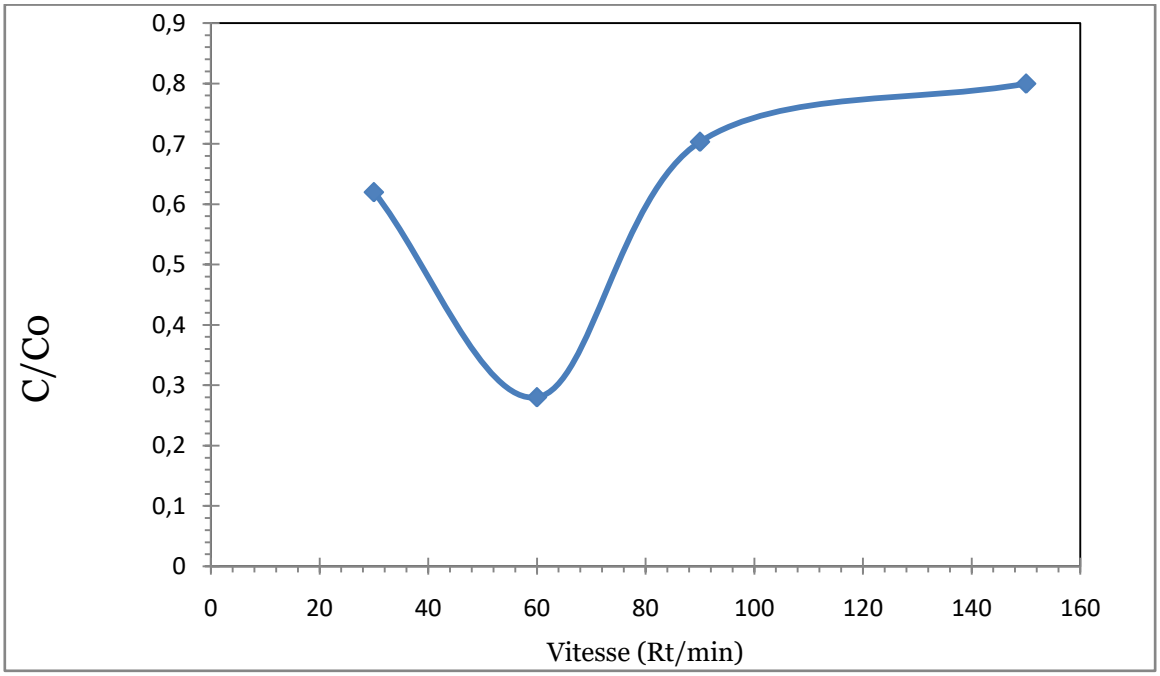


b

Figure 22 : Modélisation de l'influence de la vitesse d'agitation a chlorure de fer, b sulfate d'aluminium.



A



B

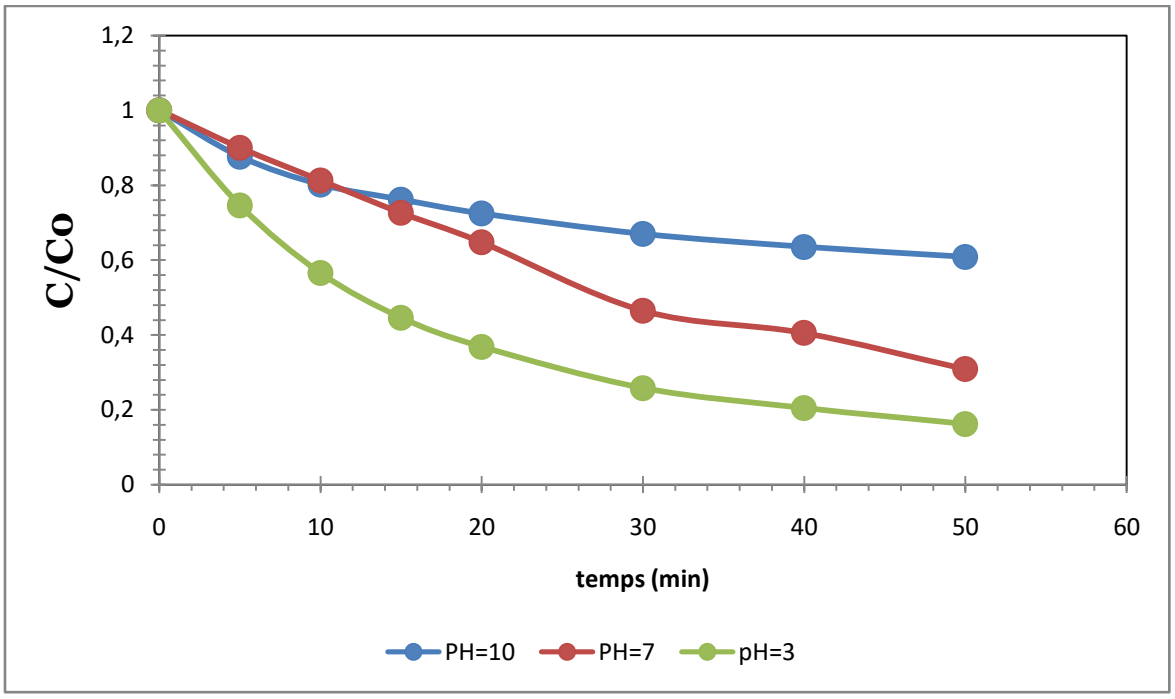
Figure 23 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du colorant Bleu de palanil Pour une durée de traitement de 60min. A .Cas du FeCl3 B .Cas de l'Al2 (SO4)3.

L'expérience montre que le mélange exige une forte agitation pendant un court laps de temps, à la fois pour mélanger le coagulant à l'eau et pour faciliter les réactions chimiques qui constituent la phase initiale de la coagulation. par la suite, au contraire, il convient, pour faciliter la floculation, d'assurer une agitation contrôlée correspondant à une vitesse des pales de 60 Rt/min (figure 22). En effet, les vitesses inférieures à 10 Rt/min permettent la sédimentation des flocs à un moment où il devrait être en suspension et contribuer ainsi à l'adsorption du floc de petite dimension ; en revanche, les vitesses supérieures à 60 Rt/min empêchent les flocs de se développer assez pour sédimenter rapidement (figure 21). Nous avons un degré d'élimination important de colorant de 70% pour le $Al_2(SO_4)_3$ et de 85% pour le $FeCl_3$.

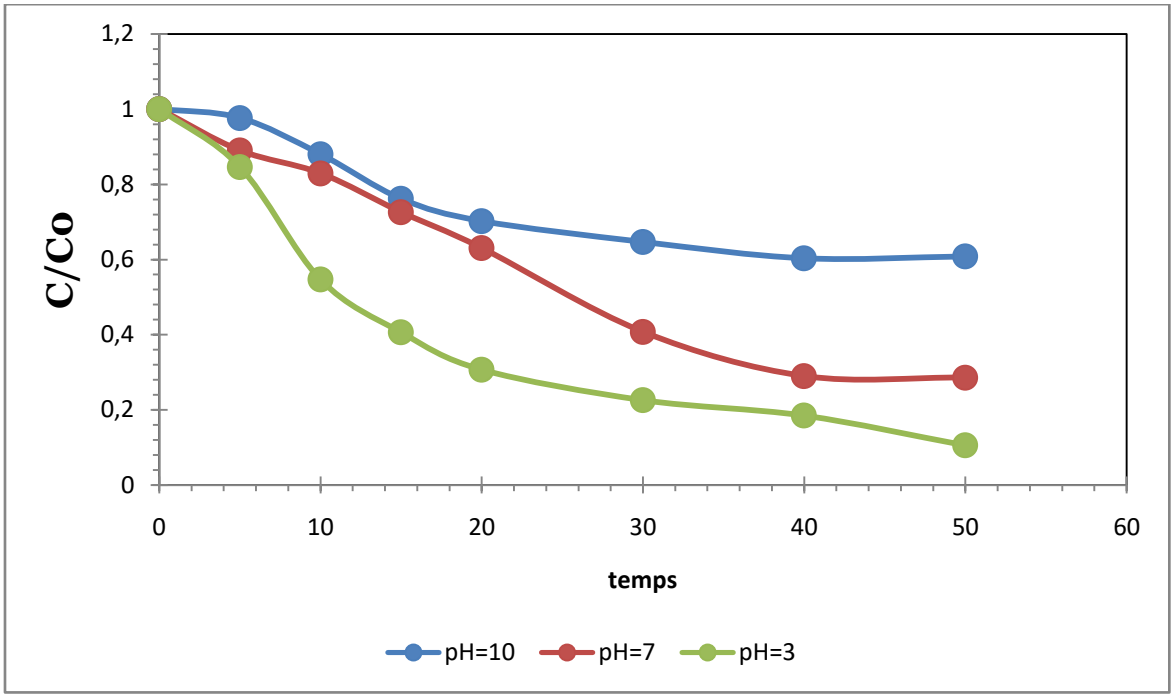
En conclusion, Les meilleurs résultats sont obtenus par une floculation correspondante à une vitesse de 60 Rt/min pour les eaux colorées à faible turbidité, en revanche il faut utiliser des vitesses plus éleves lorsqu'on a affaire à des eaux très troubles. Le temps de traitement supérieur à 30 minutes n'est pas nécessaire car il n'apporterait que des gains non significatifs.

IV.3.4. Modélisation de l'influence du pH de la solution

Le quatrième paramètre étudié est le pH, le taux de la formation des flocs est en fonction du pH. Pour voir l'influence du pH du milieu nous avons lancé une série d'essais ; ou nous avons fait varier les pH de la solution (acide, neutre, basique) avec les valeurs suivante : 3- 7-10. La concentration du colorant a été fixé a 5mg /L ; avec une concentration de 5mg/L pour les deux coagulants. Le volume réactionnel est de 1L. Les résultats sont représentés dans les figures 24, 25.

