

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira – Bejaia
Faculté technologie
Département hydraulique



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en hydraulique
Option : HYDRAULIQUE URBAINE

THÈME :
**APPLICATION DE LA PHOTOCATALYSE
COMBINÉE AVEC L'ELECTROFLOTTATION
POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENT DE
L'INDUSTRIE TEXTILE**

Réalisé par:

M^r: BENGANA Nadir

M^r: BOUDAA Takfarinas

Encadré par :

M^r : MERABET.Smail

Co promoteur :

M^r : KADJI. Belaid

Devant le Jury:

M^{me} : BOUNAB.N

M^r: AMIROUCHE.M

Promotion 2013/2014

Résumé

Face aux normes des rejets de plus en plus sévères et aux coûts élevés du traitement des effluents industriels, les procédés classiques atteignent leurs limites dans la dépollution des eaux issues de l'industrie textile. Alors en vue d'améliorer les performances du traitement de ces effluents, le procédé de la combinaison « photocatalyse hétérogène – électroflottation » s'est présenté comme une technique de traitement alternative aux procédés conventionnels.

L'objectif de ce travail est de présenter les résultats d'une étude expérimentale, en appliquant trois voies de décoloration.

- ✚ La photodégradation d'un colorant textile (cas de Bleu d'indanthrène RS) en présence de ZnO comme catalyseur.
- ✚ La dégradation électrochimique de Bleu d'indanthrène RS en utilisant des électrodes en aluminium.
- ✚ La décoloration par la méthode combinée d'un effluent en présence des conditions optimales utilisées dans les deux procédés précédents.

Les paramètres optimisés au cours de traitement sont :

- ❖ La densité de courant électrique.
- ❖ La distance inter- électrodes.
- ❖ La concentration de l'oxygène.
- ❖ La concentration de colorant textile.
- ❖ La concentration de catalyseur.

Les rendements de la méthode combinée atteints dans les conditions opératoires optimales plus 99%. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer une décoloration totale d'un effluent contenant un colorant par la voie de la combinaison « PH – EF »).

Mots clés : la photocatalyse hétérogène, l'électroflottation, la combinaison « PH – EF », ZnO, le Bleu d'indanthrène RS.

Remerciement

*TOUS D'ABORD JE REMERCIE MON GRAND DIEU POUR M'AVOIR
DONNÉS LA SANTÉ, LE COURAGE ET LA VOLONTÉ POUR ACHEVER
MON TRAVAIL.*

*LE TRAVAIL PRÉSENTÉ DANS CE MÉMOIRE A ÉTÉ RÉALISÉ AU
SEIN DU LABORATOIRE D'HYDRAULIQUE APPLIQUÉE ET
ENVIRONNEMENT FACULTE DE TECHNOLOGIE DE L'UNIVERSITÉ
ABDERRAHMANE MIRA DE BEJAÏA.*

*JE TIENS À EXPRIMER MA PROFONDE RECONNAISSANCE À
MONSIEUR **MERABET SMAÏL** MAÎTRE DE RECHERCHE À L'UNIVERSITÉ
A. MIRA DE BEJAÏA, AVEC QUI J'AI EU LE GRAND PLAISIR DE
TRAVAILLER TOUT AU LONG DE CETTE THÈSE. JE LUI ADRESSE MA
GRATITUDE POUR SA DISPONIBILITÉ, LES CONSEILS,
L'ENCOURAGEMENT, LA PATIENCE ET L'AMABILITÉ DONT IL A FAIT
PREUVE TOUT AU LONG DE NOTRE COLLABORATION. JE LE REMERCIE
DE M'AVOIR LAISSÉ LA LIBERTÉ D'ABORDER MON SUJET DE
RECHERCHE ET DE DÉVELOPPER AINSI MON SENS DE L'AUTONOMIE.*

*JE TIENS À REMERCIER MONSIEUR **KADJI BELAID** DOCTORANT À L'UNIVERSITE DE A. MIRA DE BEJAIA, POUR SES CONSEILS ET SON AIDE POUR AVOIR DIRIGÉ LA RÉALISATION DES EXPÉRIENCES AVEC PATIENCE ET EFFICACITÉ, TANT POUR L'ESPRIT CRITIQUE ET LA DISPONIBILITÉ ET POUR L'HONNEUR QU'ELLE ME FAIT EN ACCEPTANT D'EXAMINER CE TRAVAIL ET DE PARTICIPER À CE JURY.*

*JE DOIS TOUTE MA RECONNAISSANCE À MONSIEUR **HAMITOCHE BOUBEKEUR**, POUR SA DISPONIBILITE ET SES CONSEILS.*

MES REMERCIEMENT S'ADRESSENT EGALEMENT O TOUS LES ENSEIGNENT DU DEPARTEMENT D'HYDRAULIQUE DE L'UNIVERSITE DE BEJAIA QUI ONT CONTRIBU2 À MA FORMATION.

JE TIENS AUSSI À REMERCIE TOUS CEUX QUI M'ONT CONTRIBUE DE PRES OU DE LOIN AU BON DEROULEMENT DE CE TRAVAIL.

Dédicaces

À MES CHERS PARENTS

*À MA MÈRE EN PARTICULIER QUI M'A BEAUCOUP
ENCOURAGÉE*

À MES DEUX FRÈRES

À MES TENTES ET COUSINES

À TOUTE MA FAMILLE

À TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

À CEUX QUI M'ONT TOUT DONNÉ SANS RIEN EN

RETOUR

À TOUS MES AMIS (ES)

MERCI À TOUS

***Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours
le réussir.***

Antoine De Saint-Exupéry

Dédicace

Je dédie cet humble travail à la mémoire de mes Ma très chère grands parents, et à ma famille que j'ai de plus chère au monde, surtout :

- ❖ *Ma femme Farida et mon fils Samy.*
- ❖ *Mes parents et mes boux parents que j'adore.*
- ❖ *Mes frères et ma sœur : Sonia et sa fille Cilline , Nadjim , Takfarinase , Adem.*
- ❖ *Mes collègues de travaille à l' ADE D'Ekseur sans oublier mes responsables BOUDJEMAI Lyes et BELLOULÉ Boulem*

Je tiens aussi à dédier ce mémoire à mes amis sans distinction, dont la liste est très longue. Sans oublier mes cousines.

NADIR

Remercîment

*Nous tenant à remercier tout d'abord le bon dieu
qui nous a donné la volonté et le courage afin de réaliser
ce modeste travail*

*Nous remercions également notre promoteur Mr
MERABET Smail Maître de recherche à l'université
A.MIRA pour ça entière contribution.*

*Ainsi nous remercions notre copromoteur KADJI
Belaid ainsi que HAMITOUCHE Boubekkeur est
touts le personnels de laboratoire de traitement*

*Nous tenant certain enseignants qui nous on aider
à dépasser les obstacles que nous avant rencontrer
durant notre recherche.*

*Finalemnt nous remercions tout nous amies ayant
participé de prêt ou de loin a la réalisation de ce modeste
travail.*

NADIR

Nomenclature

λ	: Longueur d'onde de la radiation (nm).
e -	: Electron.
h +	: Trou.
A	: Absorbance.
BC	: Bande de conduction (interdite).
BV	: Bande de valence.
Co	: Concentration initiale en solution du colorant (mg/l)
Cds	: Sulfate de Cadmium.
Ec	: Energie à la bande de conduction (eV).
EF	: Electroflottation.
PH	: photocatalyse hétérogène.
E ext	: Energie d'excitation (eV).
Ev	: Energie à la bande de valence (eV).
I	: Intensité d'irradiation après absorption (Watt.m ⁻²).
Io	: Intensité d'irradiation avant absorption (Watt.m ⁻²).
OH ⁻	: Radical hydroxyle.
pH	: Potentiel d'hydrogène.
TiO ₂	:Dioxyde de titane.
UV	: Ultraviolet.
ZnO	: Oxyde de Zinc.
d	: Distance inter-électrodes (cm).
D	: Densité du courant (mA/cm ²).
I	: Intensité du courant (ampère).
\square	: coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore).

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralité .	
<u>PARTIE 1 : L'industrie textile</u>	
I.1. L'industrie textile	4
A. L'activité mécanique	4
B. La finition textile	4
I.2. Mécanisme de fixation des colorants	5
I.3. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile.....	6
I.4. Les fibres textiles.....	6
I.4.1. Polymorphisme des fibres textiles.....	8
I.4.2. Production mondiale des fibres textiles.....	10
I.5. Caractéristiques des effluents de l'industrie textile.....	11
I.6. Méthodes de traitement des effluents textiles.....	13
I.6.1. Méthodes physiques.....	14
I.6.2. Méthodes physico-chimiques.....	14
I.6.3. Méthodes chimiques.....	15
I.6.4. Méthodes biologiques.....	15
<u>PARTIE2 : Les colorants</u>	
I.1. Historique	17
I.2. Définition d'un colorant	19
I.3. Classification des colorants	19

SOMMAIRE

I.3.1. Les colorants solubles dans l'eau	20
I.3.2. Les colorants insolubles dans l'eau	22
I.3.3. Les colorants pigmentaires	24
I.4. Applications des colorants	25
I.5. Aspect toxicologique des colorants	25
I.5.1. Toxicité sur la santé humaine	25
I.5.2. Toxicité sur les milieux aquatiques	26
I.5.3. Toxicité sur les poissons	27
I.6. Traitement des effluents colorés	27
I.6.1. Traitement physique	28
I.6.2. Traitement chimique	28
I.6.3. Traitement biologique	28

CHAPITRE II : [Photocatalyse](#)

II.1. Historique.....	29
II.2. Définition.....	30
II.3. Photocatalyse hétérogène.....	31
II.3.1. Historique.....	31
II.3.2. Définition.....	31
II.3.3. Principe.....	32
II.4. Le photocatalyseur TiO ₂	34
II.4.1. Définition.....	34
II.4.2. Caractéristique.....	35
II.4.3. Quelques caractéristiques de TiO ₂	35

SOMMAIRE

II.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	36
II.5.1. Influence de photocatalyseur.....	36
II.5.2. Influence de la structure moléculaire des colorants.....	37
II.5.3. Influence du Ph.....	39
II.5.4. Influence du flux lumineux.....	39
II.5.5. Influence de la structure cristalline.....	40
II.5.6. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules.....	40
II.5.7. Influence de la composition aqueux.....	41
II.5.8. Influence de l'oxygène dissous.....	41
II.5.9. Influence de la température.....	41
II.6. Application spécifique à la photocatalyse.....	42
II.7. les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	44
II.7.1. les avantages.....	44
II.7.2. Les inconvénients.....	45
CHAPITRE III : Electroflottation.	
III.1. Flottation.....	46
III.1.1. Principe générale de la flottation.....	46
III.1.2. Domaines d'application.....	46
III.1.3. Différentes types de la flottation.....	48
A. Flottation naturelle.....	48
B. Flottation assistée.....	48
C. Flottation provoquée.....	48
III.2. Electroflottation.....	49
III.2.1. Historique.....	49
III.2.2. Définition.....	50

SOMMAIRE

III.2.3. Principe.....	50
III.2.4. Paramètres influençant le processus de l'électroflottation.....	52
III.2.5. Application de l'électroflottation.....	54
III.2.6. Avantages de l'électroflottation.....	56
III.2.7. Contraintes de l'électroflottation.....	56
III.3. Coagulation-Floculation.....	57
III.3.1. Coagulation.....	57
III.3.2. Floculation.....	57
III.4. Electrocoagulation.....	58
III.4.1. Historique.....	58
III.4.2. Définition.....	60
III.4.3. Principe.....	61
 Chapitre IV : Matériels et Méthodes utilisés.	
IV.1. Matériels utilisés :	
IV.1.1. Dispositifs expérimentaux.....	64
A. Le photoréacteur.....	64
B. La cellule d'électroflottation.....	66
C. La cellule de la combinaison.....	68
IV.1.2. Les produits utilisés :	
i. Le colorant utilisé.....	69
ii. Le catalyseur utilisé.....	71
IV.2. Méthodes utilisées :	
IV.2.1. La combinaison (PH – EF).....	72
IV.2.2. La spectrophotométrie UV-Visible.....	73
➤ La loi de Beer-Lambert.....	74
➤ Principe de spectrophotométrie.....	74

SOMMAIRE

Chapitre V : Résultats et Discussions.

V.1. Dégradation photocatalytique de Bleu d'indanthrène RS :	
V.1.1. Effet de la concentration de colorant.....	75
V.1.2. Effet de la concentration de catalyseur.....	79
V.1.3. Effet de la concentration d'oxygène.....	82
V.1.4. Effet de la température.....	86
V.2. Dégradation électrochimique de Bleu d'indanthrène RS :	
V.2.1. Effet de la densité de courant.....	89
V.2.2. Effet de la distance inter- électrodes.....	91
V.2.3. Effet de l'oxygène.....	94
V.3. Dégradation de Bleu d'indanthrène RS par la combinaison (PH-EF) :	
V.3.1. La comparaison entre la méthode combinée et la PH.....	98
V.3.2. La comparaison entre la méthode combinée et l'électroflottation.....	99
Conclusion générale.....	101
ANNEXES.....	103

Liste des figures

Figure I.1. Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant.....	
Figure I.2. fixation d'un colorant réactif sur le coton.....	
Figure I.3 du tissu macroscopique à la fibre microscopique.....	
Figure I.4. le polymorphisme ou la très grande variabilité des fibres textiles.....	
Figure 1.5. production mondiale de fibres textiles.....	
Figure I.6. les molécules hydrotropes	
Figure I.7. Synoptique des principales sources de pollution.....	
Figure I.8. Formule développée du Rouge Congo.....	
Figure II.1. Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur	
Figure II.2 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2	
Figure II.3: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique....	
Figure II.4 : Applications de la photocatalyse.....	
Figure III.1: Principe de la flottation.....	
Figure III.2 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	
Figure IV.1 : Schéma du réacteur en circulation.....	
Figure IV.2 : la cellule d'électroflottation.....	
Figure IV.3 : la cellule de la combinaison	
Figure IV.4 : Structure de Bleu d'indanthrène RS.....	
Figure IV.5 : Structure Wurtzite et sites tétraédriques.....	
Figure V.1. : Variation des absorbances en fonction de temps pour différentes concentrations du colorant.....	

Liste des figures

- Figure V.2** : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes concentrations initiale.....
- Figure V.3** : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de décoloration.....
- Figure V.4** : Variation des absorbances en fonction de temps pour les différentes concentrations du catalyseur.....
- Figure V.5** : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes concentrations initiale.....
- Figure V.6** : Effet de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de décoloration.....
- Figure V.7** : Variation des absorbances en fonction du temps pour les différentes du colorant.....
- Figure V.8** : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes concentrations initiale.....
- Figure V.9** : Effet de la concentration du colorant sur l'efficacité de décoloration.....
- Figure V.10** : Effet de la pression en oxygène sur la vitesse de dégradation de l'Éosine B.....
- Figure V.11** : Variation des absorbances en fonction du temps pour les différentes concentrations du colorant.....
- Figure V.12** : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes concentrations initiale.....
- Figure V.13** : Effet de la température sur l'efficacité de décoloration.....
- Figure V.14** : Variation des absorbances en fonction du temps pour les différentes densités du courant.....
- Figure V.15** : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes densités du courant.....
- Figure V.16** : Effet de la densité du courant sur l'efficacité de traitement.....

Liste des figures

Figure V.17 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différentes distances inter électrodes.....

Figure V.18 : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes densités du courant.....

Figure V.19 : Effet de la distance inter électrodes sur l'efficacité de traitement.....

Figure V.20 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différentes concentrations de l'oxygène.....

Figure V.21 : Cinétique de la dégradation de Bleu d'indanthrène RS à différentes concentration de l'oxygène.....

Figure V.22 : Effet de l'oxygène sur l'efficacité de traitement.....

Figure V.23 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différents paramètres optimaux.....

Figure V.24 : Variations des absorbances en fonction du temps pour les différentes paramètres optimaux.....

Figure V.25 : Effet de différents paramètres optimaux sur l'efficacité du traitement.....

Figure V.26 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différents paramètres optimaux.....

Figure V.27 : Effet de différents paramètres optimaux sur l'efficacité de traitement.....

Figure V.28 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différentes paramètres optimaux.....

Figure V.29 : Effet de différents paramètres optimaux sur l'efficacité de traitement.....

Liste des tableaux

Tableau I.1 : taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.....

Tableau I.2 : évolution de la production mondiale de fibres textiles.....

Tableau II.1: Constante cinétique de cinq colorants de structures différentes.....

Tableau II.2: Les domaines d'application de la photocatalyse.....

Tableau IV.1: Propriétés électriques du ZnO.....

Introduction Générale

Le vingtième siècle est caractérisé par un progrès technique considérable, accompagné d'un boom démographique sans précédent, ces deux facteurs ont fait que la consommation mondiale en eau est passée de 400 à 7000 milliards, dont 32 % constituent les besoins nécessaires pour l'Industrie. Aujourd'hui, plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale.

L'eau disponible pour les humains, et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants.

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans des conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique, implique que les effluents aqueux correspondant nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Introduction Générale

Vers la fin du vingtième siècle et au début du vingt et unième, la communauté scientifique, a pris conscience de la gravité de la situation, poussant les gouvernants politiques à mettre en place progressivement une réglementation de plus en plus stricte, en matière de rejets de polluants. Plusieurs solutions sont proposées: la mise au point de technologies propres pour le traitement des eaux usées, le développement des procédés moins consommateurs d'eau, le recyclage et la modernisation des systèmes d'exploitation.

Ces vingt dernières années beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement ; parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante.

Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO_2 , H_2O et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , etc. La photocatalyse, qui fait partie de ces POA, est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et un rayonnement ultraviolet. Ce procédé repose sur la formation des radicaux hydroxyles $\text{HO}\cdot$, capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques ; il permet alors, la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et il a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les colorants. L'électroflottation constitue la version électrochimique de la flottation traditionnelle, ce procédé réalise une séparation liquide – solide par la flottation des floes par ascension des microbulles d'hydrogène et dans une moindre part des microbulles d'oxygène produite par l'électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes appropriées.

Notre étude s'inscrit dans un thème général de recherche relatif à l'élimination des produits rejetés par l'industrie textile dans un milieu aquatique par le couplage de deux procédés d'oxydation avancé différentes, celle de la photocatalyse hétérogène qui est considéré comme un procédé photochimique et celle de l'électroflottation qui est classée parmi les procédés électrochimiques. Cette combinaison peut ainsi représenter une alternative prometteuse au traitement des eaux usées industrielles. L'objectif de cette combinaison est d'obtenir une meilleure décoloration des eaux contaminées.

Introduction Générale

Nous traitons dans notre étude la dégradation en milieu aqueux du colorant Bleu d'indanthrène, qui est un pigment anthraquinonique, afin d'effectuer cette étude, nous avons adopté la démarche suivante :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique générale concernant les colorants (historique, définition, classification, application, aspect toxicologique,...etc.) et l'industrie textile (types d'activités, utilisation de l'eau, caractéristiques des effluents textiles,...etc.).

Le deuxième chapitre détaillera le phénomène de la photocatalyse (cas de la photocatalyse hétérogène) afin de déterminer : l'historique, la définition, le principe, le domaine d'application et les avantages et les inconvénients.