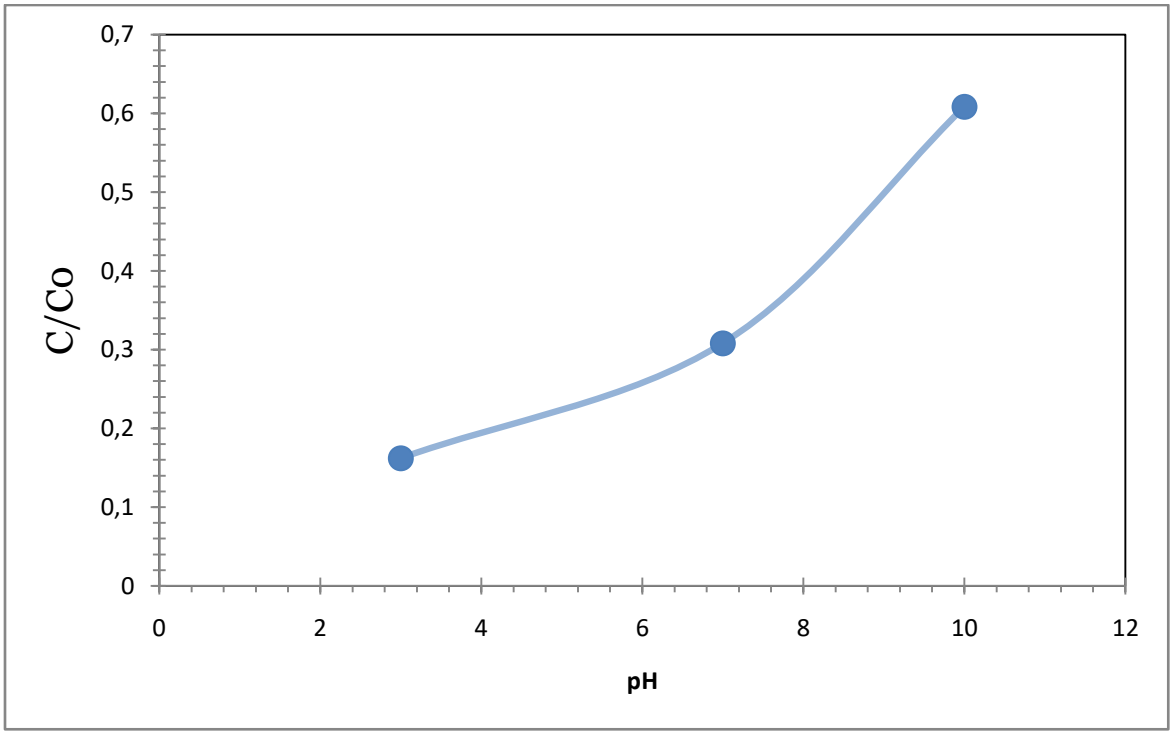


a

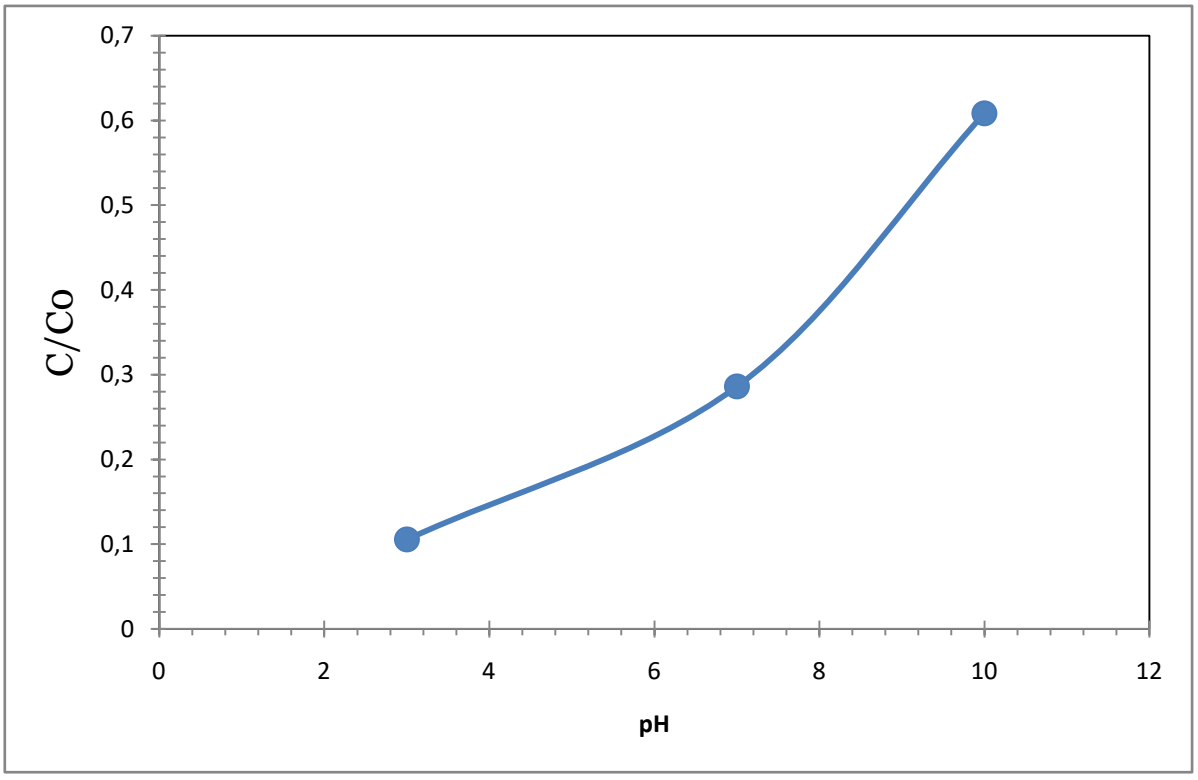


b

Figure 24: Modélisation de l'influence du pH de la solution a $FeCl_3$, b $Al_2(SO_4)_3$



A



B

Figure 25 : l'Influence du pH sur le taux de concentration résiduelle (exprimées en C/Co) pour les deux coagulants A. ($FeCl_3$) et B. ($Al_2(SO_4)_3$)

Le pH joue un rôle marquant et ardu dans le système de coagulation- floculation, nous nous somme inspirés des résultats relatés dans la littérature (Robinson et *al.*, 2001 *;* Zaroual et

al., 2006 *;* Hemsas et *al., 2014*). L'interprétation de l'effet du pH semble être délicate en raison de la complexité du mécanisme réactionnel.

Les résultats de ces expériences montrent que le meilleur rendement de la coagulation floculation est obtenu en milieu acide de la solution.

Nous constatons d'après les courbes de la figure 24 que la capacité d'élimination du colorant est maximal à un pH= 3 pour les deux coagulants utilisé $Al_2(SO_4)_3$ et $FeCl_3$ et lorsque le pH augment de 3 à 10 la capacité d'élimination diminue.

Les résultats montrent aussi que le pH acide est favorable pour l'élimination du colorant disperse étudié, le taux d'efficacité est aperçus a 90% pour le $Al_2(SO_4)_3$ et de 85% pour $FeCl_3$, la figure 25 montre que le pH optimal pour l'élimination du colorant est égal à 3.

Rappelons toute fois qu'à pH acide, les espèces cationiques de l'aluminium sont prépondérantes et une des réactions possibles est la formation de complexes insolubles entre le colorant et les composés hydroxo-aluminiques solubles. La présence de nombreux groupements carboxyles dans la structure du colorant favorise cette réaction. Toutefois, bien que minimes à ce pH, d'autres réactions peuvent compétitivement apparaître notamment avec les flocs constitués par un mélange de $Al(OH)_3$ amorphe et d'espèces chargées positivement tels $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^{+}$. Un mécanisme électrostatique polyanioniques du colorant peut alors se produire et conduit généralement à une variation importante du potentiel Zêta (Mazet et *al*. 1990). La dimension de Colorant ne permettant pas la neutralisation complète de leurs charges négatives (Achour et Guesbaya, 2005) il reste un certain nombre de charges négatives non neutralisées. Un autre mécanisme pourrait alors intervenir et consisterait un échange de ligand à la surface du floc, entre les ions OH^- du floc et les ions négatifs du colorant.

A des pH neutres ou basiques, l'élimination du colorant en eau distillée est beaucoup moins efficace qu'à pH =3 et s'expliquerait par une compléxation compétitive des OH^- du milieu avec l'aluminium. Ce qui réduit l'affinité de l'aluminium pour les ligands organiques (Chow, 1992).

En conclusion

- L'hydroxyde du fer (III) est insoluble dans un intervalle de pH plus large que ne l'est l'hydroxyde d'aluminium ;
- Le floc formé par les coagulants à base de fer (III) est plus lourd que le floc d'alumine ;
- Le floc d'hydroxyde du Fe (III) ne se redissout pas aux valeurs élevées du pH ;
- Les coagulants à base du fer sont utilisables pour éliminer la coloration de l'eau aux valeurs élevées du pH qu'exigent la déferrisation, la démanganisation et l'adoucissement de l'eau ;

IV.4. Application des méthodes des plans d'expériences pour surface de réponse

Nous avons étudié, dans cette partie, l'influence des quatre facteurs à savoir : La concentration du colorant U_1, concentration de coagulant U_2, la vitesse d'agitation U_3, et Le pH U_4.

Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale, selon l'approche des plans d'expérience (Goupy, 1999). En effet, ces matrices sont des mailles d'un réseau de points distribués uniformément dans l'espace des variables codées (Xi). Ces matrices d'expériences permettent d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique polynômial du second degré, dont l'intérêt essentiel est de pouvoir prédire, en tout point du domaine expérimental, les valeurs de la réponse Y. Les prévisions ainsi calculées doivent être aussi proches que possible des valeurs qui seraient obtenues par expérimentation. En d'autres termes, c'est la qualité globale du modèle qui importe ici et non l'influence individuelle des facteurs. Les niveaux expérimentaux choisis pour les quatre facteurs étudiés sont présentés dans le tableau 6.

IV.4.1. Définition des objectifs et des réponses

Dans la recherche des conditions optimales de la minéralisation, la réponse expérimentale considérée et le taux d'abattement des solutions traitées et d'estimer l'effet des facteurs identifiés comme potentiellement influent et d'identifier ceux ayant une influence statistiquement significative sur la réponse observée. Les interactions seront également observées afin de compléter l'estimation des effets moyens des facteurs.