Le troisième chapitre traite l'aspect théorique du procédé de l'électroflottation : historique, la définition, le principe, les paramètres influençant le procédé, les avantages et les contraintes.

Le quatrième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, les catalyseurs ainsi que les réacteurs photocatalytiques et électrochimiques utilisés sont présentés.

Dans le cinquième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur l'étude de la dégradation de Bleu d'indanthrène par l'ensemble des procédés utilisés (la photocatalyse hétérogène, l'électroflottation, la combinaison de ces deux dernière procédés). L'effet de différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation sera discuté.

Enfin on termine par une conclusion générale, résumant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

I.1. l'industrie textile :

L'industrie textile rassemble de très nombreux métiers tout au long d'une chaîne de transformation partant de matières fibreuses jusqu'à des produits semi-ouvrés ou entièrement manufacturés [24]. Elle présente l'avantage de représenter une filière complète qui va de la matière brute au produit fini livrable au consommateur [25].

Les fibres textiles sont des substances susceptibles d'être transformées en fil, puis en tissu, bonneterie, dentelle, corde et ficelle. Elles peuvent provenir du règne animal, végétal, minéral ou chimique [26]. L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité: **A) activité mécanique et B) activité d'ennoblissement.**

A. L'activité mécanique :

Elle regroupe les opérations de filature et de tissage. Ces opérations peuvent être définies comme suit : [26]

- A.1. Filature :** on désigne sous le nom de filature, l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.
- A.2. Tissage :** c'est l'opération qui consiste à entrecroiser les fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus

B. La finition textile (ou ennoblissement) :

Elle regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts :

- B.1. Le Blanchiment :** c'est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles.
- B.2. La Teinture :** elle est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme, différente de sa teinte habituelle. Elle s'obtient en fixant un colorant sur la fibre d'une manière durable.
- B.3. L'impression :** a pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.
- B.4. Les apprêts :** on donne le nom d'apprêts aux divers traitements mécaniques ou chimiques que l'on fait subir aux fils et aux tissus avant ou après les opérations de blanchiment, teinture et impression [26].

I.2. Mécanisme de fixation des colorants :

On peut schématiser la structure colorant-fibre, une fois le colorant est fixé sur la fibre comme suit [32]:

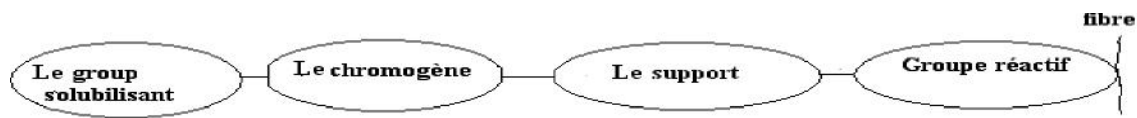


Figure I.2 : Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [31].

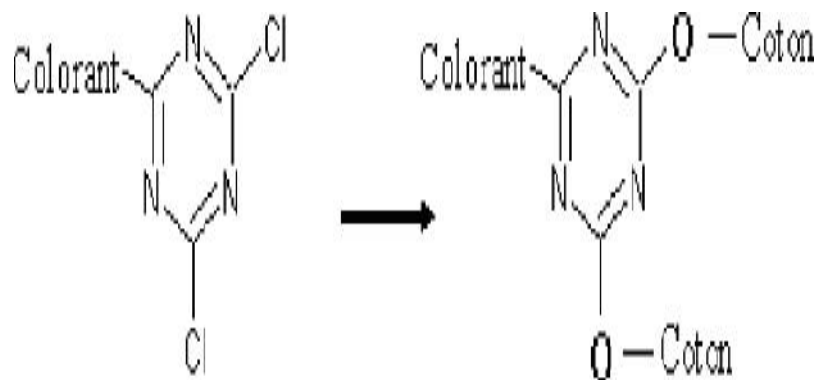


Figure I.3 : fixation d'un colorant réactif sur le coton.[33]

C'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre. Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [30].

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique- carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre.

D'après le **Tableau (I.1)**, nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100%. Les colorants qui ont un taux de fixation élevés sont les colorants dispersés (90-100%) et basiques (95-100%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

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

Tableau I.1 : taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [33]

I.3. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile :

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants:

- **Adoucissement** : ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres).
- **Traitement** : des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.
- **Déminéralisation** : des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions) [28].

I.4. Les fibres textiles :

Les fibres textiles sont des substances naturelles ou fabriquées, de taille microscopique, généralement invisibles à l'œil nu, et qui constituent la structure de base d'une matière textile. Elles appartiennent à deux origines distinctes : les fibres naturelles et les fibres synthétiques.

Les fibres naturelles regroupent les fibres animales (protéines), végétales (cellulose) et minérales. Par opposition, les fibres artificielles sont reconstituées à partir de cellulose (viscose, acétate), de protéines (soja) ou manufacturées (essentiellement à partir de polymères, mais aussi de carbone, de verre ou de métal). [50]

Les matières textiles sont des étoffes qui présentent, au niveau macroscopique, différentes structures selon leur mode de fabrication (tissage, tricotage, ...). Un tissu, par exemple, est généré par un entrecroisement de fils dans deux directions perpendiculaires tel qu'illustré à la **Figure (I.4)** , Ces fils présentent une structure élaborée par torsion de plusieurs brins. Enfin, ces brins sont à leur tour constitués d'une multitude de fibres textiles alignées et torsadées entre elles. En résumé, les matières textiles sont un assemblage de différentes sous-unités dont l'unité de base est la fibre textile. Un grossissement de 10× est nécessaire pour observer la structure d'un tissu et l'observation des fibres textiles nécessite un grossissement total de 400× (**Figure I.4**).

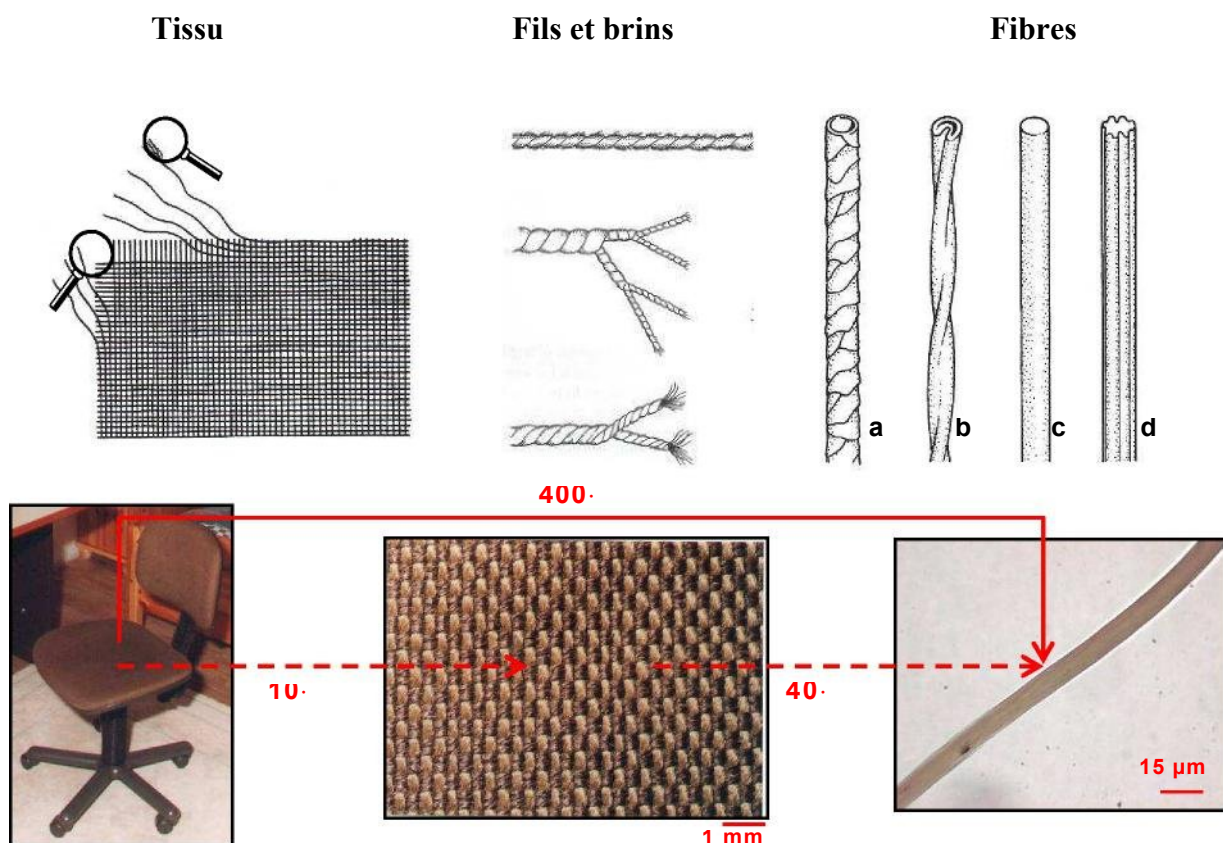


Figure (I.4) : du tissu macroscopique à la fibre microscopique [51].

Les fibres sont donc à l'origine des différentes matières textiles qui font notre quotidien : majoritairement les vêtements que nous portons, mais encore la literie, les tapis, les tentures, les couvertures, le linge de maison, les revêtements de sièges et d'habitacles de voitures, etc. Les fibres textiles sont par conséquent omniprésentes dans notre environnement. D'autant plus que l'on peut également les retrouver à l'état de traces dans l'air ambiant, sur tous les objets dans notre entourage mais aussi dans la poussière de nos habitations.

I.4.1. Polymorphisme des fibres textiles :

Une caractéristique importante des fibres textiles est leur très grand polymorphisme, à savoir qu'elles peuvent présenter une très grande variabilité de couleur, de morphologie et de composition tel qu'illustré à la **Figure (I.5)**.

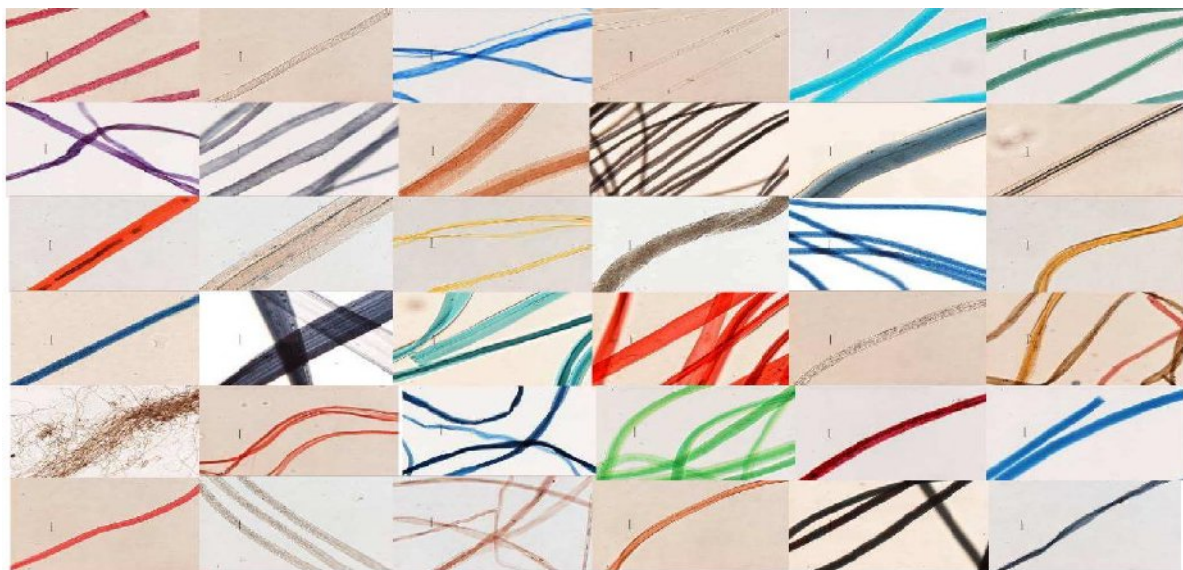


Figure I.5 : le polymorphisme ou la très grande variabilité des fibres textiles [51]

a) Couleur

La notion de coloration d'une fibre textile est hautement tributaire de la perception des couleurs de son observateur. Dès lors, il est préférable lui attribuer une couleur intuitive, sans se préoccuper dans un premier temps des nuances que l'œil croit discerner.

En effet, une fibre définie comme rouge par notre œil peut revêtir un très grand nombre de nuances différentes soit par l'utilisation de colorants différents, soit par l'utilisation de différents mélanges de colorants. De plus, un même mélange de colorants peut également conduire à une teinte différente en fonction des proportions de chaque colorant.

Pour ces différentes raisons, l'étude rigoureuse de la coloration d'une fibre textile fera intervenir des techniques photométriques conduisant aux coordonnées colorimétriques de la teinte observée et des techniques spectroscopiques moléculaires en vue d'identifier le(s) colorant(s) responsable(s) de cette coloration.

b) Morphologie

La morphologie des fibres textiles peut aussi être qualifiée de variée. En effet, leur origine naturelle ou leur mode de fabrication vont largement influencer leur aspect visuel.

Les fibres d'origine naturelle présentent des morphologies spécifiques. Les fibres de laine sont couvertes d'écaillés de manière analogue aux cheveux et poils humains. Les fibres de coton ont quant à elle une structure vrillée et irrégulière.

Les fibres d'origine artificielle sont manufacturées et par conséquent, leur morphologie est tributaire du processus de fabrication mais également parfois des spécificités imposées dans leur utilisation. La structure type est tubulaire, mais les fibres peuvent également présenter plusieurs lobes, (a)symétriques et/ou (ir)réguliers. La présence d'agents de matage, sous forme de microparticules dispersées dans le polymère, est très commune dans les fibres synthétiques.

c) Composition

L'étude de la composition chimique d'une fibre textile vise principalement à identifier les substances synthétiques ou naturelles constituant la fibre. Dans le cas des fibres synthétiques, la chimie des polymères offre une grande variabilité de molécules pouvant être agencées en chaînes ou combinées entre elles au sein de mêmes chaînes. La sensibilité des techniques actuelle permet aisément d'identifier la classe, voire la sous-classe des polymères les plus couramment rencontrés pour les matières textiles : polyester (polyéthylène téréphtalate), nylon (polyamide 6.6), acrylique (polyacrylonitrile). A l'opposé, les fibres naturelles (végétales) sont pour la plupart constituées de cellulose, à l'exception bien entendu, de la laine et de la soie qui sont des fibres animales protéiniques.

II.4.2. Production des fibres textiles :

Les statistiques de la production mondiale de fibres textiles sont sans doute le meilleur indicateur des types de fibres qui pourront être rencontrés dans notre environnement. Le graphique de la **Figure (I.6)** présente la production mondiale de fibres textiles en 2008. Force est de constater que le marché est dominé par les fibres synthétiques (62 %). Les fibres naturelles sont majoritairement représentées par le coton (36 %), alors que la laine représente à peine 2 % de la production mondiale et que les autres types de fibres naturelles sont tellement insignifiants qu'ils n'entrent même pas dans les statistiques.

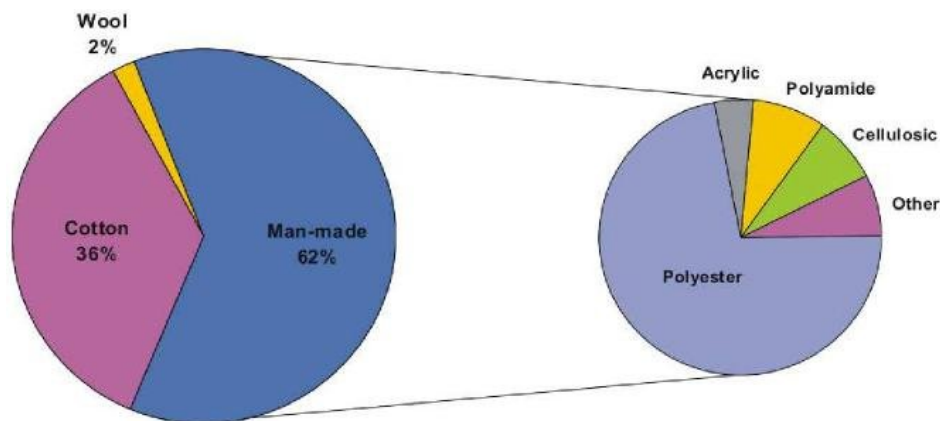


Figure (I.6) : production mondiale de fibres textiles (2008) et détail des fibres synthétiques [52].

Parmi les fibres synthétiques, il faut distinguer les fibres synthétisées à partir de polymères et les fibres cellulosiques produites à partir de cellulose naturelle régénérée, qui comptent pour à peine 8 % de la production de fibres manufacturées. Leur production est largement dominée par le polyester (72 %). Les autres classes de polymères sont nettement moins représentées : le polyamide (8,4 %), l'acrylique (4,5 %) et d'autres classes (7,2 %) comme le polyéthylène, le polypropylène...

L'évolution de la production mondiale (**Tableau I.2**) depuis les années 1970 à nos jours montre un essor important de la production de polyester et de coton, alors que la production des autres types de fibres textiles est quasiment constante sur la même période.

	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005
Polyester	3.370	5.130	6.500	8.670	11.950	18.900	24.700
Polyamid	2.490	3.150	3.450	3.740	3.740	4.120	3.800
Acrylic	1.390	2.060	2.380	2.320	2.440	2.530	2.500
Other	190	290	790	640	1.060	2.850	3.800
Cellulosic	3.200	3.560	3.220	3.150	3.010	2.640	3.300
Wool	1.580	1.600	1.740	1.930	1.490	1.400	1.100
Cotton	11.720	13.840	17.380	19.000	19.960	19.000	24.440

Tableau I.2 : évolution de la production mondiale de fibres textiles ($\times 10^3$ tonnes) [52]

II.5. Caractéristiques des effluents industriels textiles :

La grande diversité des industries textiles par les fibres à traiter (naturelles, artificielles...), les procédés de teinture (en bourre, en fils, en pièces, ...) et les produits utilisés (colorants en particulier) se répercute sur la nature et la masse de pollution rejetée.

- L'activité mécanique n'engendre qu'une très faible pollution à l'exception de celle provenant des ateliers de peignage et de lavage des laines [28]. Les pesticides sont parfois utilisés pour la préservation des fibres naturelles et ceux-ci sont transférés dans les rejets d'eau durant les opérations de lavage et de récupération [29].
- La finition textile est généralement très polluante, elle peut se caractériser par les produits suivants:
 - **AOX** : Tous les produits plus ou moins halogénés sont considérés comme dangereux. Ils peuvent donner des composés qui appartiennent à la classe des AOX. On parle d'halogènes adsorbables type trihalométhane. Ces AOX proviennent des produits auxiliaires de teinture, de certains colorants, des produits de blanchiment, surtout l'eau de javel (ou hypochlorite ClO^-) et à moindre titre du chlorite (ClO_2^-) [27].

- **Urée** : Pour dissoudre de grandes quantités de colorants, (pour la teinture par foulardage ou pour les pâtes d'impression), l'ennoblisseur peut utiliser des produits hydrotropes comme l'urée et plus rarement la thiourée. Rejetés dans les cours d'eau, ces produits, comme les nitrates et phosphates, favorisent la prolifération des algues. Ces algues consomment énormément d'oxygène qu'elles puisent dans l'eau et ceci au détriment des espèces animales qui sont ainsi asphyxiées [27].

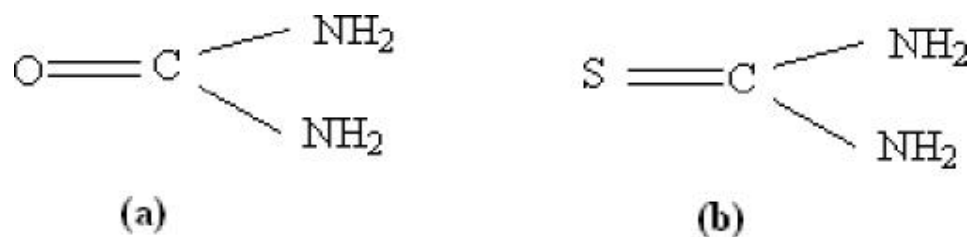


Figure I.6 : les molécules hydrotropes : (a) urée et (b) thiouré

- **Réducteurs** : Rejetés dans les cours d'eau, les réducteurs, utilisés en teinture des colorants de cuve et au soufre, consomment l'oxygène du milieu [27].
- **Electrolytes** : Une salinité excessive des eaux peut perturber la vie aquatique. Pour mesurer la teneur en électrolytes, on mesure la conductivité de l'eau [24].
- **Colorants** : La couleur des rejets textiles est due aux colorants employés [25] , Cette forte coloration des eaux participe aussi au phénomène d'eutrophisation.

II.6. Méthodes du traitement des effluents textiles :

La présence de colorants dans les effluents industriels constitue un problème important dans plusieurs pays. Les industries qui rejettent de tels composés sont principalement les industries textiles et les industries de pâtes et papiers. La décharge de tels effluents dans le milieu récepteur cause une demande excessive en oxygène et ceux-ci doivent par conséquent être traités avant tout rejet dans l'environnement. [49]

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après **Barclay et Buckley [34]**, **kurbus et al. [35]** se divisent en trois types: (physique, chimique et biologique).

II.6.1. Méthodes de traitement physiques :

a) Filtration sur membrane :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

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 [36].

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [37].

b) Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant) :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. C'est dans ce contexte que l'on s'intéresse à la valorisation d'un rejet de l'industrie alimentaire, qui est le grignon d'olive pour l'utiliser comme adsorbant pour la décoloration des rejets de l'industrie textile. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [38].

II.6.2. Méthodes de traitement physico-chimiques :

Exemple :

➤ Coagulation - floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs).

Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [34,39].

Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

II.6.3. Méthodes de traitement chimiques :

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [40].

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H₂O₂ et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [40]. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. **Hamada et al.** [41] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

II.6.4. Méthodes biologiques de traitement :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobie en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

a) Traitement aérobie :

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. 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.

b) Traitement anaérobie :

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure poly-aromatique complexe et leur nature réfractaire. (53) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [42].

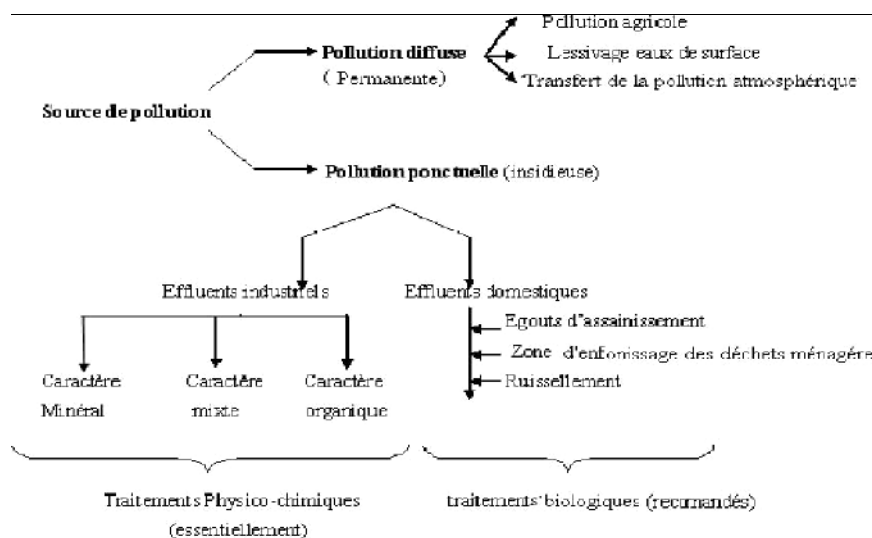


Figure I.7 : Synoptique des principales sources de pollution [27].

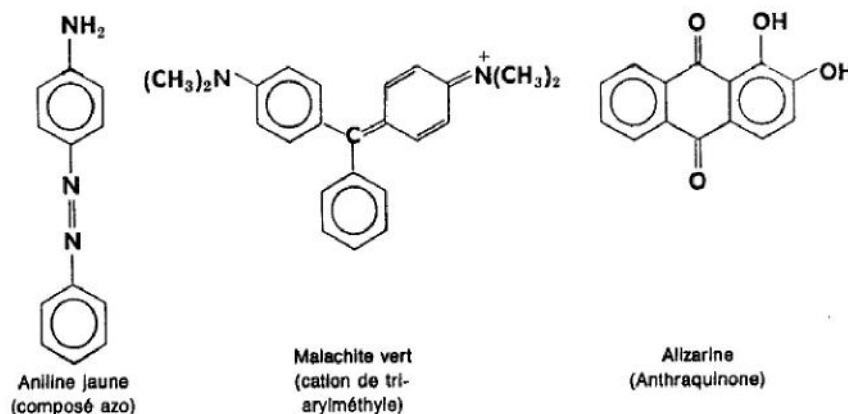
I. Généralités sur les colorants :

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t'an⁻¹ et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %.

[23]

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [1]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [2].

Exemples de structures de colorants :



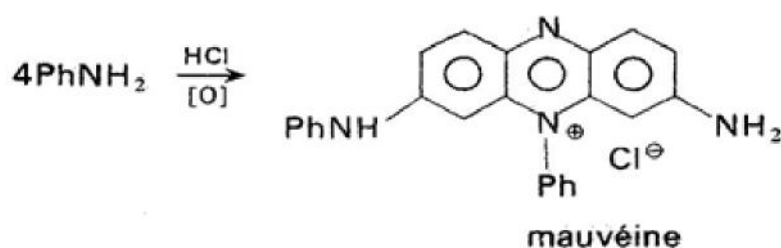
Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [3].

I.1. Historique :

Certains des composés colorés que l'on rencontre chez les végétaux et parfois chez les animaux, ont servi pendant fort longtemps à teindre les étoffes. Les secrets de leurs fabrications étaient jalousement gardés et quelques uns d'entre eux étaient si rares que leur usage était réservé aux hauts personnages, comme la pourpre antique, dont le nom finit par figurer dans les titres des familles impériales de Byzance. En effet, les membres de ces familles étaient appelés porphyrogénètes, c'est-à-dire dans la pourpre [4].

Le nombre des composés colorés naturels qui peuvent effectivement servir de matières colorantes est plus faible, en teignant des étoffes de façon prolongée. L'ingéniosité des chimistes a pu de très bonne heure élargir de façon fantastique le nombre de matières colorantes dont peut disposer le teinturier et la production industrielle de ces composés peut être considérée comme le début de la deuxième révolution industrielle, la révolution chimique [4].

Le premier colorant synthétique utilisé résulte d'une expérience faite par **PERKIN** dans son extrême jeunesse (il avait 18 ans!). Tirant argument d'une similitude de formule brute entre l'allyltoluidine et la quinine, **PERKIN** tente en 1856 d'oxyder l'allyltoluidine impure dont il dispose et obtient la mauvéine. Il se rend rapidement compte que c'est en réalité l'aniline qu'il a oxydé, et la mauvéine est le premier «colorant d'aniline» utilisé dans l'industrie textile [4].



I.2. Définition d'un colorant :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [5]. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [6]. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels: le chromophore, l'auxochrome et la matrice [7]. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule [7]. La molécule qui les contient devient chromogène [6]. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome» [6]. Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH , SO_3 , OH) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2) [8]. Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant [7].

I.3. Classification des colorants :

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [9]:

➤ **Origine naturelle:**

- A. **Végétale :** indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,...
- B. **Animale :** cochenille, kernès, pourpre,...
- C. **Minérale :** oxyde de fer, bleu de prusse, graphite,

➤ Origine synthétique:

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [5]. Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage [4]. Se sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants. Ainsi, on distingue trois types de colorants :

I.3.1. Les colorants solubles dans l'eau :

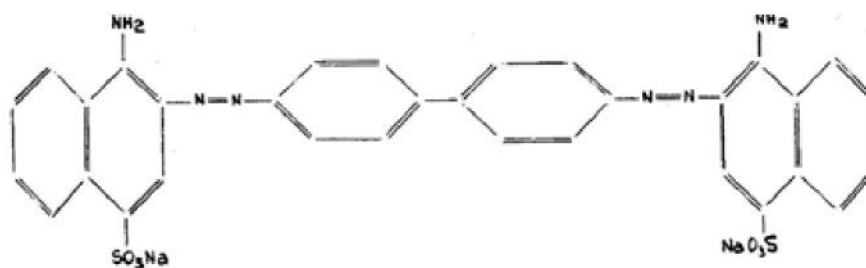
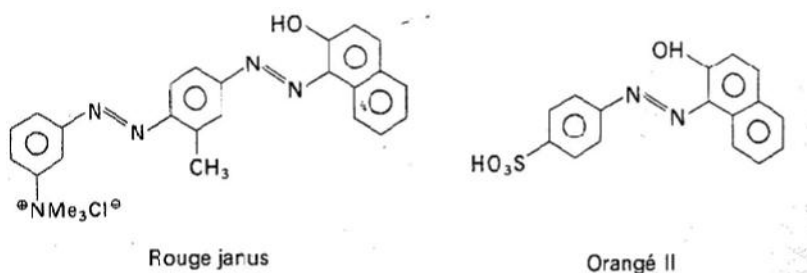
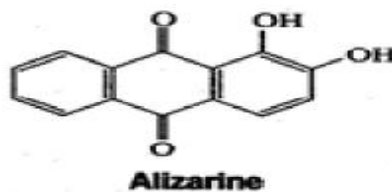


Figure I.1. Formule développée du rouge congo .

- a) **Les colorants directs ou substantifs:** Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes [9]. Malheureusement, ces colorants ne sont pas toujours très solidement fixés sur le coton, pour résoudre ce problème, un traitement de solidification est nécessaire [5]. Comme exemples, on peut citer le rouge janus [4] et l'orangé II [4] dont les structures sont les suivantes :

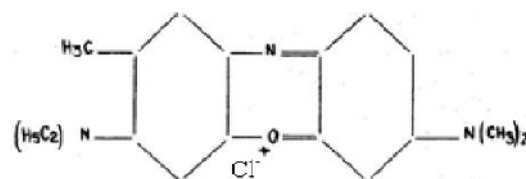


b) **Les colorants mordançables** : On aide souvent la fixation du colorant en le complexant avec un cation comme Al^{3+} , Cr^{3+} , qui sert de liant avec la fibre. Les hydroxydes métalliques correspondant sont appelés mordants, d'où le nom de colorants mordançables. Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alizarine [4] dont la structure est la suivante:



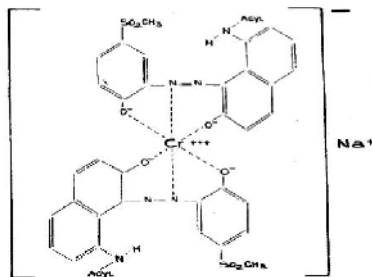
avec le chrome pour former des laques insolubles. Du fait que certaines fibres: laine, soie, ont la propriété de retenir énergétiquement le chrome, on obtient par ce moyen des teintures très solides. La fixation initiale de chrome se nomme « mordorange » [9].

c) **Les colorants basiques**: Leur appellation découle de leur nature chimique: ce sont des bases. Les groupements basiques peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres animales. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques. Bien que ces colorants n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces dernières avec des « tannins », on peut obtenir une teinture assez solide [9]. Comme exemple de colorants basiques fournissant des teintes très brillantes, on peut citer le Bleu Capri [5] dont la structure est la suivante :



Bleu Capri

d) **Les colorants métallifères:** Dans ce cas, l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve donc simplifiée puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant [5]. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et à l'eau [10]. Comme exemple, on peut citer le gris Irgalane BL [5] dont la structure est la suivante:

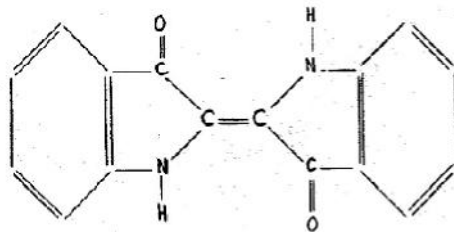


Le gris Irgalane BL [5]

I.3.2. Les colorants insolubles dans l'eau :

Dans le but d'effectuer la teinture sur les fibres d'acétates de cellulose, il a donc fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau, car la molécule d'acétate est assez hydrophobe [5].

a) **Les colorants de cuve:** Ce sont les colorants les plus anciennement connus, leur emploi se base sur une technique particulière de teinture. Dans un premier temps, la matière colorante est ramenée à l'état de produit incolore (leuco-dérivé), par réduction. Cette opération se réalise en milieu alcalin dans une cuve, ce qui explique la désignation de ces colorants. Le dérivé incolore caractérisé par sa solubilité en réducteur, présente une grande affinité pour les fibres textiles. Lorsque celles-ci sont imprégnées, elles sont abandonnées à l'air, et l'euco-dérivé se réoxyde lentement. Le colorant est donc régénéré, mais entre temps il est emprisonné au sein de la fibre et il devient insoluble. Les teintures obtenues sont très solides. L'indigo est un colorant de cuve le plus connu depuis longtemps [5,10], et dont la structure est la suivante :



Indigo [9]

Les colorants de cuve sont souvent subdivisés en : [9]

a-1) Indigoïdes : Ce groupe doit son nom à l'indigo. Tous les indigoïdes présentent la même disposition de groupement d'atomes entre deux noyaux hétérocycliques.

a-2) Anthraquinoniques: Dérivé d'un hydrocarbure (l'anthracène constitué de trois noyaux benzéniques accolés), c'est le plus important sous groupe de colorants de cuve.

a-3) Au soufre: Même principe de préparation: action du soufre ou du sulfure de sodium sur diverses molécules organiques, d'où leur nom d'origine.

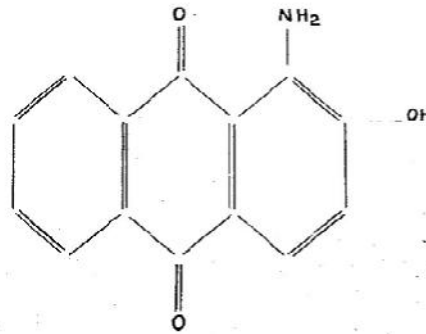
a-4) phtalocyanines: Assimilables aux colorants de cuve, ils s'en différencient par leur application en milieu neutre.

b) Les colorants azoïques insolubles: Appelés aussi les colorants développables ou colorants naphthol-base, ils sont faits par une réaction chimique entre un constituant déjà fixé sur la fibre et un constituant dissous dans une solution [4,5]. Primitivement, le processus de formation se décompose en deux parties [9] :

- ✚ Imprégnation de la fibre par un phénol ou une amine suivie d'un bain dans un composé diazoïque aromatique « le diazo ».
- ✚ Par une réaction nommée copulation, le phénol et le diazo ou l'amine et le diazo se lient entre eux pour former un colorant insoluble, le colorant azoïque.

c) colorants formés par oxydation: Certains corps tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation (traitement à l'eau oxygénée par exemple) des produits quinoniques colorés. Le plus connu est le « noir d'aniline » [9] :

d) Les colorants platosolubles: Appelés encore colorants dispersés, ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes, c'est-à-dire n'ayant aucune affinité pour l'eau (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres) [5-9]. A titre d'exemple, on peut citer le 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone dont la structure est la suivante:



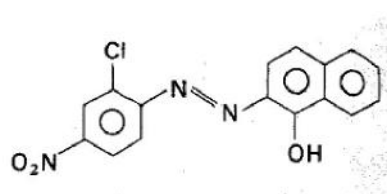
1-amino-2-hydroxy-anthraquinone

e) Les colorants réactifs:

C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de la découverte de produits intermédiaires obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, susceptibles de former des combinaisons stables avec la cellulose et pouvant être utilisés comme matières colorantes. C'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [9].

I.3.3. Les colorants pigmentaires :

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. A la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliqués sur leur surface. La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple : une résine synthétique. Ces pigments peuvent également être dispersés au sein de la masse filable (par exemple un collodion d'acétate). La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre, est particulièrement solide [5]. Le rouge permanent R est un exemple de tels colorants [4], dont la structure est la suivante:



Rouge permanent R[4].

I.4. Application des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques unes essentielles [11]:

- 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 médicaux et cosmétiques.

I.5. Aspect toxicologique :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.5.1. Toxicité sur la santé humaine:

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [12]. En effet, des chercheurs [13] 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 [12].

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 naphthalènes (chélite de rouge) [13].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [13]. 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 [14].

D'autres recherches [15] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de l'hépatomes 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 [13]. 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 [13].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [13].

I.5.2. Toxicité sur les milieux aquatiques:

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [16].

- ❖ La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [16].
- ❖ Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que: l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [17].

I.5.3. Toxicité sur les poissons :

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme.

Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1 mg/l, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane [19].

Le colorant noir de luxanthol G utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/l [18]. Par contre, l'éosine, la fluorescéine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à 100 mg/l [20].

I.6. Traitements des effluents colorés :

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [21].

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [22]:

I.6.1. Physique :

- ✚ Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- ✚ Adsorption (sur charbon actif),
- ✚ Osmose inverse, filtration,
- ✚ Incinération.

I.6.2. Chimique :

- ✚ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂),
- ✚ Réduction (Na₂S₂O₄),
- ✚ Méthode complexométrique,
- ✚ Résine échangeuse d'ions.

I.6.3. Biologique :

- ✚ Traitement aérobie,
- ✚ Traitement anaérobie.



Chapitre I:

Généralités



Chapitre II:

Photocatalyse

II. La photocatalyse :

les effets toxiques possibles provoqués sur la faune et la flore sont des préoccupations croissantes, Par conséquent, les techniques d'élimination physique-chimique sont nécessaires tels que les procédés d'oxydation avancée (AOP) comme la photocatalyse hétérogène, ozonation,..... ext [50]. Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes [49] :

- i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader.
- ii) oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 .
- iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles.

II.1. Historique :

La photo-activité du dioxyde de titane a été décrite pour la première fois en 1921 par **Carl Renz** où il a évoqué le changement de couleur du TiO_2 irradié par de la lumière naturelle en présence de composés organiques. Quelques années plus tard, en 1929, **Keidel** a observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence de TiO_2 illuminé. L'oxydation du CO sur ZnO irradié a été étudiée pour la première fois par **Doerffler et Hauffe** en 1964 . En 1970, La photocatalyse hétérogène a été étudiée à Lyon par **Formenti et Teichner** où ils ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'oxydation partielle des alcanes et des hydrocarbures oléfiniques. En 1972, ces auteurs ont publié leurs travaux concernant la dégradation photocatalytique partielle de paraffines, de cétones et d'aldéhydes en présence de TiO_2 .