- U_1 : concentration du colorant
- U_2 : concentration des coagulants ($FeCl_3$ ou $Al_2(SO_4)_3$) ajouté
- U_3 : vitesse d'agitation
- U_4 : pH de la solution

IV.4.2. Domaine expérimental choisi

Le domaine expérimental est constitué de l'ensemble des combinaisons de facteurs qu'il est possible de réaliser (Goupy, 1999). Dans notre cas, nous étudions quatre facteurs pourvus de deux niveaux en utilisant le logiciel JMC. Le tableau 6 résume les différents niveaux des facteurs.

Tableau (6) : Domaine expérimental pour le bleu de palanil

Variables Codées(X_i)	**Facteurs (U_i)**	**Unité**	**Domaine expérimental**	
			Niveau Inferieur	Niveau Supérieur
X_1	$U_{1\ ;\ c\text{-}colorant}$	mg /l	**30**	**70**
X_2	$U_{2\ ;\ c\text{-}coagulant}$	mg/l	**3**	**7**
X_3	U_3	tr/min	**30**	**90**
X_4	U_4		**4**	**10**

Pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées dans un plan factoriel 2k (avec interaction pour quatre variables), nous utilisons le modèle mathématique suivant :

$$Y = a_0 - a_1X_1 - a_2X_2 - a_3X_3 - a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 - a_{14}X_1X_4 - a_{24}X_2X_4 - a_{34}X_3X_4 + a_{11}X_1X_1 + a_{22}X_2X_2 + a_{33}X_3X_3 + a_{44}X_4X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4$$

Avec:

Y1 : réponse expérimentale ($FeCl_3$) ;

Y2 : réponse expérimentale ($Al_2(SO_4)_3$;

Xi : variables codées (-1 ou +1) ;

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

aij : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y.

La réponse étudiée dans notre travail est le taux d'élimination (R%) de la réaction coagulation- floculation du colorant par les coagulants $FeCl_3$ et $Al_2(SO_4)_3$.

En présence de quatre facteurs, le nombre d'essais à réaliser est égale à 27 l'application d'un modèle avec interaction dont 16 paramètres à déterminer. Donc nous sommes en présence d'un plan saturé, ce qui nécessite la réalisation des essais supplémentaires au centre du domaine, qui va nous permettre de faire les analyses statistiques. La matrice d'expériences et le plan d'expérience sont représentés dans les tableaux 7 et 8

Tableau 7 : matrice d'expériences et plan d'expérience ($FeCl_3$)

Expérience	Matrice d'expérience				Plan d'expérience				Y_1
N°	X_1	X_2	X_3	X_4	U_1	U_2	U_3	U_4	
1	0	-1	-1	0	50	3	30	7	64
2	1	1	0	0	70	7	90	10	56
3	0	-1	0	-1	50	3	60	4	65
4	0	1	-1	0	50	7	30	7	45
5	0	0	0	0	50	5	60	7	70
6	0	1	1	0	50	7	90	7	30,2
7	1	0	-1	0	70	5	30	7	36
8	0	0	1	-1	50	5	90	4	78
9	0	1	0	-1	50	7	60	4	85
10	0	0	1	1	50	5	90	10	65
11	0	0	0	0	50	5	60	7	63
12	0	1	0	1	50	7	60	10	62
13	1	0	0	-1	70	5	60	4	74
14	-1	0	0	1	30	5	60	10	85,2
15	-1	0	0	-1	30	5	60	4	74
16	1	0	0	1	70	5	60	10	69
17	0	0	-1	-1	50	5	30	4	65
18	-1	-1	0	0	30	3	60	7	66
19	-1	0	1	0	30	5	90	7	47
20	-1	1	0	0	30	7	60	7	85
21	1	-1	0	0	70	3	60	7	74
22	0	-1	0	1	50	3	60	10	72
23	0	-1	1	0	50	3	90	7	71
24	1	0	1	0	70	5	90	7	76
25	0	0	0	0	50	5	60	7	78
26	0	0	-1	1	50	5	30	10	75
27	- 1	0	-1	0	30	5	30	7	77

Tableau 8: matrice d'expériences et plan d'expérience ($Al_2(SO_4)_3$

Expérience	Matrice d'expérience				Plan d'expérience				Y_2
N°	X_1	X_2	X_3	X_4	U_1	U_2	U_3	U_4	
1	0	-1	-1	0	50	3	30	7	8
2	1	1	0	0	70	7	90	10	55
3	0	-1	0	-1	50	3	60	4	45
4	0	1	-1	0	50	7	30	7	88
5	0	0	0	0	50	5	60	7	84
6	0	1	1	0	50	7	90	7	75
7	1	0	-1	0	70	5	30	7	85
8	0	0	1	-1	50	5	90	4	69
9	0	1	0	-1	50	7	60	4	69
10	0	0	1	1	50	5	90	10	78
11	0	0	0	0	50	5	60	7	74
12	0	1	0	1	50	7	60	10	74
13	1	0	0	-1	70	5	60	4	78
14	-1	0	0	1	30	5	60	10	96
15	-1	0	0	-1	30	5	60	4	85
16	1	0	0	1	70	5	60	10	68
17	0	0	-1	-1	50	5	30	4	70
18	-1	-1	0	0	30	3	60	7	69
19	-1	0	1	0	30	5	90	7	84
20	-1	1	0	0	30	7	60	7	75
21	1	-1	0	0	70	3	60	7	85
22	0	-1	0	1	50	3	60	10	69
23	0	-1	1	0	50	3	90	7	69
24	1	0	1	0	70	5	90	7	78
25	0	0	0	0	50	5	60	7	74
26	0	0	-1	1	50	5	30	10	74
27	- 1	0	-1	0	30	5	30	7	78

IV .4.3. Modèle avec interaction

IV.4.3.1. Analyse globale des résultats d'essais

Les résultats d'essais sont représentés dans les tableaux 7 et 8 l'analyse de ces résultats vont nous permettre de calculer les coefficients des modèles recherchés et surtout d'identifier les facteurs ne présentant pas d'influence significative sur la réponse mesurée et qui, par conséquent, pourront être supprimés de notre étude.

IV.4.3.2. Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique consiste essentiellement à identifier les *p* coefficients des modèles à partir des résultats des *N* expériences réalisées. L'analyse de ces résultats va nous permettre d'identifier les facteurs, ne présentant pas d'influence significative sur les réponses mesurées. La méthode des moindres carrés permet d'obtenir les coefficients des modèles fournis dans les tableaux 9 et 10. Les effets individuels, quadratiques et interactions des différents facteurs ont été estimés (Tableau (9), (10)). Un coefficient avec un signe (+) signifie que le facteur a un effet synergétique. Par contre, un signe (-) met en évidence un effet antagoniste du facteur.

Tableau 9 : coefficient des modèles du taux d'abattement ($FeCl_3$)

Coefficient	Valeur	Ecart-type	Statistique t	Prob>t
Constante	63	4 ,138941	15,22	<,0001
$\mathbf{X_1}$	8,4	2,069471	4,06	0,0016
$\mathbf{X_2}$	-3,566667	2 ,069471	-1,72	0,1104
$\mathbf{X_3}$	-2,95	2,069471	-1,43	0,1795
$\mathbf{X_4}$	-4,55	2,069471	-2,20	0,0483
$\mathbf{X_1*X_2}$	11,5	3,584428	3,21	0,0075
$\mathbf{X_1*X_3}$	12	3,584428	3,35	0,0058
$\mathbf{X_2*X_3}$	2,15	3,584428	0,60	0,5598
$\mathbf{X_1*X_4}$	12 ,7	3,584428	3,54	0,0040
$\mathbf{X_2*X_4}$	-15,55	3,584428	-4,34	0,0010
$\mathbf{X_3*X_4}$	3	3,584428	0,84	0,4190
$\mathbf{X_1*X_1}$	-0,133333	3,104206	-0,04	0,9664
$\mathbf{X_2*X_2}$	3,1666667	3,104206	1,02	0,3278
$\mathbf{X3*X_3}$	5,1416667	3,104206	1,66	0,1235
$\mathbf{X_4*X_4}$	-0,108333	3,104206	-0,03	0,9727

Tableau 10 : coefficient des modèles du taux d'abattement ($Al_2(SO_4)_3$)

Coefficient	Valeur	Ecart-type	Statistique t	Prob>t
Constante	70,555556	0,6348	111,15	<,0001
X_1	-0,4375	0,673307	-0,65	0,5825
X_2	-4,0625	0,673307	-6,03	0,0264
X_3	-7,3125	0,673307	-10,86	0,0084
X_4	-10,6875	0,673307	-15,87	0,0039
X_1*X_2	4,8125	0,673307	7,15	0,0190
X_1*X_3	3,0625	0,673307	4,55	0,0451
X_2*X_3	-5,0625	0,673307	-7,52	0,0172
X_1*X_4	0,1875	0,673307	0,28	0,8068
X_2*X_4	-1,6875	0,673307	-2,51	0,1291
X_3*X_4	-7,9375	0,673307	-11,79	0,0071
X_1*X_2*X3	8,5625	0,673307	12,72	0,0061
$X_1*X_2*X_4$	3,4375	0,673307	5,11	0,0363
$X_1*X_3*X_4$	2,6875	0,673307	3,99	0,0574
$X_2*X_3*X_4$	-2,1875	0,673307	-3,25	0,0831
$X_1*X_2*X_3*X_4$	1,1875	0,673307	1,76	0,2198

IV.4.3.3. Analyse statistique du modèle

L'analyse statistique des résultats comprend, les coefficients du modèle, les valeurs de l'erreur standard, la t-value et celle de la p-value de (Prob > |t|) de chaque facteur et interaction.

- **Test de student :**

Pour effectuer l'évaluation statistique de la significativité des coefficients, on utilise le teste de student. Si ti> Tc, alors le coefficient est significatif si non il est rejeté du modèle.

Rappelons qu'un facteur est significatif à 5% lorsque sa valeur de student observée expérimentalement (t_{obs}) est supérieure ou égale à la valeur de student (t_c), à un niveau de confiance égale à 95%.