En 1972, **Fujishima et Honda** ont démontré la décomposition de l'eau par photo-catalyse à la surface d'électrode de TiO_2 . En 1983, **Fox et Chen** ont étudié l'oxydation photo-catalytique des amines aliphatiques en utilisant le TiO_2 en suspension. Par la suite, la photo-catalyse au TiO_2 a été appliquée pour la dégradation des divers polluants comme les pesticides [66, 64-65], les insecticides [67], les composés azotés [68, 69], les colorants [70-72] qui sont susceptibles d'être complètement oxydés en CO_2 et H_2O .

La photo-catalyse est également utilisée pour l'élimination des bactéries, des virus et des champignons [72-73]. Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photo-catalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement :

Chapitre II : La photocatalyse

la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x) qui provoquent des pluies acides [74, 75], l'élimination des odeurs [76, 77-78], l'application dans les revêtements autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.) [79-80].

II.2. Définition :

La définition de terme « photo-catalyse » a souvent été sujette à débat. Il a été démontré que le concept d'une réaction photo-catalysée est erroné, puisque ceci implique que pendant la réaction, l'irradiation lumineuse agit en tant que photo-catalyseur alors qu'elle est consommée pendant le processus chimique. Bien qu'il n'y ait aucun accord, le terme « photo-catalyse » est la nomination universellement utilisée, donc, la définition n'étant pas qu'une réaction catalysée par la lumière, mais plutôt que « la photo-réaction » est accélérée par la présence d'un photo-catalyseur. En général, la photo-catalyse est définie comme étant une photo-réaction sensibilisée reposant sur l'absorption d'une radiation lumineuse par le catalyseur, généralement un semi-conducteur. [48]

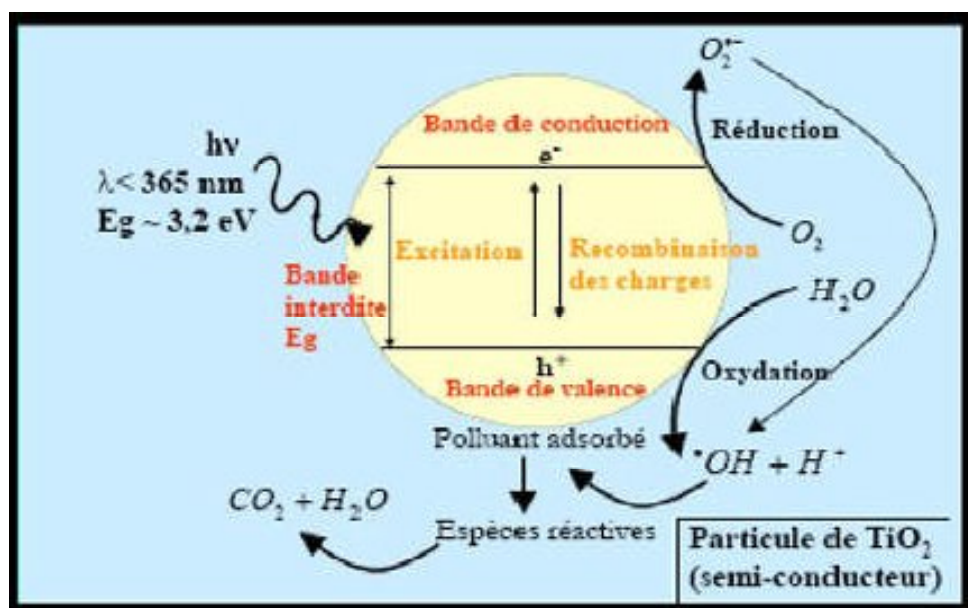


Figure II.1: Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (TiO_2).

II.3. La photo-catalyse hétérogène :

II.3.1. Historique :

La photo-catalyse hétérogène est apparue dans les années 1972, quand **Fujishima et Honda** ont rapporté la décomposition photo-catalytique de l'eau sur les électrodes TiO₂, ce dernier a été employé avec succès dans la dégradation d'une grande variété de contaminants, y compris les alcanes, les alcools, les acides carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les hydrocarbures aromatiques, les alcanes et alcènes halogénés, les agents tensioactifs, et les pesticides [58 ,59].

Donc la décomposition photo-catalytique des contaminants consiste à irradier un semi-conducteur naturellement ou artificiellement. Parmi les catalyseurs les plus communément rencontrés : TiO₂, ZnO et Cds, l'utilisation des semi-conducteurs TiO₂ et de ZnO comme photo-catalyseur a été de grand intérêt vu leur rendement élevé, stabilité photochimique, leur inertie de point de vue chimique et biologique, leur nature non toxique et leur faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source d'irradiation.

L'efficacité de la dégradation par photochimie est alors considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. [55,56,57]

II.3.2. Définition :

La photo-catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études et recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo-catalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits ;
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Chapitre II : La photocatalyse

Sur le plan pratique aussi bien à l'échelle du laboratoire ou industrielle concernant l'efficacité de la technique comme moyen de dépollution des eaux, la cinétique des dégradations dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser [93 ,94]:

- 1- la masse de catalyseur mise en jeu lorsque ce dernier est sous forme de poudre
- 2- la longueur d'onde et rayonnement lumineux ; la nature de la source d'irradiation
- 3- l'intensité du rayonnement lumineux
- 4- la matrice dans laquelle se trouve le polluant ainsi que sa concentration initiale .
- 5- la géométrie et les dimensions du réacteur.

II.3.3. Principe :

La photo-catalyse hétérogène est une technologie de type AOP basée sur la production des radicaux hydroxyles OH°.

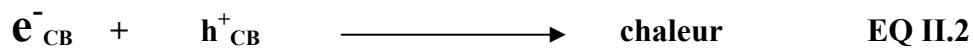
La photo-catalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane (TiO₂), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.

Electro chimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO₂). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en trois étapes successives :

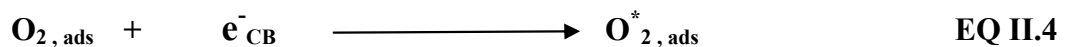
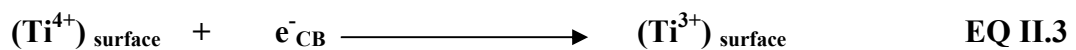
A. production de paires électron / trou : le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photo-catalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380$ nm). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h⁺) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e⁻) dans la bande de conduction.



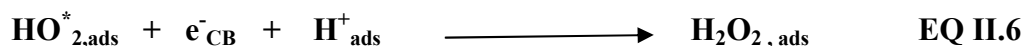
B. séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photo-catalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti^{3+} au lieu de Ti^{4+}) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces O_2^- très réactives. Le schéma de la **Figure (I.1)** résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO_2) tout en expliquant la dégradation des polluants.



C. Réactions d'oxydation et de réduction : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes.



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydro peroxyde d'hydrogène, décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou O_2^- : [95].



II.4. Le photo-catalyseur TiO₂ :

II.4.1. Définition :

L'oxyde de titane TiO₂ est le photo-catalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques [96, 97] par la photo-catalyse. Il s'agit d'un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à $\lambda < 385$ nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale de ce procédé photo-catalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positives.

II.4.2. Caractéristiques de TiO₂ :

TiO₂ existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze (TiO₂-B) et des phases obtenues sous haute-pression. De plus, TiO₂ existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x}. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO₂. Leurs structures sont présentées sur la **Figure (II.2)**.

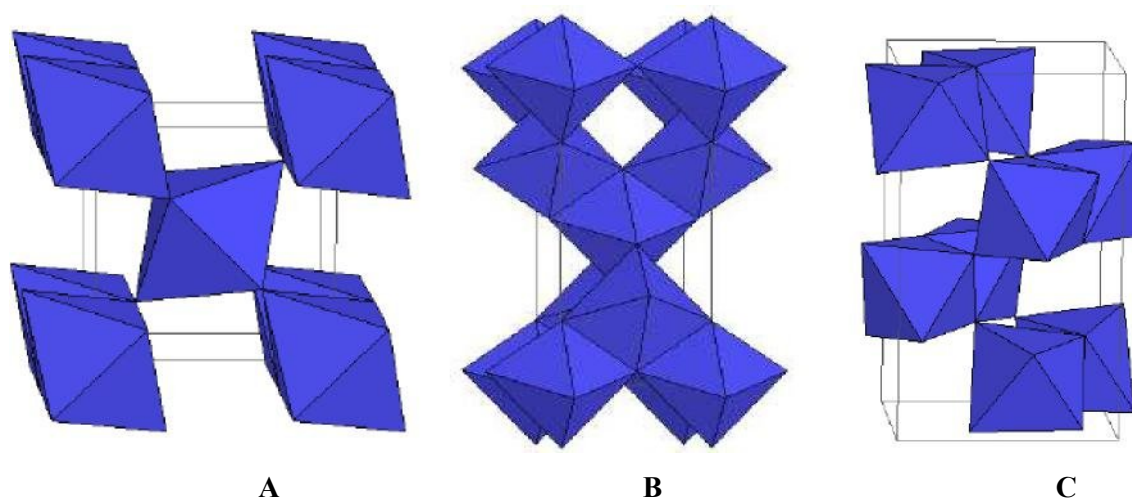


Figure (II.2) : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂.
anatase (A), rutile (B) et brookite (C)

En ce qui concerne l'activité photo-catalytique, il a été observé que généralement la forme anatase était nettement plus active que la forme rutile. La forme commerciale de TiO₂ la plus largement utilisée en photo-catalyse provient de la compagnie Allemande Degussa sous le nom de TiO₂-P25. Ce produit formé d'environ 80% d'anatase et de 20% de rutile, a une surface spécifique de 50m²g⁻¹ [103-106].

Cette différence observée au niveau de l'activité a été attribuée par certains auteurs à un degré d'hydroxylation élevé de la surface de l'anatase par rapport au rutile [107, 108].

II.4.3. Quelques caractéristiques de l'oxyde de titane [63] :

A. Caractéristiques physiques :

Densité (gcm^{-3})	4.05
Porosité apparente (%)	0

B. caractéristiques thermiques :

Conductivité thermique à 20°C ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	2.5-5.0
Expansivité thermique, 20-1000°C ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)	8-10
Point de fusion (°C)	1850

C. Caractéristiques électriques :

Constante diélectrique	80-100
------------------------	--------

D. Résistances chimiques :

Acides concentrés	Passable
Acides dilués	Bonne
Alcalins	Mauvaise
Métaux	Mauvaise

II.5. Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH
- Le flux lumineux
- La structure cristalline
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le débit

II.5.1. Influence du photo-catalyseur :

De très hauts rendements de dégradation photo-catalytique sur des composés organiques ont été observés dans de nombreux travaux en utilisant le TiO_2 comme semi conducteur, ce qui démontre que le TiO_2 est un matériau de grande importance [(83), (84), (85), (86), (87)] :

- ❖ Le premier critère d'importance concerne les caractéristiques réelles des particules d'oxydes, en ce qui concerne à la fois les caractéristiques structurales et morphologiques [88] Le TiO_2 , peut être cristallisé en trois polymorphes différentes : anatase (quadratique), rutile (tétraogonale) et métastable brookite (orthorhombique). La photoactivité de l'anatase est généralement supérieure à celle du rutile. Le TiO_2 anatase est un polymorphe stable dans le domaine de basse température, mais il se reconvertit en rutile à des températures supérieures à 500-600°C. La taille des noyaux critique pour la formation du rutile est estimée dans la plage 40-50nm [88]. Le TiO_2 -P25 Degussa est le plus utilisé internationalement dans la plus part des applications environnementales **cappelletti et al (2004)**. La proportion observée entre les deux phases, 75 % Anatase - 25% rutile, est la meilleure d'après la littérature.

Les secrets de synthèse de Degussa font que ce matériau n'a jamais pu être préparé à l'identique en laboratoire, puisque des mélanges reconstitués anatase-rutile ne conduisent jamais aux mêmes résultats. Des auteurs rapportent que le traitement thermique du TiO₂ anatase à T>500°C conduit à la formation rapide du rutile, et la croissance des grains est observée, de telle sorte que ces derniers sont plus grands que les grains d'anatase coexistant. La comparaison directe entre la photo-activité des deux polymorphes est donc, nécessairement affectée par leurs textures et leurs différences morphologiques entre les deux polymorphes. La mixture des phases anatase-brookite a donné également une très bonne activité photo-catalytique, similaire à celle donnée par anatase-rutile P25 commerciale [89].

- ❖ L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules de TiO₂ permet également d'accroître l'efficacité de la photo-catalyse [(90), (88)].
- ❖ Ces derniers auteurs ont suivi la dégradation photo-catalytique du phénol en utilisant des nanoparticules d'oxyde de titane, préparées par la méthode sol-gel en présence et en absence des ions fluorure. Le catalyseur était traité par un traitement hydro-thermique et par calcination, dans le but d'augmenter la cristallinité des particules. Une relation étroite a été trouvée entre le taux de disparition du phénol et la taille des particules, avec une efficacité maximale lorsque la combinaison particules de grande taille (7,8 nm) et sites de surface couvertes par les fluorures est respectée [88].

II.5.2. Influence de la structure moléculaire des colorants dans le processus photo-catalytique :

Les rendements de photo-décomposition dépendent étroitement des structures moléculaires et des groupes fonctionnels des colorants [(82), (86), (92), (96)]. Comme prouvé dans le cas de la dégradation photo-catalytique du Bleu de méthylène et de l'éosine dans une suspension aqueuse d'oxyde de zinc, la structure moléculaire a une grande influence sur la dégradation, puisque dans les mêmes conditions opératoires, 58% du Bleu de méthylène disparaît contre 39% d'éosine [82]. C'est par le degré d'ionisation en solution aqueuse que les

Chapitre II : La photocatalyse

auteurs expliquent cette différence, le bleu de méthylène est un colorant cationique à caractère basique, tandis que l'éosine est un colorant anionique à caractère acide.

Deux aspects entrent en ligne de compte :

- ✚ la réactivité chimique en elle-même des groupements fonctionnels des molécules cibles avec les HO[•]
- ✚ l'adsorption ou non du colorant à la surface du photo-catalyseur. Pour le premier point, aucune étude n'a été dédiée à ce sujet dans la littérature. On peut supposer que le paramètre principal est la différence de potentiel Redox entre le groupement fonctionnel du colorant et celui de l'oxydant HO[•] (2,8 eV/ENH).

Pour le deuxième point, plus de données sont accessibles, comme par exemple l'équipe de **Lachhab** qui a testé l'effet de la structure chimique des colorants sur leur adsorption sur le dioxyde de titane et par conséquent sur leur dégradation photo-catalytique. Pour cela, cinq colorants de structures différentes, l'anthraquinone (alizarin S ou AS), azoïque (Grocein Orange ou OG, Methyl Red ou MR, Congo Red ou CR) et hétéro polyaromatique (bleu de méthylène - MB) ont été sélectionnés. La valeur la plus importante de la constante d'adsorption a alors été trouvée pour le MR, attribué à la fonction carboxylique substituée sur les noyaux benzéniques [92]

A l'opposé, la constante cinétique de dégradation la moins importante obtenue avec le CR s'explique par l'encombrement stérique important du au groupement biphenyle central et de deux autres groupements naphthalènes [92]. L'ordre du taux de dégradation des cinq colorants en mol.L⁻¹.min⁻¹ (point de vue cinétique) est : MR > MB > OG > SA > CR.

<i>Colorant</i>	<i>k_{app}.10² (min⁻¹)</i>	<i>r₀ (pmol.L⁻¹min⁻¹)</i>
<i>Methylene Blue</i>	5,3	3,5
<i>Orange G</i>	4,6	3,1
<i>Alizarin S</i>	4,5	3,0
<i>Methyl Red</i>	5,7	3,6
<i>Congo Red</i>	2,7	1,9

Tableau (II.1) : Constante cinétique de cinq colorants de structures différentes [92].

Kapp : est la constante cinétique apparente et r_0 la vitesse initiale de la réaction du point de vue cinétique ($\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$).

II.5.3. Influence du pH :

L'efficacité du processus photo-catalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par TiO_2 , à l'état ionique des molécules de colorants, à l'adsorption du colorant et à la concentration en radicaux hydroxyles produit. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur.

II.5.4. Influence du flux lumineux :

Plusieurs auteurs [81, 136] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = k I$), puis varie en fonction de $j^{0,5}$ ($v = k j^{0,5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k j^{0,0}$) [Figure II.3].

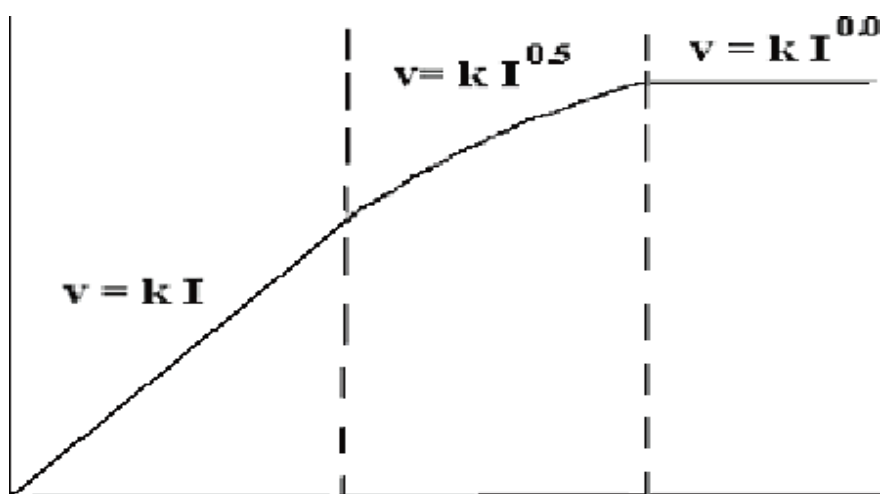


Figure II.3: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo-catalytique [81].

II.5.5. Influence de la structure cristalline :

Le rendement photo-catalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photo-catalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photo-catalytique de l'anatase et du rutile ont montré. Que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [137] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants.

L'anatase est considéré comme la forme la plus photo-active, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photo-catalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photo-adsorber l'oxygène sous forme O_2^- et O^- ; (ii) de la photo-désorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) [74].

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photo-activité plus importante que chaque forme utilisée seule [95]. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée diminuer la recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) photo-générées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [138].

II.5.6. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules :

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photo-catalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [139]. Ismat et al. [140] ont étudié la photo-dégradation de chlorophénol

solutions sous irradiation UV en utilisant TiO₂ anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photo-réactivité de l'anatase de taille 17nm.

II.5.7. Influence de la composition aqueuse :

L'efficacité du traitement photo-catalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme SO₄²⁻, HCO₃⁻, Ca²⁺, Na⁺ et Mg²⁺ liés aux particules de TiO₂ ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [130]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates (HCO₃⁻) réagissent avec les radicaux OH[•] et forment des radicaux carbonates (CO₃^{□-}) moins actifs [141]. Dans le but de se rapprocher des conditions naturelles et environnementales, **Rincon et al. [135]** ont étudié l'effet de l'ajout des substances organiques et inorganiques à la suspension aqueuse d'*Escherichia coli*, sur l'inactivation photo-catalytique d' *E. coli* K12 en présence de TiO₂. Les auteurs ont trouvé que l'ajout de certains ions inorganiques (0,2 mol/L) comme HCO₃⁻, HPO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ retardait le taux d'inactivation par compétition d' *E. coli* aux radicaux oxydants avec ces anions, ou en bloquant les sites actifs sur le catalyseur TiO₂.

II.5.8. Influence de l'oxygène dissous :

La dégradation photo-catalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :

Polluants organiques + O₂ -> CO₂ + H₂O + acides minérale

L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O₂^{x-}. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

II.5.9. Influence de la température :

Le système photo-catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photo-réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

II.6. Applications spécifiques à la photo-catalyse :

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [51] :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

Les études de laboratoire, que cela soit en phase gazeuse ou aqueuse, ont montré la capacité de la photo-catalyse à dégrader un très grand nombre de composés de façon à obtenir comme produits finaux principaux: le gaz carbonique, l'eau et le diazote ou les nitrates. Les produits secondaires mis le plus souvent en évidence sont de petits acides et aldéhydes pour la partie carbonée et des oxydes d'azote pour la partie azotée. Seul en phase aqueuse le cycle triazinique n'a pu être dégradé et ouvert.

Les applications industrielles, commencent à être nombreuses avec deux modes de fonctionnement distincts:

- ❖ Un premier mode qui peut être qualifié de « passif»: le bioxyde de titane est déposé sur une surface éclairée par une lumière naturelle ou artificielle et les polluants qui se trouvent à proximité ou sur la surface sont alors détruits. On peut citer, par exemple, les verres autonettoyants, les carreaux de faïence ou les couvertures de bassins de stockage d'effluents nauséabonds.
- ❖ Un deuxième mode pouvant être qualifié de « dynamique » a été conçu avec un réacteur de photo-catalyse. Les gaz chargés de polluants organiques passent devant une surface photo-catalytique éclairée (système léchant). Les polluants sont adsorbés

Chapitre II : La photocatalyse

et dégradés. Le procédé s'applique pour des effluents gazeux ne contenant que quelques mg. m⁻³ de polluants.

Les explications potentielles sont nombreuses et les développements industriels sont en cours. Sachant que la photo-catalyse est susceptible d'avoir une activité antibactérienne, on mesure l'étendu des applications dont certaines sont reprises dans le **Tableau (II.2)**.

De plus, de par sa capacité à traiter des effluents peu concentrés, la photo-catalyse peut devenir une technique qui, combinée au charbon actif, se trouve bien adaptée pour des traitements de finition, avec lequel il y a un simple transfert de pollution. Elle représente ainsi le grand avantage de permettre la minéralisation totale du ou des polluants. Mais des progrès technologiques sont encore à réaliser en vue de développer les applications:

- ✓ Progrès sur les lampes;
- ✓ Progrès sur le système catalytique (matériaux + supports);
- ✓ Progrès sur la configuration des réacteurs.

Tableau (II.2) : Les domaines d'application de la photo-catalyse [63].

Domaines d'application de la photo-catalyse					
Traitement de l'air			Traitement de l'eau		
Odeurs	Contaminants	Désinfection	Emanation de gaz	Eaux pures	Eaux usées
Réfrigérateur	Air intérieur	Laboratoires	Lagunes	Electroniques	Station d'épuration
Déjections	Cave à vin	Hôpitaux	Fosses de stockage	Pharmacie	Eaux de rejet de l'industrie
Bâtiment d'élevage	Hôpitaux	Chambres stériles	-	Eau potable	-
Habitacles de voitures, avions	-	-	-	-	-

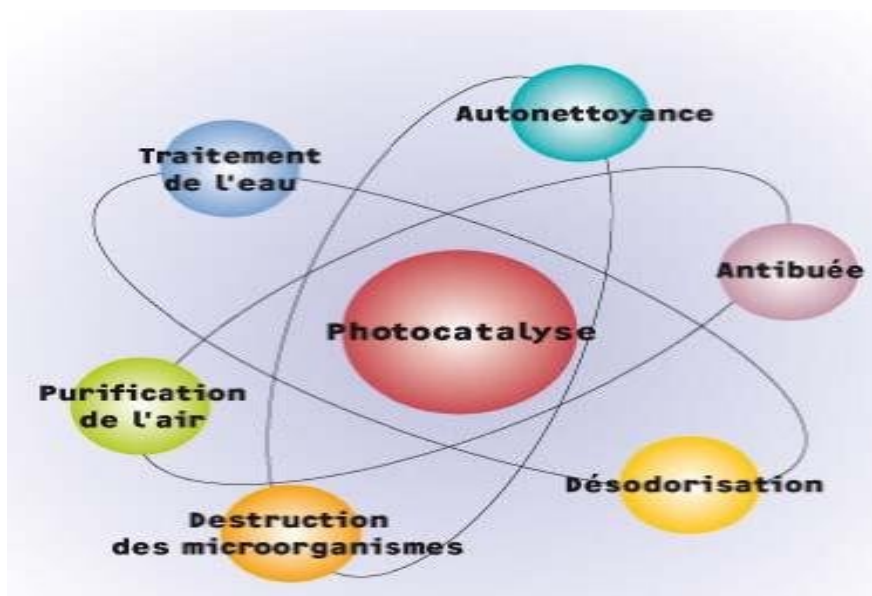


Figure (II.4) : Applications de la photo-catalyse [92].

II.7. Les avantages et les inconvénients de la photo-catalyse [52,53,54] :

II.7.1. Les avantages de la photo-catalyse :

- Installation simple, dégradation efficace des effluents.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- TiO₂ Synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

II.7.2. Les inconvénients de la photo-catalyse :[52,53,54]

- Limitation par le transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction.
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo-catalytique.



Chapitre III :

Electroflottation

III.1. La flottation :

III.1.1. Principe général du procédé de flottation :

Historiquement, le procédé de flottation s'est d'abord inscrit dans les filières de l'industrie minière avant de gagner les domaines du traitement de l'eau et du recyclage. C'est un procédé séparatif.

Le principe de la flottation, illustré par la **Figure (III.1)**, repose sur la capture de corps en suspension dans une pulpe à traiter, par des collecteurs flottant, le plus souvent des bulles d'air. Dans ce cas, ce sont des matériaux en suspension hydrophobes, qui viennent se réfugier à l'intérieur des bulles. Après cette capture, parfois appelée hétéro-coagulation, les collecteurs transportent les corps piégés jusqu'à la surface de la cellule, au sein de laquelle le procédé de flottation est mis en œuvre. Dans cette partie supérieure, les agglomérats qui ont été formés sont retenus dans une mousse, d'origine naturelle ou artificielle, qui piège ces corps. La mousse chargée est ensuite évacuée du procédé par déverse ou raclage, afin de la revaloriser ou d'éliminer définitivement le matériau en suspension. L'effluent est la pulpe débarrassée du matériau en suspension. La séparation peut être sélective, dans ce cas, l'effluent reste chargé d'un matériau de nature différente de celui évacué dans la mousse. [113].

III.1.2 Domaines d'application :

Comme tout procédé industriel, la flottation met en jeu des processus naturels en les domestiquant et en les optimisant au profit des besoins humains. En ce qui concerne la flottation, il s'agit de mettre en valeur, d'une part l'agglomération des collecteurs avec les matériaux en suspension, et, d'autre part, la flottabilité des agglomérats, qui ont été formés. L'objectif étant de séparer ces matériaux de leur milieu liquide.

Ces matériaux peuvent aussi bien être de la matière solide en suspension que des gouttes ou gouttelettes de liquides immiscibles avec le fluide porteur, leur taille étant comprise entre 10 et 300 μm . Historiquement, il s'agit tout d'abord, de minerais traités à la sortie du site d'extraction. **Wiese et al. (2005)** étudient par exemple la récupération de sulfures issus du récif de Merensky en Afrique du Sud. **Bravo et al. (2005)** étudient la récupération de minerai d'or par flottation, pour une compagnie minière brésilienne.

Une autre application, plus récente, est l'élimination des sédiments dans l'eau à potabiliser ou de boues dans les eaux usées. **Rubio et al. (2002)** discutent des possibilités de la flottation dans le domaine environnemental, notamment pour le traitement des eaux usées.

Une application similaire, par le but recherché, est l'élimination des impuretés dans l'acier en fusion, *cf.* **Zhang et al. (2006)**.

La thèse de **Siem (1983)** s'attache à la récupération d'hydrocarbures émulsionnés dans l'eau en sortie de raffinerie.

La flottation s'applique, également, dans les procédés de recyclage. Par exemple, **Benvenuti et al. (2003)** et **Saint-Amand (1999)** étudient la flottation pour l'élimination de l'encre dans le retraitement du papier.

La diversité des domaines d'application entraîne la diversité des matériaux en suspension pour lesquels le procédé de flottation est mis en œuvre. Par voie de conséquence, différents types de flottation, d'adjuvants chimiques pour favoriser l'agglomération, et d'appareils de flottation vont être utilisés.

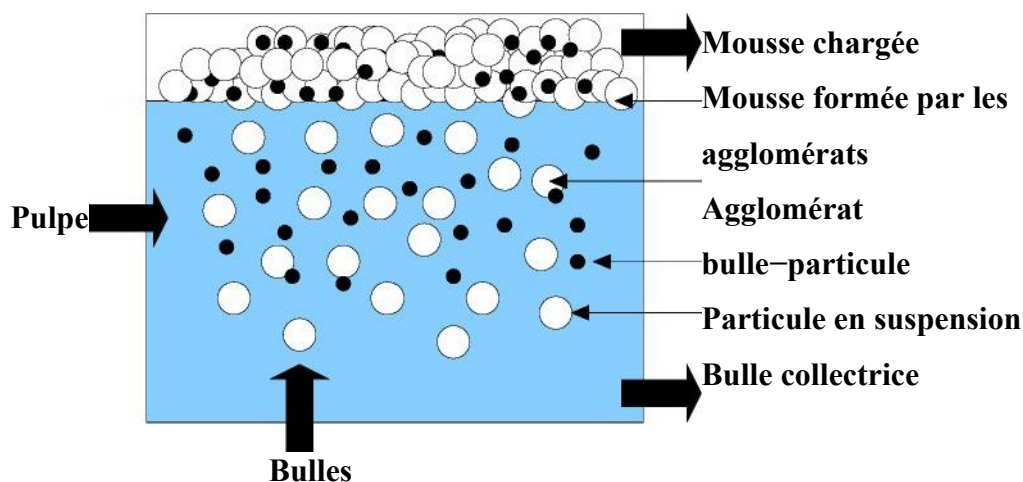


Figure III.1: Principe de la flottation **Benvenuti et al. (2003)**.

III.1.3. Les différents types de flottation :

Pour distinguer les différents types de flottation, il est utile de se remémorer le principe d'Archimède. Tout corps plongé dans un fluide subit de la part de celui-ci une force verticale ascendante égale au poids du volume de fluide déplacé par ce même corps. Ainsi, un corps plus lourd que le liquide porteur dans lequel il est en suspension sédimente, alors qu'un corps plus léger est entraîné vers la surface. Cette alternative renvoie à deux procédés jumeaux: la décantation et la flottation.

Dans le cas de la décantation, les différents corps sont amenés à se déposer pour être évacués en fond de cuve. Au contraire, dans le procédé de flottation, les corps sont amenés à remonter à la surface où ils sont éliminés.

C'est le rapport entre les masses volumiques qui est le moteur de la force d'Archimède et qui permet de distinguer les différents types de flottation.

Flottation naturelle :

Lorsque les corps sont significativement plus légers que le fluide porteur la flottation se fait spontanément. Nous sommes en présence de ce que l'on appelle la flottation naturelle. Ce type de flottation n'entre pas, à proprement parler, dans les procédés de flottation, au sens où nous l'avons défini précédemment. En effet, dans ce cas, aucun collecteur n'entre en jeu. Dans le domaine du traitement de l'eau, la flottation naturelle est surtout utilisée pour les pré-déshuilages ou en addition d'un fermenteur [162]. D'après **of community Water Supplies (1999)**, la flottation naturelle était déjà utilisée par les Grecs, il y a plus de 2000 ans, dans le domaine de la minéralurgie.

Flottation assistée :

La flottation assistée s'utilise pour des matériaux légèrement moins denses que le milieu liquide. La flottation pourrait être naturelle, mais la lenteur du processus, due à la faiblesse de la force d'Archimède, est incompatible avec les attentes d'un procédé industriel. Pour accélérer le processus, il est fait recours à des collecteurs, dont la flottation est rapide. Ce type de flottation est utilisé pour le dégraissage des eaux résiduaires [162].

Flottation provoquée :

La flottation provoquée est utilisée pour des matériaux en suspension plus lourds que le milieu liquide. La présence de collecteurs est alors nécessaire pour provoquer la flottation du matériau en suspension. Toute la réussite du procédé réside alors dans la formation d'agglomérats entre les collecteurs et les matériaux en suspension. La masse volumique apparente de l'agglomérat ainsi composée est alors nettement inférieure à celle de l'eau porteuse, et les composés sont alors entraînés à la surface libre. Les propriétés physico-chimiques des deux éléments revêtent alors une importance capitale.

La flottation provoquée apparaît à l'ère industrielle, dans l'industrie minière. Le brevet reproduit dans l'annexe A (*cf. in science history (1999-2005)*) est un témoin de l'utilisation du procédé de flottation au XIX^{ème} siècle dans l'industrie minière. Le développement d'agents chimiques et de moyens de production de bulles a fait que les domaines d'application se sont diversifiés, tout d'abord pour le traitement des eaux résiduaires industrielles, puis dans les années soixante pour la potabilisation de l'eau. Finalement, la flottation s'est étendue aux eaux résiduaires urbaines et à l'épaississement des boues.

III.2. Electro-flottation :

Le traitement des rejets liquides est une préoccupation constante de plusieurs industries de transformations. Depuis les premières tentatives pour produire une eau suffisamment pure et des résidus suffisamment concentrés pour être conditionnés ultérieurement, les recherches continuent afin d'améliorer les performances du traitement de ces effluents.

L'électro-flottation est une technique non conventionnelle de séparation basée sur l'électrolyse de l'eau et la suspension des particules. La technique d'électrolocation dépend de la génération des gaz d'hydrogène et de l'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau.

III.2.1. Historique :

Historiquement l'électro-flottation a trouvé des applications dans l'industrie minière pour la séparation de fines particules dans une solution [110, 111,112]. Ensuite, elle est appliquée dans le prétraitement de l'eau usée et dans les industries agroalimentaires. **Haba et Szoplik (1992)** ont appliqué l'électro-flottation pour le traitement des effluents de l'industrie de transformation du poisson. Ils ont établi que pour une électro-flottation efficace, les effluents

devaient être préalablement coagulés avec de sulfate d'aluminium et un polyacroamide modifié (Rokrysol WF-2).

L'électro-flottation a aussi été utilisée pour l'épuration des effluents de l'industrie laitière[101].

Dans les domaines des fruits et des légumes, peu d'applications ont été mise en place jusqu'à présent. Parmi celles-ci on peut mentionner : le traitement des effluents de l'industrie du vin [144], l'extraction de protéines de jus de luzerne [145] et la clarification de jus de pomme [146].

La plupart des recherches et applications de cette technique ont été réalisées dans le pays de l'ancien bloc soviétique et peu d'information sont disponibles dans la littérature sur l'application de cette technologie pour la clarification du jus de pomme.

L'électro-flottation a été utilisée notamment dans l'industrie des transports (automobile, véhicules industriels, aéronautique et chemins de fer) ou elle est employée pour traiter les effluents des ateliers s'assemblage et des unités de réparation / maintenance [118].

L'électro-flottation a été considérée comme une technologie prometteuse au 19^{ème} siècle, mais avait presque disparu durant les années 30. Cependant, l'électro-flottation avait marqué une renaissance dans les années 90 [119]. En effet, les avantages de l'EF incluent la simplicité, l'efficacité, la sélectivité [120, 121, 122,123]. En particulier, les points principaux comportent la réduction de la production des boues [124], la minimisation de l'ajout des produits chimiques et un minimum d'espaces requis dus à un temps de séjour plus court [125,126,127].

En 1909, Harris à utilisé des électrodes en fer et en aluminium et de sel de cuivre pour le traitement des eaux usées urbains.

III.2.2. Définition:

L'EF est une technique de séparation solide-liquide, basée sur la production de bulles de gaz générées par l'électrolyse de l'eau. Pendant leur mouvement ascensionnel, les bulles formées au niveau de la cathode (bulles de H₂) et de l'anode (bulles d'O₂), entraînent aussi bien les floccs que les fines particules de pollution, en suspension dans l'eau, vers le haut du réacteur. Cette montée des floccs à la surface de l'eau forme une écume contenant de 9 à 12 % de solides, faciles à séparer de l'eau [97].

III.2.3. Principe :

La séparation solide-liquide peut se faire par filtration, par décantation ou flottation, cette dernière peut être réalisée par air dissous ou par insufflation d'air. L'électroflottation est

la version électrochimique de la flottation et se distingue par le mécanisme de formation des bulles, qui sont générées en électrolysant habituellement l'effluent à traiter.

Les bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse à la surface des électrodes sont très fines, uniformes et s'élèvent très doucement en se fixant sur les particules en suspension qui sont ainsi entraînées vers la partie supérieure de l'unité d'électro-flottation. Par la suite les matières en suspension et l'eau peuvent être utilisées ou recyclées séparément. Pour la récupération des éléments présents sous forme d'ions ou de cations en solution aqueuse, une étape de précipitation ou de Co-précipitation doit précéder le procédé d'électro-flottation [98].

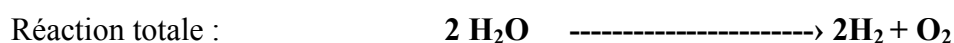
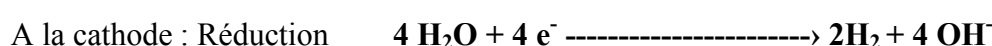
Ce procédé constitue la version électrochimique de la flottation traditionnelle. Il se distingue par son mécanisme de formation des bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes appropriées [98].

L'électrolocation à l'avantage de générer des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous, ce qui améliore l'efficacité procédé [131,132]. Plus de 90 % des combinaisons entre les microbulles et les particules en suspension se produisent pendant les premières minutes dans la cellule d'électrolocation.

L'électrolocation est efficace quand la surface totale des bulles de gaz et la surface de contact avec les particules d'hydrogène qui se dégagent au niveau de la cathode jouent le rôle principal dans le phénomène de séparation.

Le mécanisme de l'opération est extrêmes complexe. Les améliorations obtenues avec ce procédé semblent liées non seulement aux faibles dimensions des bulles, mais aussi à une modification de la tension superficielle des particules colloïdales et des variations locales de PH [133].

Les réactions chimiques qui sont produites à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :



A partir de ces réactions, on peut constater que pour 4 électrons de courant qui passent entre les électrodes, une molécule d'oxygène et deux molécules d'hydrogène sont formées.

Le processus physique d'évolution des gaz peut être divisé en trois étapes :

- i. La nucléation .
- ii. la croissance .
- iii. le détachement.

Les bulles se forment à la surface des électrodes à partir des solutions hautement sursaturées en gaz. Elles croissent ensuite par diffusion des gaz dissous vers la surface des bulles ou par coalescence à l'électrode avec d'autres bulles. Elles se détachent de l'électrode lorsque les forces de flottation dépassent celles des liants à l'électrode [134].

Il a été proposé que l'interaction électrostatique entre les bulles et les doubles couches de l'électrode contrôle le diamètre de détachement des bulles [135].