Pour un niveau de signification α égale à 5% :

Cas du $FeCl_3$: $t_{critique} = t(\alpha/2, N-p)$ → $t_{critique} = 2,64$

Cas du $Al_2(SO_4)_3$: $t_{critique} = t(\alpha/2, N-p)$ → $t_{critique} = 3.68$

N : nombre des essais réalisés.

P : nombre de coefficients du modèle

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau 11 ($FeCl_3$) :

Tableau 11 : L'analyse des coefficients du modèle ($FeCl_3$)

Coefficient	Statistique t	t_{crit} =2,64
Constante	15,22	Significatif
X_1	4,06	Significatif
X_2	-1,72	Non significatif
X_3	-1,43	Non significatif
X_4	-2,20	Significatif
X_1*X_2	3,21	Significatif
X_1*X_3	3,35	Significatif
X_2*X_3	0,60	Non significatif
X_1*X_4	3,54	Significatif
X_2*X_4	-4,34	Significatif
X_3*X_4	0,84	Non significatif
X_1*X_1	-0,04	Non significatif
X_2*X_2	1,02	Non significatif
$X3*X_3$	1,66	Non significatif
X_4*X_4	-0,03	Non significatif

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau (12), ($Al_2(SO_4)_3$

Tableau 12 : L'analyse des coefficients du modèle ($Al_2(SO_4)_3$

Coefficient	**Statistique t**	**t_{crit} =3,68**
Constante	111.15	**Significatif**
X_1	-0,65	**Non significatif**
X_2	-6,03	**Significatif**
X_3	-10,86	**Significatif**
X_4	-15,87	**Significatif**
X_1*X_2	7,15	**Significatif**
X_1*X_3	4,55	**Significatif**
X_2*X_3	-7,52	**Significatif**
X_1*X_4	0,28	**Non significatif**
X_2*X_4	-2,51	**Non significatif**
X_3*X_4	-11,79	**Significatif**
X_1*X_2*X3	12,72	**Significatif**
X_1*X_2*X_4	5,11	**Non significatif**
X_1*X_3*X_4	3,99	**Significatif**
X_2*X_3*X_4	-3,25	**Non significatif**
X_1*X_2*X_3*X_4	1,76	**Non significatif**

IV.4.3.4. Analyse de la variance

L'analyse de la variance est un moyen de validation du modèle mathématique par l'utilisation du critère de Ficher qui consiste principalement à comparer deux dispersions résiduelle et expérimentale. Le but de cette analyse est d'identifier les facteurs et interactions ayant une influence statistiquement significative sur les réponses observées afin d'éliminer les autres tableaux 13, 14.

Tableau 13 : L'analyse de Régression ($FeCl_3$).

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}	F_{crit}
Liaison	4329,2841	14	309,235	61 ,47	2,64
Résidus	616,7100	12	51,393		
Total	4945,9941	26			

Tableau 14 : D'analyse de Régression $Al_2(SO_4)_3$.

Source	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F_{obs}	F_{crit}
Liaison	6511,93	15	434,12	59,85	3,68
Résidus	14,50	2	7,253		
Total	6526,44	17			

$F_{critique}$ lu sur la table de fisher-snedecor avec (p-1) et (n-p) degrés de liberté et un seuil de confiance =95% est de : 4.1pour le chlorure de fer et 3.68 pour le sulfate d'aluminium.

Nous remarquons que F_{obs}>> F théorique, nous acceptons l'hypothèse H «le carré moyen du à la régression est significativement plus grand que le carré moyen du aux résidus » La régression est globalement significative (Tinsson, 2010).

Nous constatons que la valeur de la probabilité Fc est très inférieure à1%, nous pouvons donc dire que le modèle permet de décrire correctement la variation des résultats d'essais pour la réponse. La régression est donc significative à un niveau de confiance d'environ 99.99%.
Les différences observées sur les variables influentes aux différents points de fonctionnement laissent présumer la présence d'interactions entre les paramètres.

D'après les résultats obtenus par logiciel JMP (Goupy, 1996), l'équation du modèle faisant intervenir le poids des facteurs et des interactions influentes s'écrit donc :

$$Y_1 = 47,4 - 4,08X_1 - 3,78X_2 - 1,43X_3 - 9,85X_4 + 5,24X_1X_2 + 4,24X_1X_3 + 2,24X_2X_3 - 10,25X_1X_4 - 4,5X_2X_4 - 2,2X_3X_4 + 10,54X_1X_1 + 12,91X_2X_2 + 13,81X_3X_3 + 6,69X_4X_4$$

$$Y_2 = 70 - 0,43X_1 - 4,06X_2 - 7,31X_3 - 10,68X_4 + 4,81X_1X_2 + 3,06X_1X_3 - 5,06X_2X_3 + 0,18X_1X_4 - 1,68X_2X_4 - 7,93X_3X_4 + 8,56X_1X_2X_3 + 3,43X_1X_2X_4 + 2,68X_1X_3X_4 - 2,18X_2X_3X_4 + 1,18X_1X_2X_3X_4$$

Tableau 15 : Grandeurs caractéristiques (a) $FeCl_3$, (b) $Al_2(SO_4)_3$

R^2	0,975311
R^2a	0,929841
Q^2	7,168856
PRESS	66,58519
Press normé	27

(a)

R^2	0,99
R^2a	0,98
Q^2	2,69
PRESS	70,55
Press normé	18

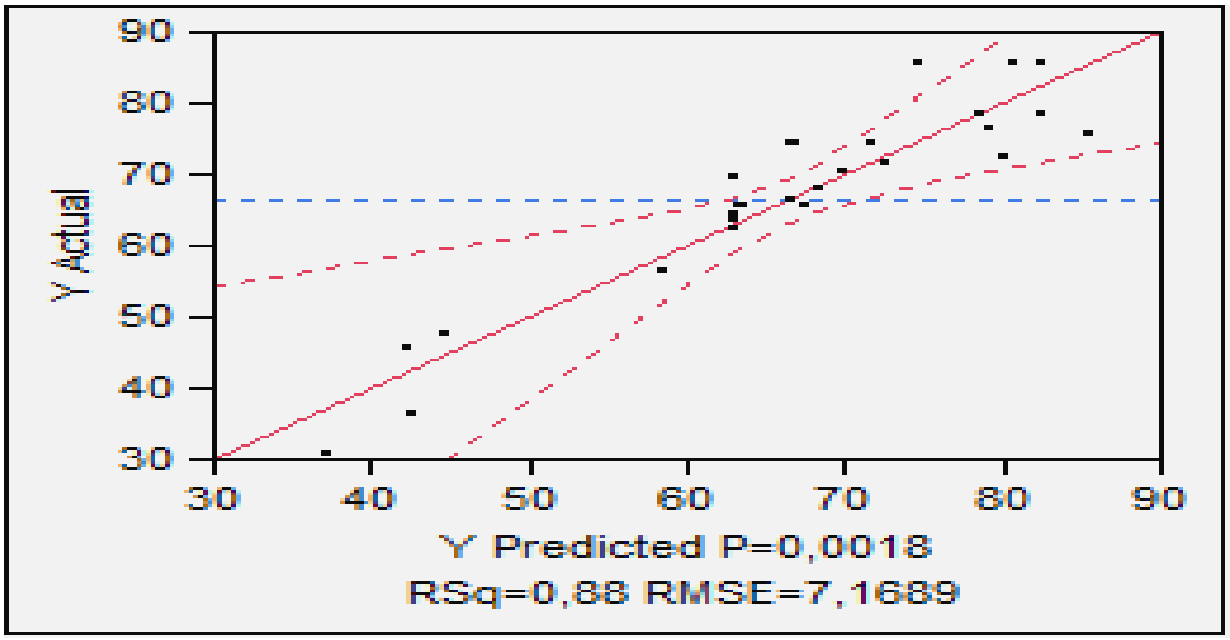
(b)

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que $R^2_{ajusté}$ étant égal à (0.97, 0.99) (0.92, 0.98) respectivement pour les deux coagulants, la valeur de R^2 et $R^2_{ajusté}$ sont très proches de 1, nous pouvons déduire que le modèle mathématique est donc satisfaisant et peut être accepté.

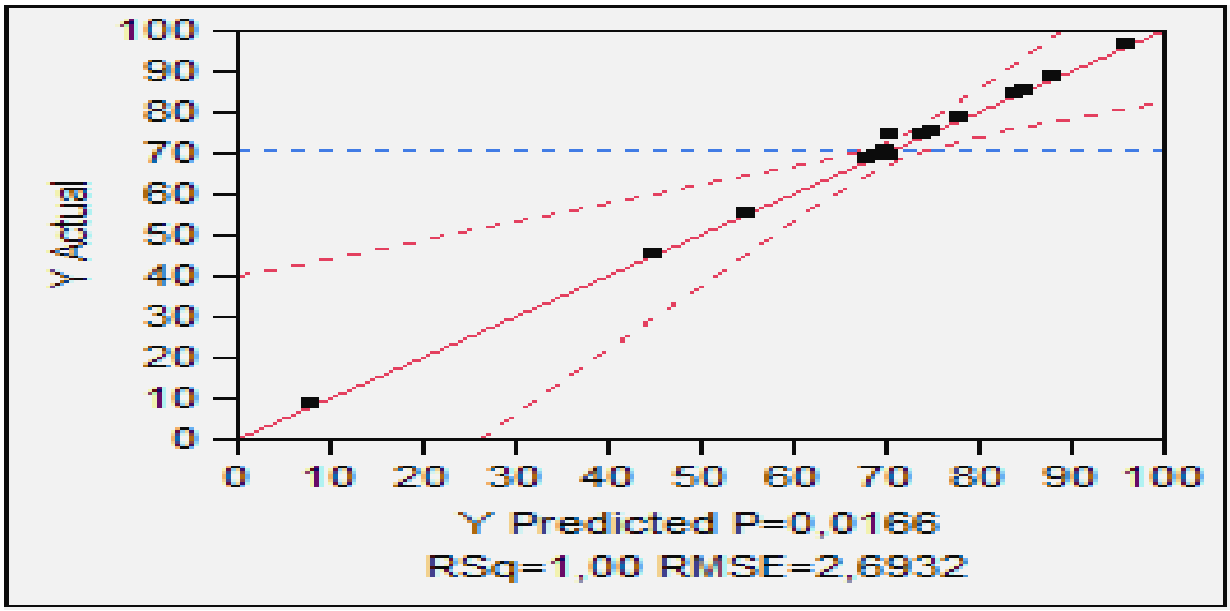
IV.5. Graphe d'adéquation du modèle

Il est possible d'observer la qualité descriptive grâce à un graphique d'adéquation du modèle comme le montre la figure 28.

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.



a



b

Figure 26 : Graphe d'adéquation du modèle de la constante cinétique avec interaction a $FeCl_3$, b $Al_2(SO_4)_3$).

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

IV.5.1. Le cercle de corrélations

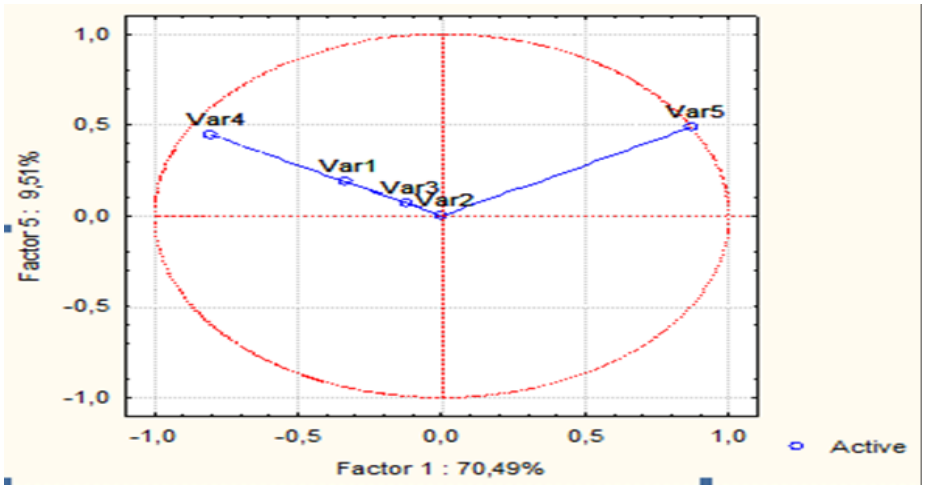
Le cercle des corrélations qui représente les corrélations entre les variables initiales (X_1, X_2, X_3,X_4) est la représentation la plus utilisée figure 27 et 28. Il indique l'organisation

des variables dans l'espace des composantes principales choisi et permet de répondre à la question suivante : Comment les variables sont-elles structurées ? Nous rappelons que les coordonnées des variables représentent aussi les corrélations entre les variables et les axes.

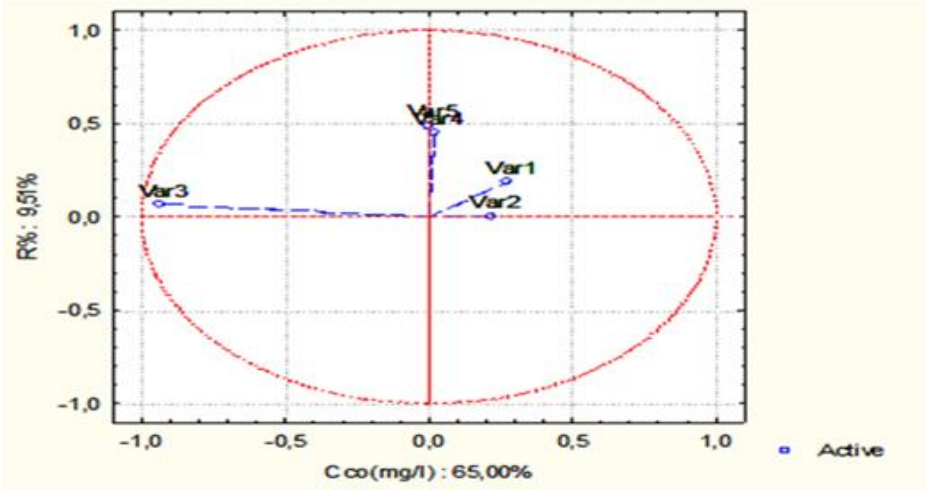
Avant d'analyser le cercle des corrélations, il est important de vérifier si les variables sont bien représentées sur le graphique. La qualité de représentation d'une variable sur un axe se mesure en élevant au carrée le coefficient de corrélation entre l'axe et la variable. Pour obtenir la part d'information d'une variable expliquée par K axes, on fait la somme des carrés des coefficients de corrélation des K axes. Par exemple, les axes Z_1 et Z_2 expliquent 77% des variations de la variable X_1.

Il est souvent convenu de dire que :

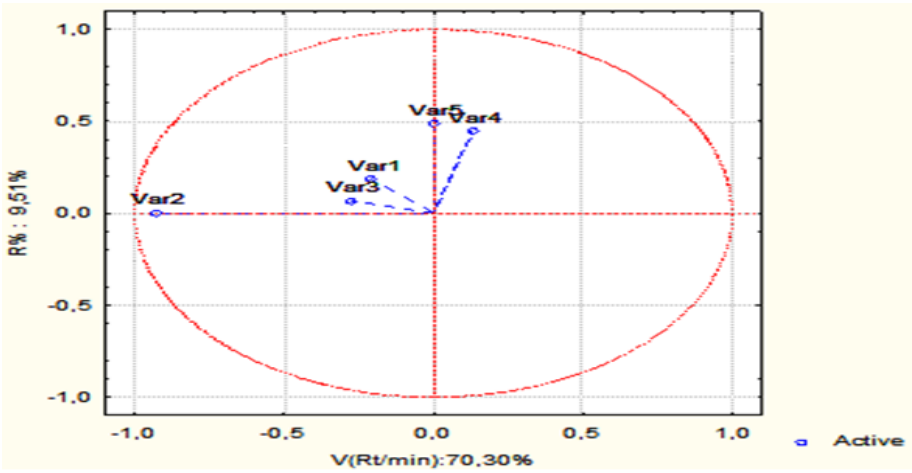
- Si la part d'information est supérieure 70% : La variable est très bien représentée ;
- Si la part d'information est inférieure à 70% : les variables peuvent être, moyennement bien représentées par exemple 60% ou médiocrement représentées par exemple 60%. Dans ce dernier cas, on ne pourra rien conclure sur les relations entre cette variable et les autres variables. Il sera donc nécessaire de visualiser cette variable dans un autre plan ou elle sera mieux représentée.
- Afin de voir directement, sur le cercle des corrélations si les variables sont bien ou médiocrement représentées, nous traçons un cercle de rayon 0.7. Ainsi, nous n'analyserons que les variables se situant à l'extérieur de ce cercle.



a

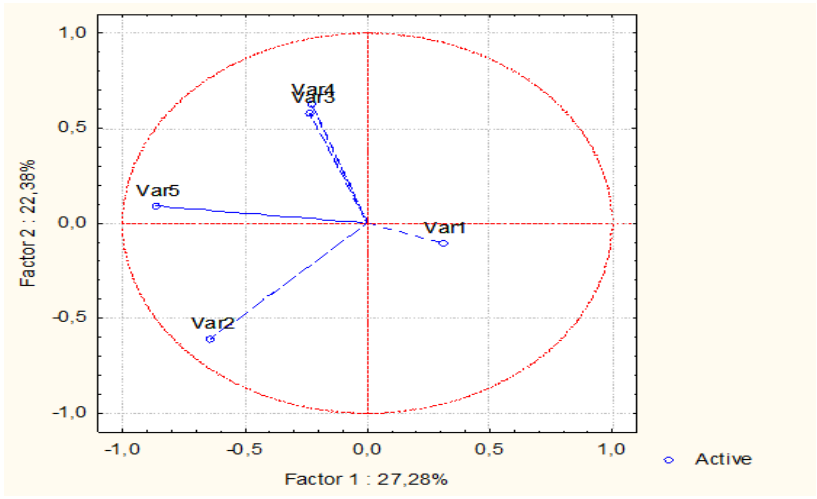


b

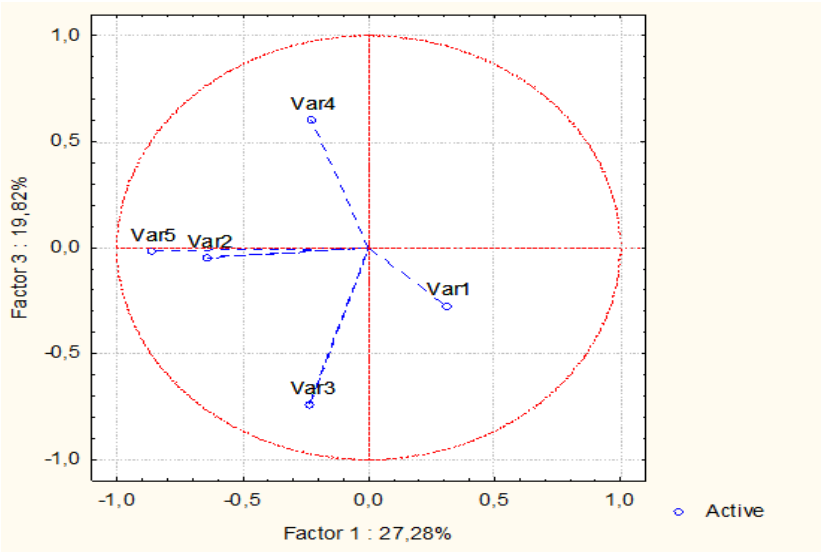


c

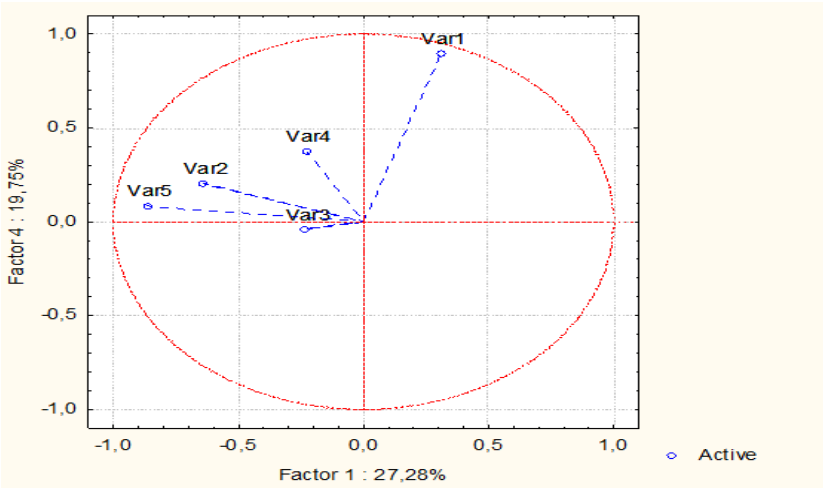
Figure 27 : projection factorielle des variables sur les plans a (X1 x X2), b (X1 x X3), c (X1 x X3), chlorure de fer.