La dimension des bulles formées à la surface des électrodes varie entre 22 et 50 μm de diamètre selon les conditions expérimentales [136]. L'efficacité de l'électro-flottation dépend du flux et de la dimension des microbulles qui sont générées pendant l'électrolyse de l'eau.

III.2.4. Paramètres influençant le processus de l'électro-flottation :

L'électrolocation est un procédé physico-chimique extrêmement complexe par le nombre important de paramètres qui peuvent influencer sa performance. Ces paramètres peuvent être classifiés de façon grossières selon leur nature physique ou chimique. Les bulles jouent un rôle très important dans la séparation des solides de la phase liquide. Il apparaît évident que la taille des bulles est intimement liée au processus de séparation [137].

Plusieurs facteurs peuvent influencer la performance de l'électro-flottation tel que la composition de la solution, la densité de courant, la température, le degré de rugosité de la surface de l'électrode et le PH du milieu [138].

A. Composition de la solution:

Influe sur la phase gazeuse, ainsi que sur les propriétés physicochimiques des particules flottées. Au cours de l'électrolyse, la présence des ions exerce un effet négatif sur la performance du processus d'électro flottation.

B. Densité de courant:

La densité de courant joue un rôle très important, dans la production de bulles de gaz. En général, plusieurs millions de bulles par seconde et par dm^2 sont entraînées [132].

La quantité de gaz produite est proportionnelle à l'intervalle de courant, qui se habituellement à 100 A/m^2 . Si la densité de courant est faible, la vitesse de formation de bulles est évidemment petite et dans ce cas, l'efficacité du processus est peu importante. Pour des grandes valeurs de densité de courant, la quantité de gaz dégagée est énorme, ce qui provoque l'encrassement de la solution à traiter.

Buns et al. ont étudié l'effet de la tension, l'intensité du courant et de la force ionique sur la dimension des bulles de gaz produites dans les processus d'électro-flottation, les résultats ont montré que le flux de gaz produit augmente en fonction de la tension et du courant.

Le flux augmente aussi avec la force ionique du milieu aqueux. Cependant, aucun lien évident n'a pu être établi entre ces paramètres et la taille des bulles. Les résultats expérimentaux obtenus n'indiquent pas de tendances claires du diamètre des bulles en fonction de la densité de courant pour des valeurs faibles ($4\text{-}21 \text{ mA/cm}^2$).

D'autres auteurs ont établi la présence de bulles d'hydrogène et d'oxygène et de plus grande dimension dans les PH acides et dans les PH alcalins respectivement.

Brandon et Kelsall ont démontré que la taille de détachement des bulles d'hydrogène est élevée à bas de PH et faible à haut PH, à l'opposé des bulles d'oxygène.

C. Nature des électrodes :

Des recherches sont encore menées à l'heure actuelle pour accroître la longévité des électrodes tout en diminuant la consommation d'électricité. La faible durée de vie des électrodes est en effet le principal handicap de l'électroflottation. Les Andes sont très sensibles à la corrosion due essentiellement aux polluants présents dans l'effluent [132].

Les cathodes subissent un entartage par dépôts de carbonates qui réduisent progressivement leur efficacité. Pour éliminer ces phénomènes et pour une meilleure tenue à la corrosion compatible avec la composition physico-chimique des effluents à traiter, des Andes peu solubles donnent d'excellents résultats.

Actuellement, on utilise des électrodes en titane recouvertes de bioxyde de plomb et des électrodes doivent assurer une bonne circulation de l'effluent ou le liquide à traiter à travers leur structure et donner une distribution harmonieuse du flux de bulles. De plus, le mouvement des bulles à l'intérieur de la cellule d'électroflottation est important pour le procédé. Leur trajectoire est affectée par l'hydrodynamique et la position des électrodes dans la cellule. Le succès de la flottation dépend de la présence d'un volume suffisant de bulles de gaz par rapport aux particules en suspension. Cependant, un trop grand nombre de bulles peut amener à leur coalescence ou aggrégation plutôt qu'à l'attachement aux particules [138].

Les deux types de structures d'électrodes les plus fréquentes sont :

- ❖ Des grillages en métal déployé (pourcentage de vide de l'ordre de 75%)
- ❖ Des plaques verticales parallèles disposées en peigne, quand on recherche une grande rigidité mécanique.

D. La température

Une augmentation de la température favorise la diminution de la surtension de dégagement d'hydrogène, la viscosité et la tension inter faciale, ce qui intensifie le processus de séparation.

III.2.5. Application de l'électro-flottation :

L'électro-flottation s'intègre facilement dans les ensembles de traitements électrolytiques notamment avec des techniques telles que l'électrocoagulation, elle permet en particulier de récupérer les métaux lourds présents dans les effluents de rinçage de pièces qui ont subi des traitements électrochimiques. L'électro-flottation a été utilisée notamment dans l'industrie des transports (automobile, véhicules industriels, aéronautique et chemins de fer) ou elle est employée pour traiter les effluents des ateliers d'assemblage et des unités de réparation/maintenance [132].

L'électro-flottation est une méthode de flottation qui a aussi été utilisée dans l'industrie minière pour la séparation de fines particules dans une solution [136,137]. De bons résultats ont été également obtenus pour la séparation des émulsions huile/eau [131], et pour le traitement de boue activée [114, 115, 116,117].

Le traitement des eaux usées et la récupération des huiles et des protéines ont été les principales applications de l'électro-flottation dans l'industrie alimentaire. **Haba et Szoplik** ont appliqué l'électro-flottation pour le traitement des effluents de l'industrie de transformation de poisson. Ils ont établi que pour une électro-flottation efficace, les effluents devaient être préalablement coagulés avec du sulfate d'aluminium et un polyacrylamide modifié (Rokrysol WF-2). Les deux procédés, coagulation et électro-flottation des effluents, sont grandement influencés par l'ajustement du PH. L'électro-flottation a aussi été utilisée pour l'épuration des effluents de l'industrie laitière.

Marcos et Al ont étudié l'application de la technologie électrochimique, en utilisant une Anode dimensionnellement stable (DSA), pour la remédiation de l'eau usagée de l'industrie d'extraction de l'huile.

Honsy a effectué des expériences pour la séparation de l'huile d'émulsions huile/eau par la technique d'électro flottation. Une Anode en plomb et une cathode en acier inoxydable ont été utilisées dans cette étude. L'effet des paramètres opératoires sur l'efficacité de la cellule d'électro flottation fonctionnant en batch ont été évalués.

Les paramètres étudiés étaient le courant électrique, concentration en huile, temps de flottation et concentration d'huile a atteint 65%aux conditions optimaux ; 75% en présence de NaCl (3.5wt.%) ; et 92% avec la présence du NaCl et à la concentration optimale de l'agent flocculant (16mg/l) [138]. La consommation d'énergie électrique a varié de 0.5 à10.6kWh/m³ selon les conditions expérimentales.

Ho et Chan ont étudié l'électro flottation d'un effluent du moulin d'huile de palmier en utilisant une anode en dioxyde de titane. Cette étude montre que 40% de la DCO des substances dissoutes a pu être détruit ainsi que 86% des particules en suspension, ont été flottées vers la surface de la cellule.

Ibrahim et Al. ont recommandés selon leurs études sur le traitement d'une émulsion huile/eau par l'électro flottation en régime discontinu que les conditions opératoires étaient comme suite : densité de courant de 5 à20 mA/cm², pH 6, et température de 30⁰ à40⁰ C.

Ainsi que selon les données obtenues à partir d'un régime continu, ou la séparation d'huile est presque complète, la consommation d'énergie minimum était 0.08kWh/m³ d'une émulsion de 200mg/l pour un débit de 300ml/min.

L'effet des paramètres opératoires, tels que la densité de courant, la concentration en huile, le temps de flottation et la concentration de coagulant, sur la performance d'une cellule d'électro flottation équipée d'électrodes insolubles a été examinée par **Mansour et Chalbi** .

Cette étude a été consacré à la séparation d'huile dispersé dans une émulsion huile/eau a montré que l'élimination d'huile atteint70% aux conditions optimales ; 75% en présence du NaCl (3.5Wt. %) ; et 99.5% en présence du NaCl et d'une optimum concentration du coagulant. La consommation d'énergie électrique varie de 0.4 à 1.6KWh/m³ selon les conditions expérimentales .La performance du procédé d'élimination d'huile a été également représentée par un modèle cinétique du premier ordre.

Des expériences ont été réalisées par **Moulai-Mostefa et Tir** sur la réduction de la concentration résiduelle de deux types de tensioactifs.

Les résultats d'analyse ont montré que la concentration résiduelle du tensioactif diminuait avec l'augmentation de la densité de courant, de la concentration en additif et de la concentration initiale en tensioactifs. Selon les résultats obtenus, plus de 88% de Tween 60 et 75 % de Tween 20 ont été efficacement séparés d'une concentration initiale de 200mg/l.

La technique d'électroflottation a été aussi employée par **Khelifa et al.** pour réduire la concentration du cuivre et du nickel présents dans un effluent de l'industrie de galvanoplastie. Les effets des paramètres suivants ont été examinés : densité de courant, pH, concentration de métaux lourds, concentration en électrolyte, et la nature des électrodes.

L'optimisation de l'opération, a montré que le taux d'élimination des métaux lourds a atteint 98-99%, et a maintenu la concentration finale et globale à une valeur plus basse que la norme de l'organisation mondiale de la santé, qui est 1 mg/l pour le nickel et le cuivre.

Dans le domaine agro-alimentaire, peu d'applications ont été mises en place jusqu'à présent. Parmi celles-ci on peut citer : le traitement des effluents de l'industrie du vin [144]. L'extraction de protéines du jus de luzerne [145] et la clarification du jus de pomme [146].

III.2.6. Avantages de l'électroflottation: [138,134].

En général, la technique d'électroflottation présente trois avantages principaux qui la différencient des autres techniques de flottation :

- Les bulles de gaz dispersées formées de l'électrolyse sont extrêmement fines et uniformes avec le diamètre moyen de bulle autour de 20 μm . Cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles de gaz.
- Une densité de courant variable donne la possibilité de varier la concentration de bulles de gaz dans le milieu de flottation, augmentant de ce fait les probabilités de collision entre les bulles de gaz et les particules.
- La sélection de la surface d'électrode appropriée et le choix des conditions de la solution permet d'obtenir des résultats de séparation optimaux pour un procédé spécifique.

Les autres avantages de l'électroflottation inclus :

- Simplicité de l'installation et moindre encombrement.
- Réduction des installations en amont (coagulation-floculation).
- La technique demande une automatisation poussée, donc économe en personnel.
- Fonctionnement silencieux.
- Possibilité de traiter les effluents à haute température (jusqu'à 100 °C) sans perte sensible d'efficacité.
- Un haut taux d'élimination de la DBO (demande Biochimique d'Oxygène) due à l'oxydation des molécules organiques à l'anode et aussi à l'élimination des graisses et huiles.

- La montée des floes à la surface donne une écume contenant de 9 à 12% de solides [132,128].
- Présence des réactions secondaires utiles de l'électrolyse de l'eau, qui contribuent à réduire la charge polluant de l'effluent.

III.2.7. Contraintes de l'électro-flottation :

L'électro flottation présente certaines contraintes, parmi les quelles, on peut citer :

- Corrosion anodique fréquente, surtout en présence de certains polluants comme les acides gras.
- L'oxydation des boues peut être gênante quand le recyclage des boues est important.
- Carbonatation des cathodes, impose un détartrage périodique.
- Corrosion des cuves métalliques par les courants vagabonds dans les petites installations, nécessite de les protéger.

III.3. Coagulation – Flocculation :

III.3.1. Coagulation :

La coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, qui peut notamment obtenu par neutralisation de leurs charges électriques. Le produit utilisé pour cette neutralisation est appelé : Coagulant.

Les coagulants les plus communément employés dans la pratique se limitent au : Sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$; Polychlorure d'aluminium $Al_nOH_mCl_{3n-n}$; Chlorure ferrique $FeCl_3$; Sulfate de fer $FeSO_4 \cdot nH_2O$; Sulfate ferrique $Fe(SO_4)$. Dans des cas particuliers , il est fait appel à : l'aluminate de soude $NaAlO_2$, la chaux $CaO, Ca(OH)_2$ pour attaquer la structure des matières à participer et favoriser ainsi la création d'un système moins stable susceptible d'être définitivement précipité par les réactifs précédents [147].

III.3.2. Flocculation :

C'est l'agrégation des particules déchargés par transport et mise en contact les unes et les autres. Elle conduit à la formation des flocons ou floes, capables d'être retenus dans une phase ultérieure du traitement de l'eau. On peut distinguer les flocculants par leur nature (minérale ou

organique), leur origine (synthétique ou naturelle) et le signe de leur charge électrique (anionique, cationique, non ionique).

Parmi les flocculants, on peut citer : les flocculants minéraux et les flocculants organique [148,42].

➤ **Les flocculants minéraux :**

On peut citer : certaines argiles, les carbonates de calcium précipité, le charbon actif en poudre, le sable fin ...etc.

➤ **Les flocculants organiques :**

Certains sont fabriqués à partir de produits naturels, ce sont les alginates (extrait d'algues), les amidons (extraits de graines végétales), certains dérivés de la cellulose, certaines gommés...etc. D'autres flocculants sont entièrement synthétisés. On distingue d'une part, les polyacrilamides à longue chaîne et à haute masse molaire, et d'autre part, les polyamines qui ont en générale des chaînes plus courtes et de masse plus basses.

III.4. L'électrocoagulation :

III.4.1. Historique :

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par **Webster [161]** qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, **Harries** dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui étaient deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique.

En 1946, **Stuart** étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique. **Bollina (1947)**, se base sur les résultats de Stuart et réalise une comparaison économique des deux procédés.

Il estime que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques. Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes :

Holden (1956) s'intéresse à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que **Sadek (1970)** propose un traitement des eaux usées en éliminant les Phosphates par EC.

Back et coll. (1974) emploient le procédé pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires. En 1975, **Strokach** en URSS, évoque divers « Electro-coagulateurs », permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture. En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, **Vik** réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques [161].

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparues plus simples et moins coûteuses. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90.

Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés d'électrochimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt. Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants. Les industries de traitement de surface ont été les premières à instaurer des procédés d'électrocoagulation, en France, dans les années 90. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés (textile, agroalimentaire, semi – conducteurs...).

L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieures aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs suivants:

- DCO : Demande chimique en oxygène,

- DBO : Demande biologique en oxygène,
- COT : Carbone organique total,
- MES : Matières en suspensions,
- TDS : Taux de solides dissous,
- TAC : Taux alcalimétrique complet,
- Les métaux lourds,
- ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent.

III.3.2. Définition :

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation-floculation. Son avantage est qu'elle permet de générer, *in situ*, des ions pouvant assurer la déstabilisation électrostatique à pH acide ou neutre. Elle a également l'avantage d'éliminer certaines pollutions (turbidité, matières colloïdales, couleur, métaux lourds) par adsorption sur les floes d'hydroxyde métallique qui se forment lorsque le pH est basique [109]. Les principaux avantages du procédé d'électrocoagulation mis en évidence par plusieurs auteurs (PERSIN et RUMEAU, 1989; POUET, 1994; SHEN et CHI, 1996) sont la compacité des installations, le volume des boues plus faible et l'élimination des particules colloïdales de petites tailles.

L'électrocoagulation (traitement électrochimique) a été une méthode peu onéreuse et efficace pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Elle a été utilisée avec succès pour le traitement de l'eau potable [99], l'eau usée issue de l'aquaculture [100], l'eau usée de l'industrie textile [101], l'eau usée industrielle [102], le lixiviat de remblai [103], l'eau usée des restaurants [104], les eaux d'égout municipales [105] et l'eau usée urbaine [106]. Elle a été également employée pour éliminer le phénol [107] et les agents tensioactifs [108] des eaux usées industrielles.

III.4.3. Principe du procédé :

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) (**Mohammad et coll., 2005**).

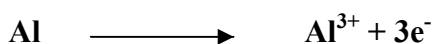
La **Figure (III.2)** suivante présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium.

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [160].

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes (cas des électrodes en aluminium) sont :

➤ **A l'anode :**

L'oxydation du métal :



La formation de l'hydrogène :



➤ **A la cathode :**

La réduction de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^{-} \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^{-}$

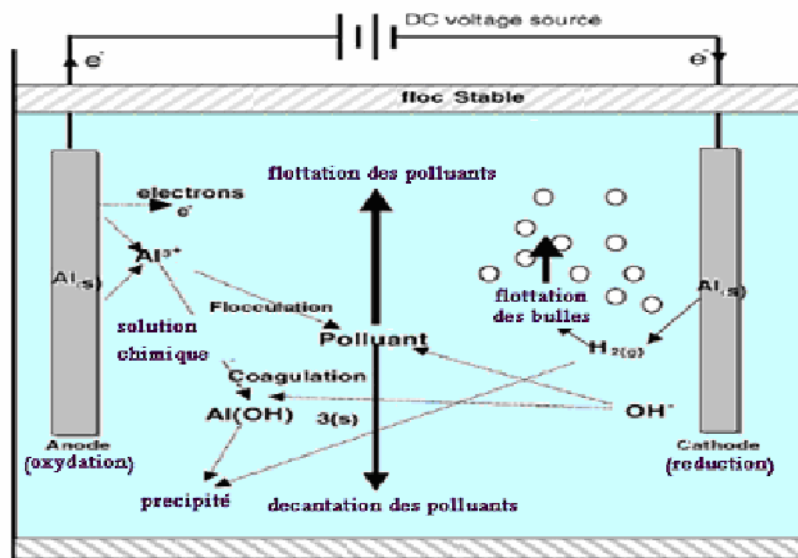


Figure III.2 : Schéma du principe de l'électrocoagulation [153].

Il est aussi possible d'utiliser d'autres métaux comme anode soluble. Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée.

Dans le cas d'une anode en aluminium, le cation métallique formé est Al^{3+} [153, 159] tandis que l'utilisation d'une électrode en fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe^{2+} , qui peuvent s'oxyder en présence d'oxygène dissous ou bien par auto oxydation pour donner les ions ferriques Fe^{3+} [156, 154, 155].

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [150].

On peut distinguer:

- Les mono complexes tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.
- Les poly complexes tels que $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{6+}$.
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 .

Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de précipités, puis de floccs facilement éliminables. La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électro-chimiquement (in situ) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre.

En revanche, les procédés classiques basés sur la coagulation chimique n'ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrificielle.

Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, estimées à un diamètre d'environ 10 à 100 μm d'après **Essadki et coll. (2007)**, et contribuent fortement à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant- polluant) et favorisent leur flottation.

Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours, ne s'intéressent pas aux bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC. Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu [152].

Plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de deux façons :

- Par décantation [157, 149].
- Par flottation [156, 159].

Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâce à un bassin de décantation [151]. Il existe certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même [158]. Cela concerne, la plupart du temps, des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation ou flottation. Cette dernière, est assistée par une injection d'air comprimé, dans la majorité des cas.



Chapitre IV :

Matériels et Méthodes utilisées

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes d'analyses utilisées pour réaliser l'étude de la combinaison photo-catalyse électro-flottation. Nous rappelons dans ce contexte que l'analyse des procédés s'est déroulées selon trois axes. Le premier axe de recherche s'est intéressé à l'étude du procédé de la photo-catalyse hétérogène. Le deuxième s'est orienté vers l'étude détaillée du phénomène d'électro-flottation électrocoagulation. Le troisième est consacré pour évaluer et mettre en évidence les valeurs obtenues par le couplage des deux procédés photo-catalyse hétérogène – électro-flottation.