A



B



C

Figure 28 : projection factorielle des variables sur les plans A (X1 x X2), B (X1 x X3), C (X1 x X3), sulfate d'aluminium.

Dans notre exemple cercle de corrélation de concentration de coagulant, les variables les plus liées à l'axe1 (Z_1) sont X_1 et X_3. Les vecteurs correspondant à ces deux variables auront la même direction mais seront de sens opposé car les coefficients de corrélation n'ont pas le même signe. Cela signifie que lorsque l'une augmente, l'autre diminue. Les variables X5 et X2 sont les plus liées à l'axe 2 (Z_2), leur sens de variation s'oppose également. En règle générale, la relation existant entre les différentes variables est définie par la valeur de l'angle :

X_1 et X_2 sont positivement corrélées ;

X_1 et X_3 sont inversement corrélées ;

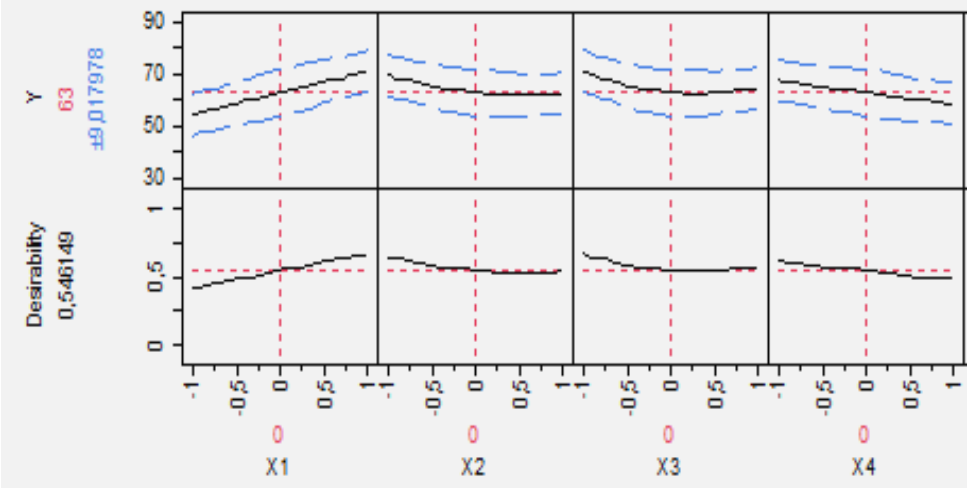
X_4 est inversement corrélée à X_3 et X_2 ;

X_3 et X_2 sont indépendantes3

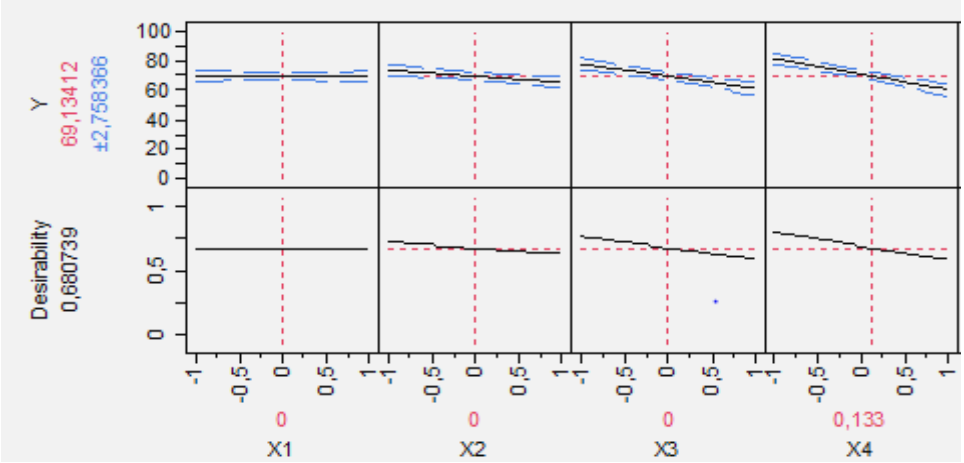
- Lorsque la valeur absolue de l'angle entre les facteurs entre 0° et 90 ° : les variables sont corrélées dans le même sens. Par exemple, quand la valeur de X1 augmente, la valeur de X_4 augmente, la valeur de X_2 augmente aussi.
- Lorsque la valeur absolue de l'angle entre les facteurs entre 90° et 180 ° : les variables sont inversement corrélées. Quand X_1 augmente, X_3 diminue. De la même manière quand X_2 augmente X_3 diminue.
- Lorsque l'angle proche de 90° : les variables sont indépendantes, c'est-à-dire non corrélées par exemple, par exemple, X_1 et X_2 varient de manière indépendante, il existe aucune relation entre ces deux variables.

IV.5.2. Tracé des graphes des effets

L'effet des factures est représenté graphiquement sur la figure 29. 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 grand plus le poids du facteur est important.



a



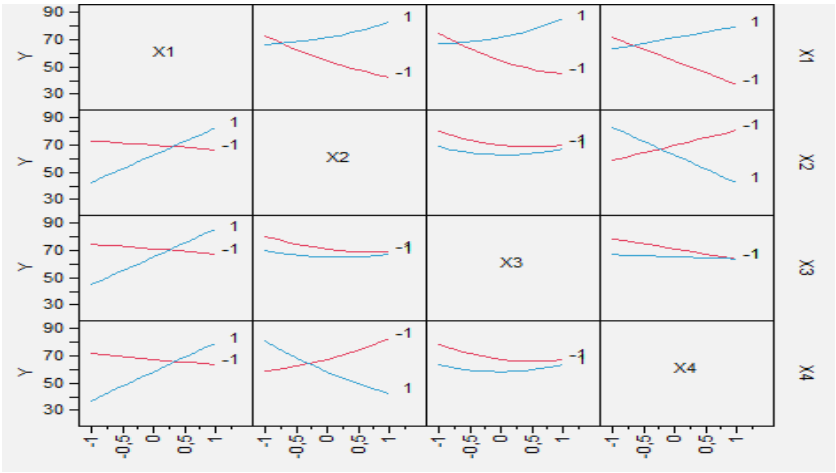
b

Figure 29 : Effet des facteurs a $FeCl_3$ cas de b cas de $Al_2(SO_4)_3$).

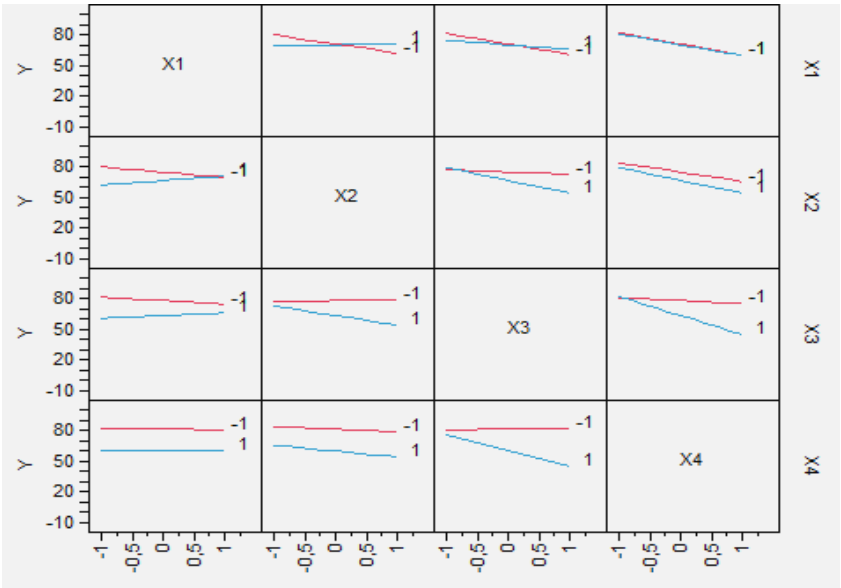
- La concentration du coagulant a une pente plus importante donc une influence plus importante sur la réponse, figure 31 a

IV.5.3. 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 lorsque nous changeons le niveau d'un facteur, nous modifierons 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 29.



a



b

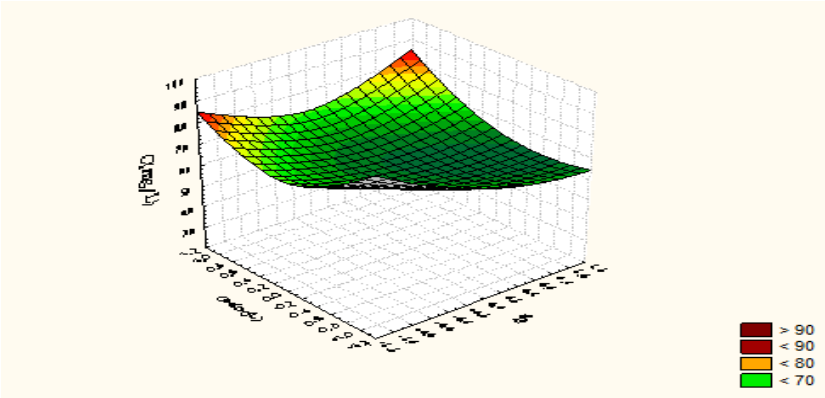
Figure 30 : Tracé de l'interaction moyenne ; a cas de $FeCl_3$, b cas de $Al_2(SO_4)_3$).

D'après les graphes nous constatons une forte interaction entre tous les paramètres figure 30 (a).

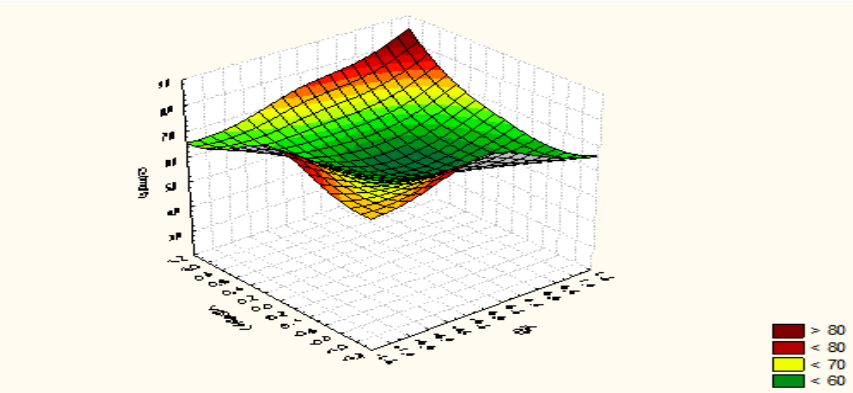
IV.5.4. Représentation graphique des surfaces de réponse

Les résultats du plan expérimental étudié pour l'élimination du colorant bleu palanil par le processus de coagulation floculation ont permis d'obtenir les surfaces de réponse et les contours illustrés par les graphes (a), (b), (c) de la figure (31) pour le chlorure de fer et les graphes (A), (B), (C) de la figure (32) pour le sulfate d'aluminium. 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

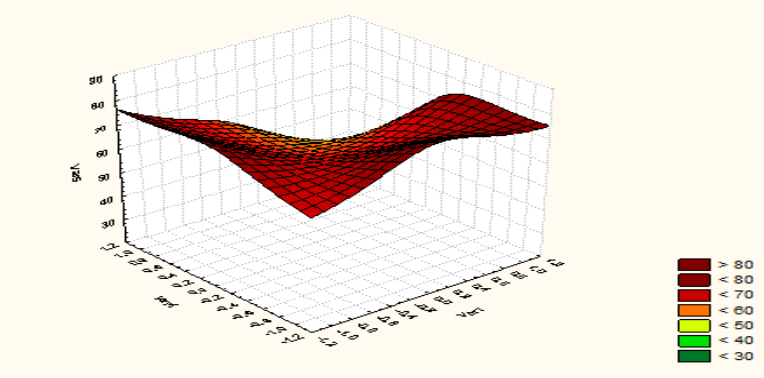
possible de suivre l'évolution des deux autres variables et leur influence sur le pourcentage de décoloration des eaux.



a

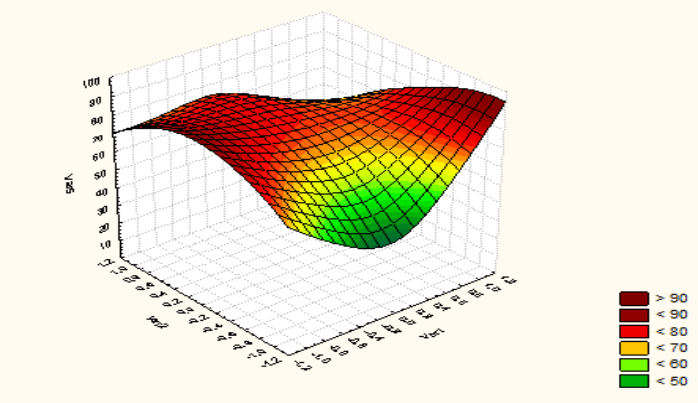


b

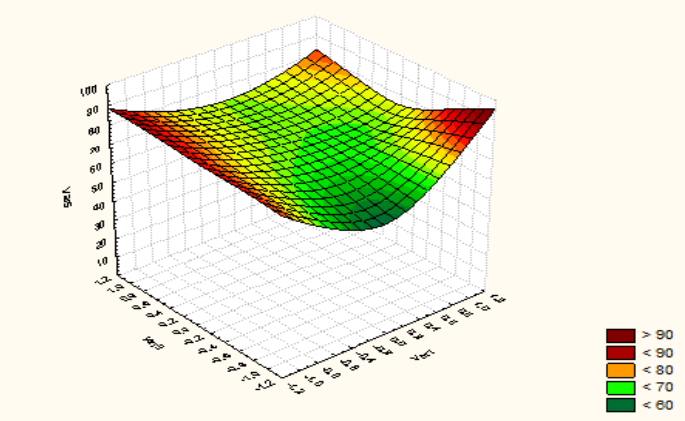


c

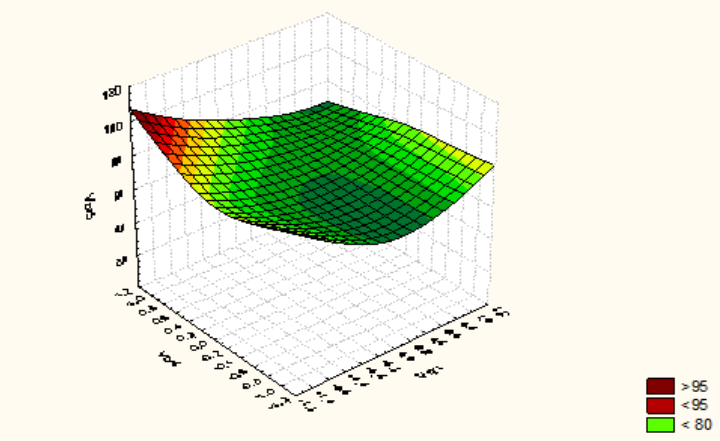
Figure 31 : Présentation des surfaces de réponse dans un espace a trois dimensions ; a en fonction de la concentration en colorant X_1 et concentration du coagulant X_2. b en fonction de la concentration en colorant X1 et la vitesse d'agitation X_3. c en fonction de la concentration de colorant X_1 et le pH de la solution X4



A



B



C

Figure 32 : Présentation des surfaces de réponse dans un espace a trois dimensions ; A en fonction de la concentration en colorant X_1 et concentration du coagulant X_2. B en fonction de la concentration en colorant X_1 et la vitesse d'agitation X_3. C en fonction de la concentration du colorant X_1 et le pH de la solution X_4

D'après les graphes, nous constatons que la surface de réponse pour la minéralisation du colorant augment avec l'augmentation de sa concentration, la diminution du pH favorise aussi le taux d'abattement. Plus le potentiel en Hydrogène est acide, plus la minéralisation est meilleure. La surface de réponse possède une concavité dirigé vers le bas c'est à dire il possède un minimum.

Nos résultats ne sont pas conformes à ceux trouvés par Medani et Oukil (2017), qui montrent que l'élimination du colorants jaune terazil est importante en milieu basique.

Conclusion

L'objectif de cette étude est l'élimination d'un colorant synthétique « Bleu de palanil » présent dans les effluents d'industrie du textile. Par l'utilisation d'une méthode électrochimique qui est la coagulation-floculation en utilisant le chlorure ferrique et sulfate d'aluminium comme agents coagulants, cette technique est basée sur la neutralisation des charges négatives des matières en suspension.

Le processus de coagulation-floculation a fait apparaître divers mécanismes, souvent complexes et dépendant fortement du pH de l'eau à traiter.

Certains ont porté leur choix sur l'amélioration des performances des réactifs coagulants et adjuvants de floculation (coagulants préhydroxylés minéraux, polymères organiques,...). Mais la plupart des travaux s'accordent à conclure que l'optimisation et l'ajustement de paramètres physico-chimiques de l'eau ou du dosage du coagulant peuvent conduire à une floculation et une élimination efficaces des matières organiques. Cependant, des interrogations subsistent quant à l'influence du principe même de Coagulation floculation sur l'élimination des colorants. Les résultats obtenus dans cette recherche permettent de tirer les conclusions suivantes.Des taux d'élimination relativement élevés à savoir, plus de 80% dans le cas du sulfate d'aluminium, 70% pour le chlorure de fer ,Pour toutes les teneurs en colorants testées, il existe toujours une dose optimale de sulfate d'aluminium à partir de laquelle l'élimination se stabilise ,Les rendements sont élevés et peuvent dépasser 80% pour les fortes concentrations en colorants et faible concentration en coagulant ,Le suivi du pH des solutions floculées a montré une diminution progressive au fur et à mesure de l'accroissement de la dose de coagulant introduite (pH variant globalement de 6,0 à 4,0) ; ce qui était prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium ,Les vitesses optimales varient entre 50 tr/min et 60tr/min et l'augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de 60 tr/min n'est pas favorable pour la floculation-coagulation car il ya possibilité de la reproduction du phénomène inverse.

Les flocs formés ont été caractérisées par différentes techniques telles que : l'Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La caractérisation des flocs formés par l'infra-rouge à transformée de Fourrier a montré que tous les pics caractéristiques des différentes fonctions relatives aux colorants et coagulant sont présents dans les spectres FTIR.

L'analyse des flocs par microscopie électronique à balayage a révélé que tous les flocs formés sont homogènes.

Nous avons ensuite utilisé la méthodologie des plans d'expériences comme outil d'optimisation. Elle consiste dans un premier temps à réaliser une recherche des paramètres influents par l'utilisation des plans factoriels.

Nous nous sommes ensuite intéressés à trouver une méthodologie qui permet de faire une analyse globale qui servira pour la pratique par utilisation des plans d'expérience pour surface de réponse.

A travers ces deux études présentées, les quatre facteurs on été identifiés comme ayant une influence statistiquement significative sur le taux d'abattement.

Ces modèles, possédant des indicateurs de qualité descriptive et prédictive supérieur à 98%, ont été validés et traduisent donc correctement l'abattement définie par le domaine expérimental.

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

La matrice utilisée (plan pour surface de réponse) se compose de 27 expériences. Les analyses mathématiques puis statistiques des 27 valeurs mesurées pour chacune des réponses ont permis de calculer dans un premier temps les 16 coefficients des modèles et dans un deuxième temps d'affiner ces modèles en maximisant leurs qualités descriptive et surtout prédictive.