Ce travail se focalise aussi sur l'étude de l'effet de certains paramètres sur les trois procédés étudiés.

La méthodologie suivie et l'ensemble de matériels utilisé sont présentés ci-dessous.

IV.1. Matériels :

IV.1.1. Dispositifs expérimentaux :

Dans ce travail, trois dispositifs ont été mis en place :

- Un dispositif photo-catalytique en recirculation.
- Un dispositif électrochimique en recirculation.
- La combinaison des deux dispositifs cité au dessus pour.

Ces trois dispositifs sont décrits ci-dessous :

A. Le photo-réacteur :

Ce photo-réacteur (**Figure IV.1**) est constitué d'un bâti sur lequel sont installés un réservoir en verre, un réacteur en verre de volume de 1L est recouvert de l'extérieur par du papier aluminium empêchant la propagation et la diffusion des UV vers l'extérieur d'une part et de refléter les rayonnements à l'intérieur de la solution à dégrader d'autre part. Une pompe assurant la recirculation de la solution à traiter entre le réacteur et le réservoir qui est de volume de 1.5L. Le réacteur et le réservoir comportent une double enveloppe qui permet de thermostatier l'enceinte du réacteur par la circulation d'un fluide fixé à une température bien définie.

Il est équipé d'une lampe plongeante centrale qui est placée dans une enveloppe de verre refroidie par la recirculation d'eau.

Un flux d'air est injecté dans la solution pour favoriser la photo-dégradation du polluant et ce débit d'air est contrôlé par une pompe d'air. L'agitation du mélange réactionnel est assurée par un agitateur magnétique avec un barreau magnétique à l'intérieur du réacteur et une agitation mécanique est assurée par un agitateur mécanique qui est immergé dans le réservoir en verre.

La lampe utilisée au cours de ce travail, afin d'assurer une illumination adéquate du milieu réactionnel est une lampe fluorescente produite par Philips sous la référence PL-L24W/10/4P. Le spectre d'émission a été fixé vers 631 nm.

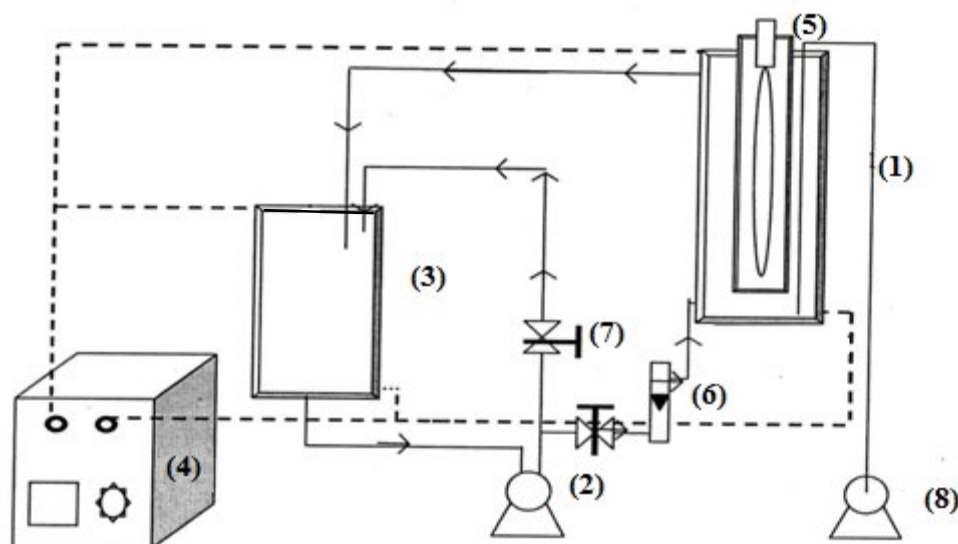


Figure IV.1 : Schéma du réacteur en circulation.

1/ Réacteur.	5/ Lampe UV.
2/ Pompe à eau.	6/ Débitmètre.
3/ Réservoir.	7/ Vanne.
4/ Cryostat.	8/ Pompe à air.

B. La cellule de l'électro-flottation :

La forme de la cellule électrochimique est généralement de conception cylindrique ou parallélépipédique rectangulaire [163].

Des essais ont été réalisés dans un prototype de cellule électrochimique (**Figure IV.2**) d'une forme cylindrique. Elle est alimentée par le fond, assurant ainsi un écoulement ascendant au sein de cette unité, de ce fait on assiste à un mouvement Co-courant de liquide et de flux de bulles formées. Après avoir séjournée dans cette cellule, l'eau est acheminée gravitairement dans un réservoir. La recirculation de l'eau est assurée par une pompe péristaltique.

Cette unité est munis de paires d'électrodes, de surface égale à 40 cm^2 chacune, elles sont installées horizontalement au milieu et au fond de la cellule électrochimique sur des supports en téflon, comportant des encoches qui permettent de varier la distance inter-électrodes. L'alimentation en courant de ces dernières est assurée par un générateur à courant continu, fournissant une tension variable entre 0 et 30V et une tension de 0 à 3A.

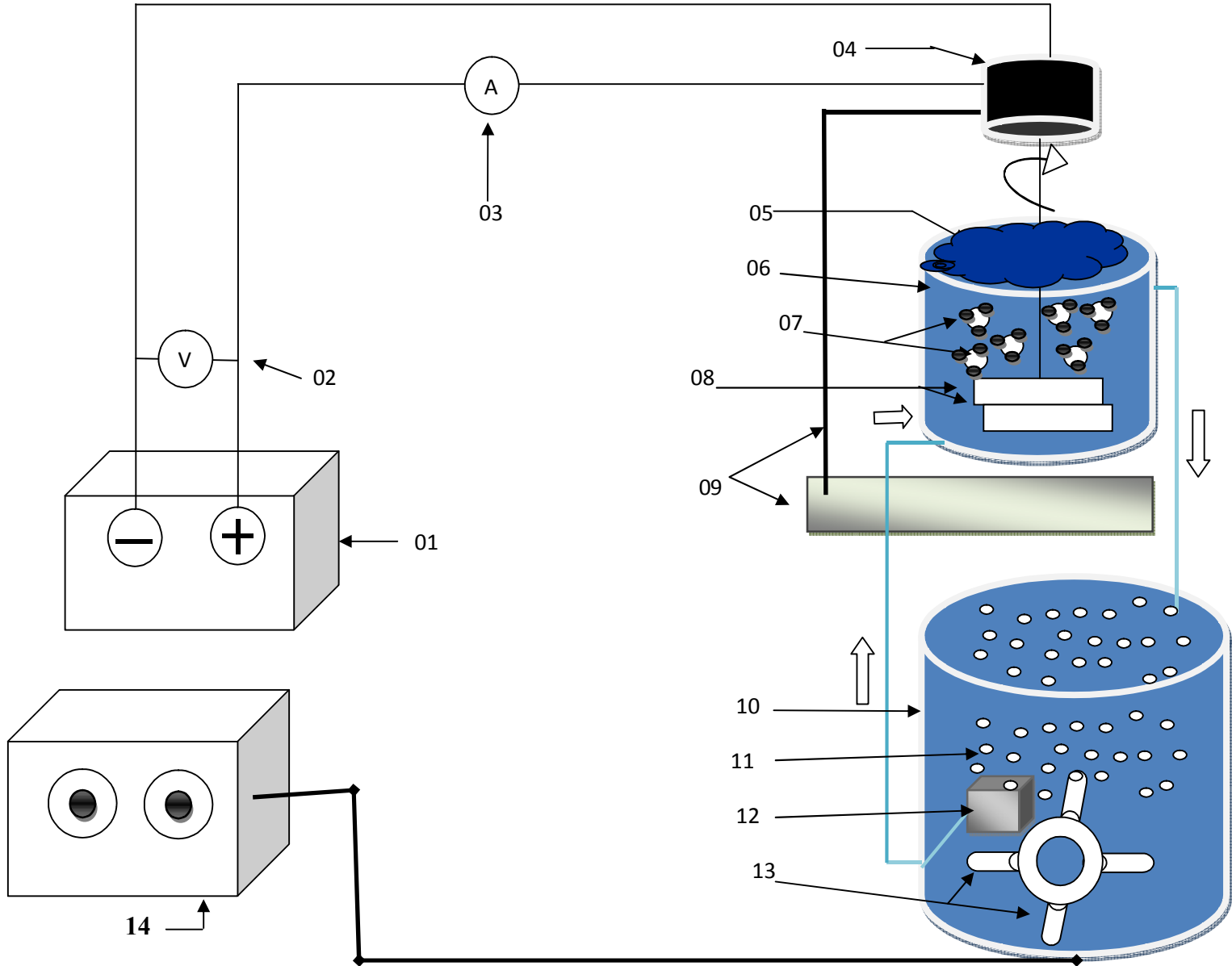


Figure IV.2 : la cellule d'électro-flottation.

(1) Générateur de puissance.	(8) Électrodes.
(2) voltmètre.	(9) Support de réacteur.
(3) ampèremètre.	(10) Eau à analyser.
(4) Réacteur.	(11) bulles d'oxygène.
(5) Boue flottante.	(12) Pompe péristaltique.
(6) Cellule d'électroflottation.	(13) Filtres d'oxygène.
(7) Bulles de gaz.	(14) générateur d'oxygène.

C. La cellule de la combinaison :

Les essais de la combinaison sont menés avec un colorant cas de Bleu d'indanthrène RS, la solution est traitée dans le dispositif expérimental qui est décrit dans la **Figure (IV.3)**. Le dispositif expérimental comporte une cellule d'électro-flottation d'un volume de 4.5 L comportant deux électrodes en aluminium distantes de 16 mm pour chacune, reliée à un autre réacteur photo-catalytique d'un volume de 1.5 L, comportant une lampe UV. La solution à traiter est contenue dans un réservoir.

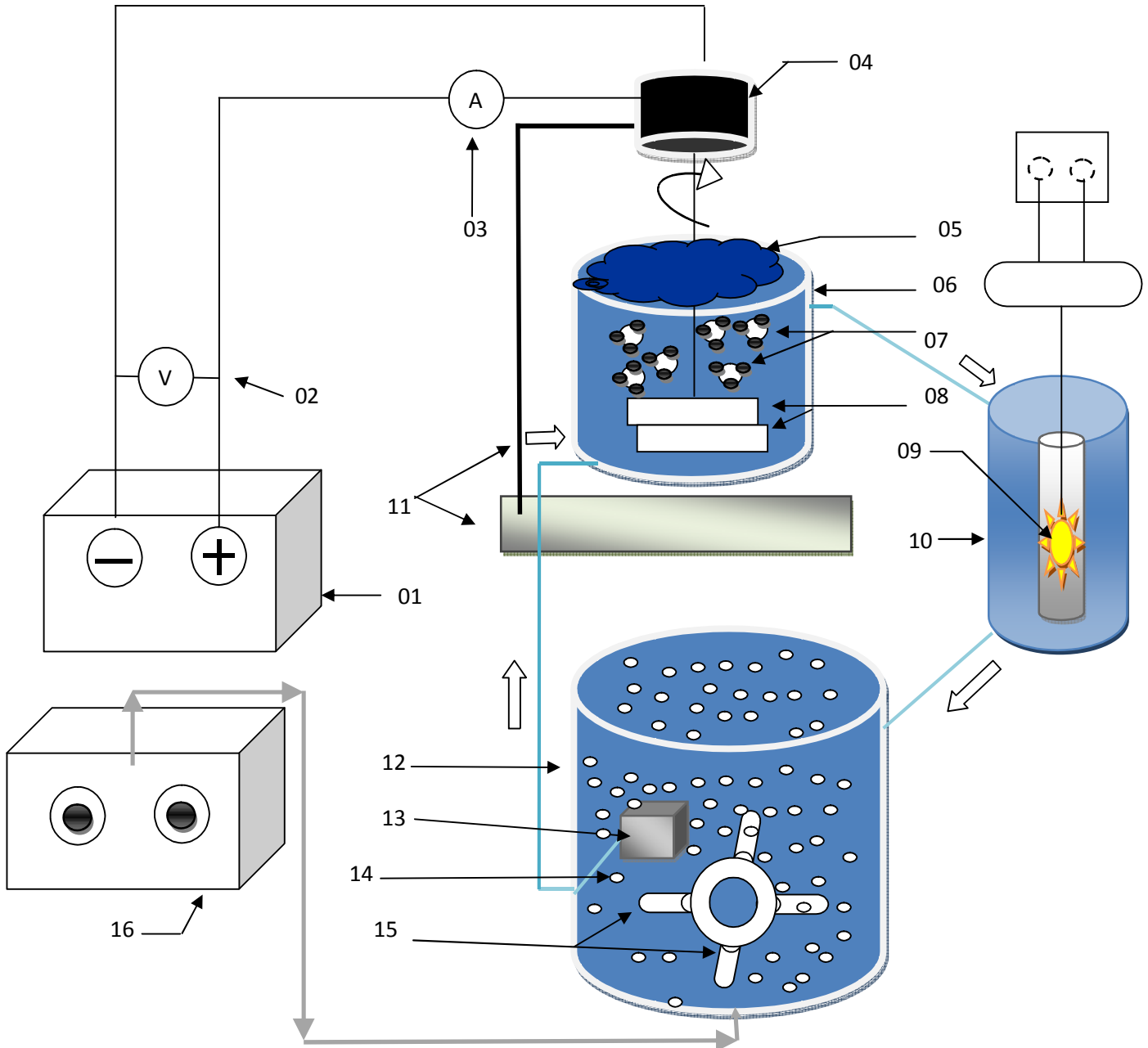


Figure IV.3 : la cellule de la combinaison.

(1) Générateur de puissance.	(9) lampe Ultraviolet.
(2) Voltmètre.	(10) Cellule de la photo-catalyse.
(3) Ampèremètre.	(11) Support de réacteur.
(4) Réacteur.	(12) Réservoir.
(5) Boue	(13) Pompe
(6) cellule d'électro-flottation.	(14) Bulles d'oxygène.
(7) bulles de gaz.	(15) Filtres d'oxygène.
(8) Electrodes.	(16) Générateur d'oxygène.

IV.1.2. Les produits :

Différents produits chimiques ont été utilisés, leurs caractéristiques et propriétés sont décrites ci-dessous :

i. Le colorant :

Le colorant utilisé dans ce travail est le Bleu d'indanthrène RS.

❖ Bleu d'indanthrène RS :

Le bleu d'indanthrène ou bleu d'indanthrone (PB60) est un pigment anthraquinonique de teinte bleue vive à tendance rougeâtre.

Sa formule brute est $C_{28}H_{14}N_2O_4$. Il se caractérise par sa transparence et son fort pouvoir colorant. Beaucoup plus cher (10 fois) qu'un bleu phtalo, son utilisation est en baisse.

Il a été découvert en 1901 par R. Bohn de la BASF. Mais ce n'est que dans les années 1950 que le colorant a été transformé en pigment.

Il est apparu sous le nom de *bleu indien* dans le catalogue de la maison Lefranc (aujourd'hui Lefranc & Bourgeois) de 1934.

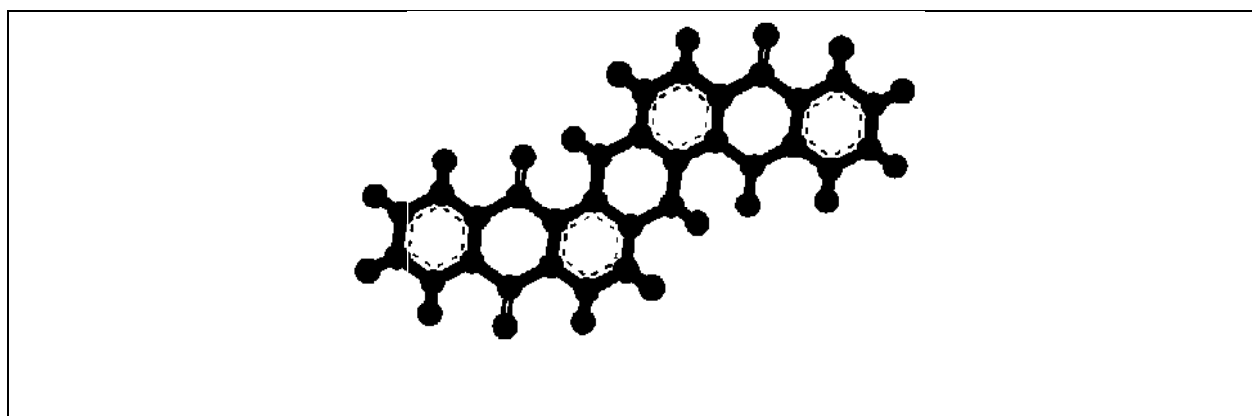
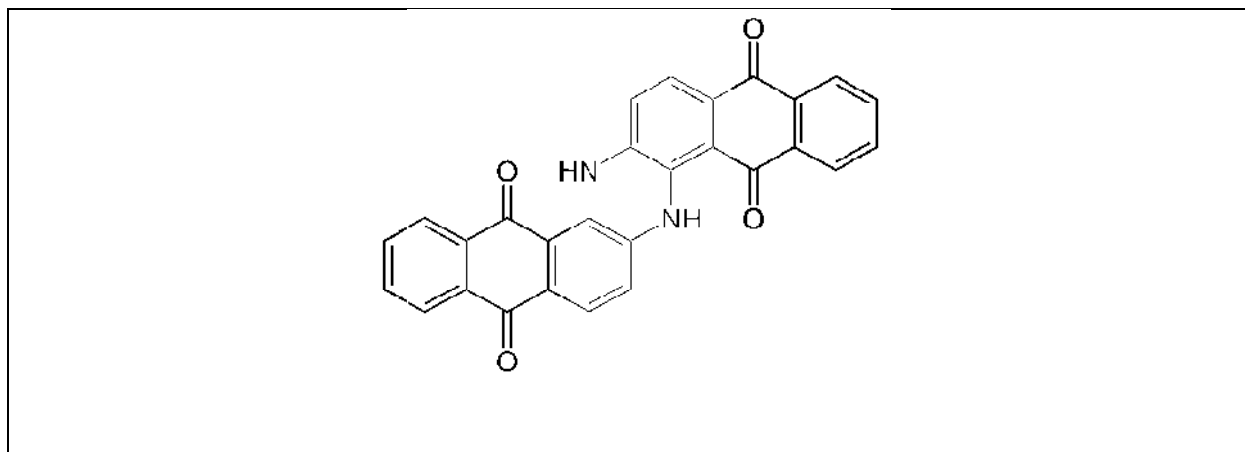


Figure IV.4 : Structure de Bleu d'indanthrène RS.

Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_{28}H_{14}N_2O_4$
Masse molaire	$442,4218 \pm 0,025$ g/mol C 76,01 %, H 3,19 %, N 6,33 %, O 14,47 %

ii. Le catalyseur utilisé :

Le catalyseur utilisé au cours de ce travail est l'oxyde de zinc (ZnO) et cela suite à ses propriétés fondamentales attractives, de son large gap direct et de sa grande énergie de liaison d'excitation.