Au final, les modèles de taux d'abattement se composent plus que de 16 éléments et vous sont présentés par l'équation :

$$Y_1 = 47{,}4 - 4{,}08X_1 - 3{,}78X_2 - 1{,}43X_3 - 9{,}85X_4 + 5{,}24X_1X_2 + 4{,}24X_1X_3 + 2{,}24X_2X_3 - 10{,}25X_1X_4 - 4{,}5X_2X_4 - 2{,}2X_3X_4 + 10{,}54X_1X_1 + 12{,}91X_2X_2 + 13{,}81X_3X_3 + 6{,}69X_4X_4$$

$$Y_2 = 70 - 0{,}43X_1 - 4{,}06X_2 - 7{,}31X_3 - 10{,}68X_4 + 4{,}81X_1X_2 + 3{,}06X_1X_3 - 5{,}06X_2X_3 + 0{,}18X_1X_4 - 1{,}68X_2X_4 - 7{,}93X_3X_4 + 8{,}56X_1X_2X_3 + 3{,}43X_1X_2X_4 + 2{,}68X_1X_3X_4 - 2{,}18X_2X_3X_4 + 1{,}18X_1X_2X_3X_4$$

Ces modèles, possédant des indicateurs de qualité descriptive et prédictive supérieur à 98%, ont été validés et traduisent donc correctement le taux d'abattement du colorant dans le

domaine expérimental. La valeur de la réponse qui correspond au point optimal est égale à 80%.

Pour compléter le présent travail nous recommandons :

- De compléter le procédé coagulation-floculation avec le procédés biologiques et de construire un réacteur phototype pour le procédé ;
- D'essayer d'identifier et suivre les intermédiaires aromatiques formés suite à la dégradation.

Références bibliographiques

Abouzaid, A. (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali. Maroc. 62p.

Achour, S et Guesbaya, N. (2005). Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composes organiques phenoliques et de substances humiques. *Larhyss Journal.* 4 : 153-168.

Aliouech, S. (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire magister. Université Mentouri, Constantine. 110p.

Baghriche, O. (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Thèse de Magister, Université mentouri constantine. Constantine. p24-35.

Belaid, D et Kasmi, S. (2017). Préparation des matériaux biosorbants, caroube cultivée et sauvage. Application dans le traitement d'une solution aqueuse d'un colorant textile BC. Mémoire Master. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Tizi Ouzou. 52p.

Benaissa, A. (2012). Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire Master. Abou Bakr Balkaid. Tlemcen. 65p.

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 Boumedienne. Alger.

Bliefert, C et Perraud, R. (2004). Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck. Bruxelles. 10p.

Bouafia, S. (2010). Dégradation des colorants textiles par procèdes d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST. Paris. p75-101.

Boucher, J-M. (2014). Un textile écolo qui a la fibre verte, c'est quoi au juste ? . Consulté le 4 juin 2015 ; Disponible http://www.consoglobe.com/textile-ecolo-fibre-verte-cg.

Boucherit, N. (2016). Traitenent des colorants textiles par procedés de couplage: Fenton-enzyme. Thèse de Doctorat. Universite Mouloud Mammeri. Tizi Ouzou. 195p.

Bournane, N. (2015). Elimination de colorant textile (BS) par adsorption en mode batch sur les écorces de grenade. Mémoire Master. UMMTO. Tizi Ouzou. 60p.

Carrasco-Marin, F., Mueden, A., Centeno, T.A., Stoeckli, F., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Guha, A.K.. (2007). Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. p146–152.

Cartwright, R.A. (1983). Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, Environ. Health Persp. p 4913-4919.

Chebli, D. (2012). Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse Doctorat. Université Ferhat Abbas. Sétif. 188p.

Chenna, M. (2016). Elimination des molécules récalcitrantes par procédés d'oxydation avancés & procédé électrochimique. Thèse de Doctorat. UMMTO. Tizi-Ouzou. 267p.

Chow, W.M. (1992). Behaviour of aluminium and its ecological significance
in natural waters. Water Supply. 10(4): 1-10.

Da, M.L.C. (2015). Degradation de colorants d'effluents d'industries textiles par procédé fenton en utilisant la laterite : cas du colorant synthétique bleu de méthylène. Mémoire Master. Institut International d'Ingénierie. Burkina Faso. 64p.

Desoille, H., Scherrer, J., Truhauter, R. **(1987)**. Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, p838-845.

Ecotintes. (2007). Pourquoi colorants naturels?. Consulté le 14 avril 2015 ; Disponible sur http://www.ecotintes.com/fr/book/export/html/58.

Edwald, J.K., et Tobiason, J.E. (1999). Coagulation: USA requirents and a broaden view,In:Removal of humic subsitances from water, conference proceeding Throndheim.

Elias, A. (2006). Etude du processus de coagulation-floculation du systèmemontmorillonite-chitosane dans l'élimination des métaux de transition. Mémoire Master. Université du Québec, Montréal. 182p.

Fassi, S. (2014). Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse Doctorat. Université Constantine 1.Constantine. 181p.

Fghire, R., Elbouhali, H., Esshaimi, M., et Khouhaddou, A. (2006). Introduction sur l'industrie des colorants synthétiques.

Goupy, J. (1999). Plan d'expériences pour surface de réponse. Dunod.

Goupy, J. (1996). La méthode des plans d'expériences – Optimisation du choix des essais & de l'interprétation des résultats. Dunod .

Gourari, B. (2014). Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Mémoire Magister. Université Constantine 1. 118p.

Greene, J.C et Baughman, G.L. (1996). Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga Selenastrum capricornutum, Text. *Chem. Color*. 28: 23-30.

Griffiths, J. (1984). Society of Chemistry Industry, Oxford, 1-30.

Guiza, S., et Bagane, M. (2012). Processus de transport de matière interne au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle. *Revue de génie industriel*. 7: 3-11.

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. Université de Marne la Vallée. 208p.

Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., Zou, L. **(2008)**. Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, Bioresour. *Technol*. 99 :2938–2946.

Harrlekas, F. (2008). Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse Doctorat. Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. 178p.

Hassen, T. (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse Doctorat. Université de Monastir. 159p.

Hemsas, S., Lounici, H., Belbeki, Z., Benrachedi, K. (2014). Removal of dispersed dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones, *J. Agric. Sci. Technol*. 4: 414–421.

INERIS. **(2010).** 2.7 Teinture . Consulté le 14 avril 2015; Disponible sur http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/interactive/bref_text/breftext/francais/bref/chap_02_07.htm.

Jaggi, N., Giri, M., et Yadav, K. (2010). Absorption and fluorescence spectra of disperse red 19-An azo dye . *Indian Journal of Pure and apllied physics.* 51: 833-836.

Kacha, S., Ouali, M.S. et Elmaleh, S. (1997). Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. *Revue des sciences de l'eau, Rev. Sci. Eau, 2 (1997)* : 233 – 248.

KEBICHE O. (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine, p22-29.

Lamri, N. (2010). Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire Magister. Université Mentouri de Constantine. 122p.

Larbi, F. (2008). Contribution à la décolration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Mémoire Magister. Université Paris-Est et Tunis El Manar. 126p.

Lemlikchi, W. (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation. Thèse de Doctorat. UMMTO. Tizi Ouzou. 177p.

Little, L.W., Chillingworth, M.A. (1974). In Reports on selected dyes and their effect. American Dye Manufacturers Institute.

Maba, B. (2014). Degradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthetique : le bleu de methylene) par procede fenton en utilisant la laterite. Mémoire de Master. Institut International d'Ingénierie. Burkina Faso. 55p.

Madani, M.A. (2014). Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire Master. Université Mohamed Khaider. Biskra. 75p.

Medani, D et Oukil, K. (2017). Modélisation d'élimination du colorant jaune-terazil par procédé coagulation-floculation. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Tizi-Ouzou. 64p.

Mazet, M., Dusart, O., Roger, M., Dussoubs-Marmier, D. (1990). Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science. 3 (2): 129-149.

Meink, F., Stoof, H., Kohschuter, H. **(1977)**.Les eaux résiduaires industrielles , Masson 2ème édition. p14-15.

Milano, J.C. **(1995)**. Environ. Technol. 16:329-341.

Nait Merzoug, N.N. (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire Magister. University de Souk Ahras. 104p.

Norseth, T. (1981). The carcinogenicity of chromium, Environ. *Health prespect.* 15: 255-270.

Pokhel, D et Viraraghavan, T. (2004). Traitement of pulp and paper mill wastewater: a review. *Science of the Total Enviroment*. 333: 37-58.

Rais, A et Rajeev, K. **(2010)**. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solutionusing bael shell carbon. *Applied Surface Science*. 257: 1628–1633.

Robinson, T., Mcmullan G., Marchant, R., et Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. *Technol*. 77: 247–255.

Saidi, F.Z. (2013). Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire Magister. Université Abou Bakr Belkaid. 105p.

Siedlecka, E.M., Wieckowska, A., StepnowskI, P. (2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent, J.Hazardous Materials.

Specht, K et Platzek, T. (1995). Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. *Lebensm.-Rundsch*. 91: 352-359.

Stellman, J. M., Donagi, A., Aladjem, A. et Chzvartz, M. **(2002)**. Encyclopédie de sécurité et santé au travail. Genève: Bureau International du Travail.

Trabelsi, H. (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse de Doctorat. Université de Monastir.159p.

Walsh, G.E., Bahner, L.H., Houninig, W.B. (1980).Env. Pollut. Ser. 21:169-179.

Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., Chainet, E. (2006). Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent, *J. Hazard. Mater.* 131: 73–78.

Zollinger, H. (1991). Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments 2.

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.

Q^2 : indicateur permettant de préciser la qualité prédictive d'un modèle.

R^2 : indicateur permettant de préciser la qualité descriptive d'un modèle sans tenir compte de sa complexité.

R^2 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.

Résumé :

Notre investigation travail 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 : bleu de palanil en utilisant le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique comme agents coagulants 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 le 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 de coagulant, et la concentration des solutions initiales, et la vitesse d'agitation).

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