➤ L'Oxyde de Zinc :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis deux à trois ans en raison de ses propriétés fondamentales attractives, de son large gap direct, de sa grande énergie de liaison d'excitation, de sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable et de sa non-toxicité (165,164, 57). Le tableau suivant présente quelques propriétés du ZnO.

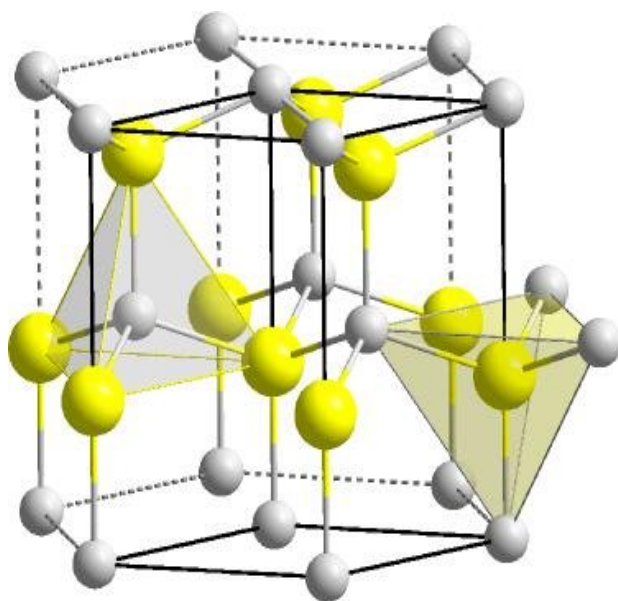


Figure IV.5 : Structure Wurtzite et sites tétraédriques [166].

Propriétés électriques	
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	-5,658
Point de fusion à 1.06 Bars (°C)	1975
Chaleur spécifique ($w.m^{-1}.K^{-1}$) à 20°C à 1000°C	37 4
E_g (eV) à 27°C.	3.1~ 3.2
La force de cohésion des excitons (meV).	60
Liaison Zn-O (Å).	2,016
Liaison O-O (Å).	5,303
Liaison Zn-Zn (Å).	5,304
masse volumique (gcm^{-3})	5.72

Tableau IV.1: Propriétés électriques du ZnO [169, 168, 167].

IV.2. Méthodes utilisées :

IV.2.1. La combinaison (photo-catalyse hétérogène – électro-flottation) :

L'objectif de la présente étude est de montrer l'avantage des deux procédés appliqués pour le traitement des effluents de l'industrie textile, donc cette étude est consacrée à l'évaluation des performances et l'optimisation de ces procédés. Puis un intérêt est donné à leur combinaison.

Pour atteindre ces objectifs, on a suivi une méthodologie, qui consiste en l'optimisation des conditions opératoires conduisant à un taux d'élimination de colorant maximal. L'effet des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de l'opération sera évalué. Une fois que les conditions optimales des deux procédés sont obtenues, elles sont utilisées pour la combinaison prévue.

➤ Principe :

Les effluents textiles contenant des colorants sont souvent très complexes et nécessitent des traitements intensifs.

De nos jours, la combinaison de deux ou plusieurs techniques opératoires, en se servant des progrès scientifiques permettant une bonne commande de procédé est devenue une alternative intéressante.

Dans cette étude un effluent textile cas d'une eau colorée de Bleu d'indanthrène RS a été traité par un procédé combiné. Le traitement comporte deux étapes :

- ✚ La première est une électro-flottation, cette dernière a été utilisée pour exploiter son rôle de séparation liquide – solide, et aussi pour améliorer l'efficacité de traitement.
- ✚ Dans la deuxième étape qui succède la première, la photo-catalyse hétérogène où l'efficacité de la dégradation photochimique dans ce cas est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseur (cas de ZnO) qui présente une stabilité photochimique et une activité photo-catalytique favorable au traitement des colorants.

Les conditions opératoires telles que : la densité du courant, la concentration de l'oxygène (le débit d'air) et la concentration de catalyseur ont été déterminées.

IV.2.2. La spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière [170].

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité i du faisceau initial.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert [170].

➤ **La loi de Beer-Lambert :**

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon .l.C$$

Avec:

A : Absorbance

ϵ : coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore).

l : épaisseur de la cellule optique.

C : la concentration de soluté.

➤ **Principe de la spectroscopie UV-visible :**

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée [171]. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière: elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé «domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage.





Chapitre V :

Résultats et Discussions

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des performances des procédés utilisés (la photo-catalyse hétérogène, l'électro-flottation, la combinaison photo-catalyse électro-flottation) pour le traitement des eaux contenant un colorant (Bleu d'indanthrène RS). Nous représentons les résultats obtenus, lors de la photo-dégradation de Bleu d'anthrène RS par la photo-catalyse hétérogène en analysant, l'effet de la concentration du catalyseur (ZnO), et l'influence de certains paramètres comme le débit de l'air et la température.

Pour l'électro-flottation on s'intéresse à l'étude de l'influence de certains paramètres comme : la densité du courant, l'effet de l'oxygène et la distance inter-électrodes. Par contre dans le troisième axe de recherche on se base sur l'évaluation des performances de la combinaison photo-catalyse électro-flottation et à la lumière des résultats obtenus, nous allons discuter l'efficacité de cette combinaison comme un moyen prometteur dans le domaine de traitement des effluents de l'industrie textile.

V.1. Dégradation photo-catalytique de Bleu d'anthrène RS :

V.1.1 : Effet de la concentration du colorant :

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces derniers est une étape importante. L'étude des cinétiques de réaction photo-catalytique de Bleu d'anthrène RS en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorant on prend (10 mg/l et 20 mg/l) avec les paramètres constants suivants :

- ❖ ZnO = 1 g/l ;
- ❖ Q = 1,2 l ;
- ❖ $Q_{\text{air}} = 1 \text{ l/min}$;
- ❖ $\lambda = 631 \text{ nm}$;
- ❖ T = 20 C° ;
- ❖ Agitation (Centrifugeuse) = 3000 tr/min ;

La figure V.1 : rapporte les variations des absorbances des colorants en fonction du temps pour chaque concentration, on remarque qu'il y a une dégradation du colorant pour les différentes concentrations.

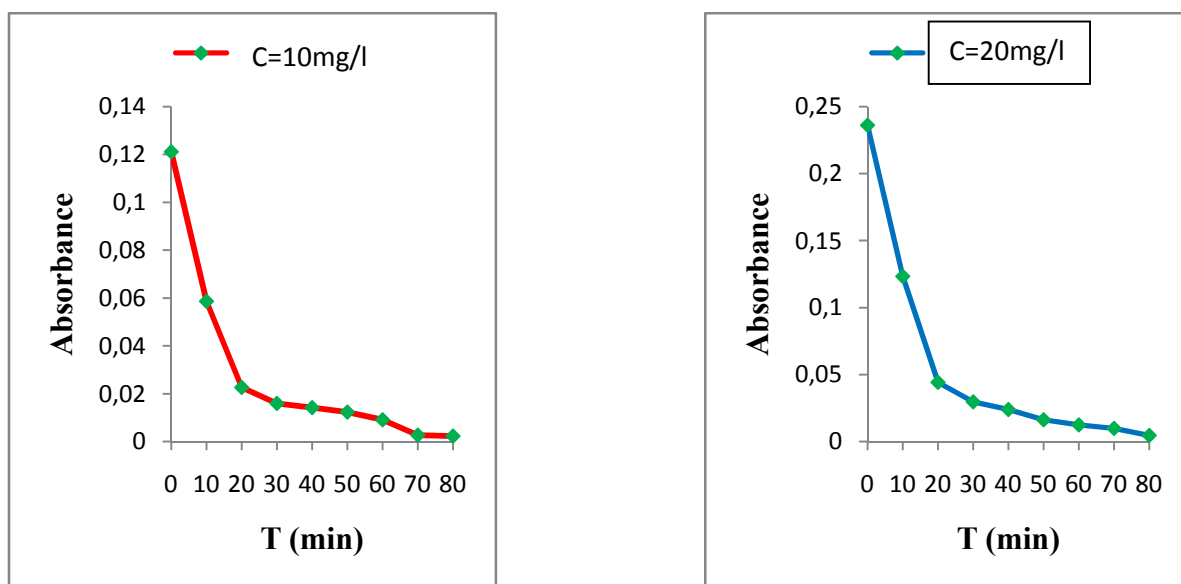


Figure V.1. : Variation des absorbances en fonction de temps pour différentes concentrations du colorant.

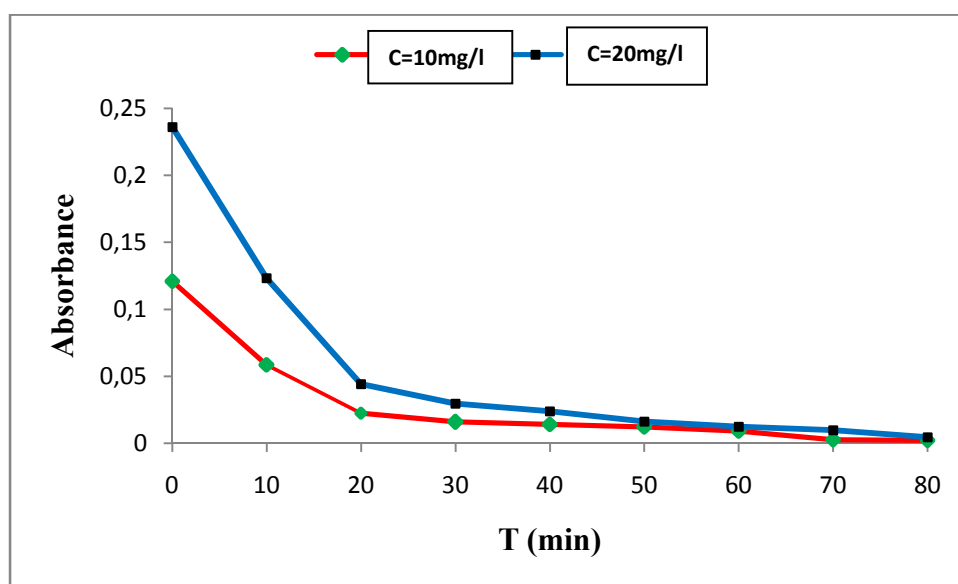


Figure V.2 : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes concentrations initiale.

La figure V.2 montre que, lorsqu'on irradie la solution, le temps nécessaire pour la décoloration est en fonction de la concentration initiale. En outre la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition n'est long. La photo-catalyse avec le ZnO est donc est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse.

Donc la concentration est $C = 10 \text{ mg/l}$.

Les résultats des rendements pour les différentes concentrations du catalyseur ZnO sont récapitulés dans la **figure V.3** ci-dessous :

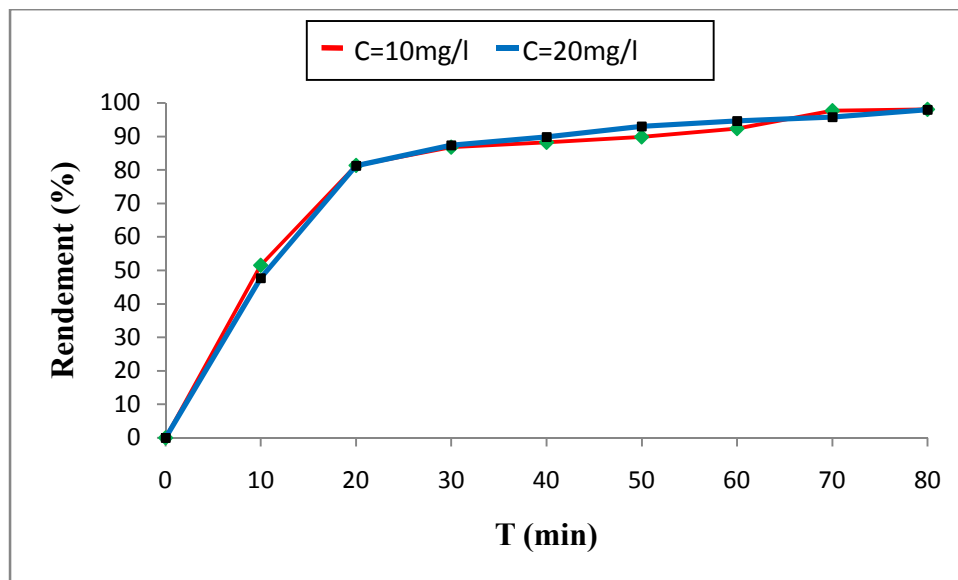


Figure V.3 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de décoloration.

En photo-catalyse, la dégradation est fortement influencée par la concentration initiale, le processus est favorable aux faibles concentrations, c'est ce qui apparaît sur la figure (). En ce qui concerne les colorants, des résultats semblables ont été rapportés pour l'oxydation photo-catalytique du Méthyle Orange (MO), la Rhodamine 6G (R6G) (**Kansal et al., 2006**), le direct bleu 53 (**Sobana and Swaminathan, 2006**), le réactif black 5 (**Tang and Chen, 2004**) et le Réactive Red 198 (**Mahmoodi et al., 2006**).

L'influence de la concentration initiale est due aux raisons suivantes :

1. Quand la concentration en colorant augmente la quantité de colorant adsorbée sur la surface extérieure du catalyseur augmente, ce qui a pour effet de diminuer son activité catalytique.
2. L'augmentation de la concentration en colorant diminue également la longueur du chemin du champ photonique traversant la solution colorée.
3. A des concentrations élevées, les molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur,

réduisant ainsi la production de paires h^+/e^- (**Habibi et al., 2007; Konstantinou and Albanis, 2004**).

Pour les colorants, l'efficacité de la dégradation diminue quand les concentrations augmentent (contrairement aux solutions incolores). La raison présumée est que pour les fortes concentrations en colorant, la génération de radicaux OH^\bullet à la surface du photo-catalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules de colorant. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du colorant lui-même. À une forte concentration en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par les particules de TiO_2 ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces OH^\bullet et $O_2 \cdot$ diminuent, [**Mills et al., 1993; Tang et al., 1995; Reutergarth et al., 1997; So et al., 2002; Grzechulska et al., 2002; Daneshvar et al., 2003**].

La majeure partie de la dégradation se produit dans la zone irradiée (zone de réaction), où l'intensité de l'irradiation est beaucoup plus élevée que dans le reste du système, [**Zhang et al., 1995 (cité dans Konstantinou et al., 2004)**]. Ainsi, à une plus forte concentration en colorant, la dégradation diminue dans les zones loin de la source d'irradiation ou de la zone de réaction à cause du retard de pénétration de la lumière. Par conséquent, l'augmentation de la concentration initiale du colorant, exige une augmentation de la surface de catalyseur nécessaire pour la dégradation, [**Neppolian et al., 2002**].

V.1.2 : Effet de la concentration de catalyseur sur la photo-dégradation du colorant :

La quantité du photo-catalyseur est un paramètre important pouvant affecter le processus de dégradation. Par conséquent une évaluation de l'effet de l'augmentation de la quantité d'Oxyde de Zinc allant de 1g/l à 3 g/l dans une série d'expérience sous l'effet des paramètres suivants :

- ❖ $Q = 1.2 \text{ l}$;
- ❖ $C_{col} = 10 \text{ mg/l}$;
- ❖ $\square = 631^\circ$;
- ❖ $Q_{air} = 1 \text{ l/min}$;
- ❖ $T = 20 \text{ C}^\circ$;
- ❖ Agitation = 3000 tr/min ;

La figure V.4: rapporte les variations des absorbances des colorants en fonction du temps pour chaque concentration, on remarque qu'il y a une dégradation du colorant pour les différentes concentrations de catalyseur.

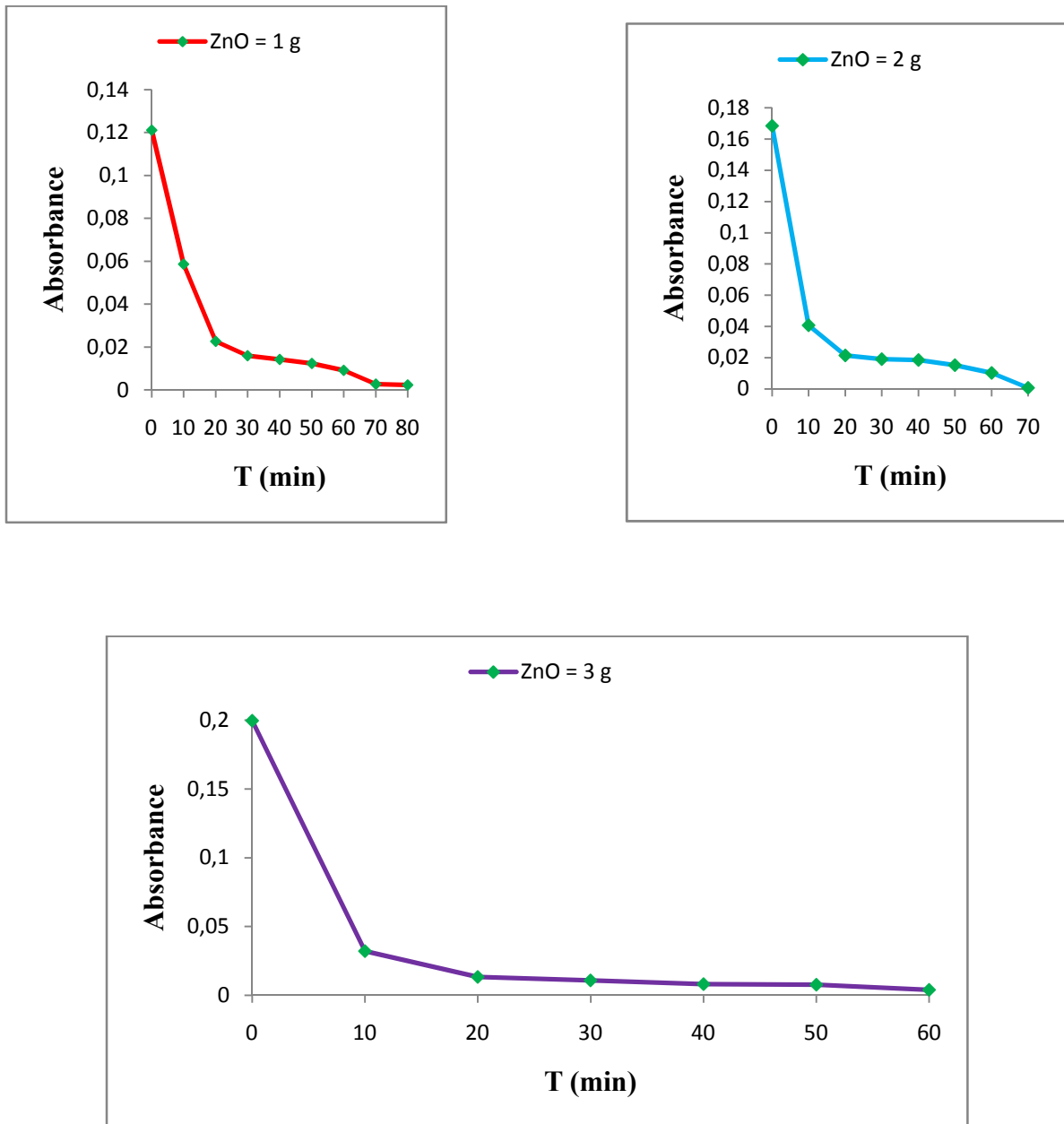


Figure V.4 : Variation des absorbances en fonction de temps pour les différentes concentrations du catalyseur.

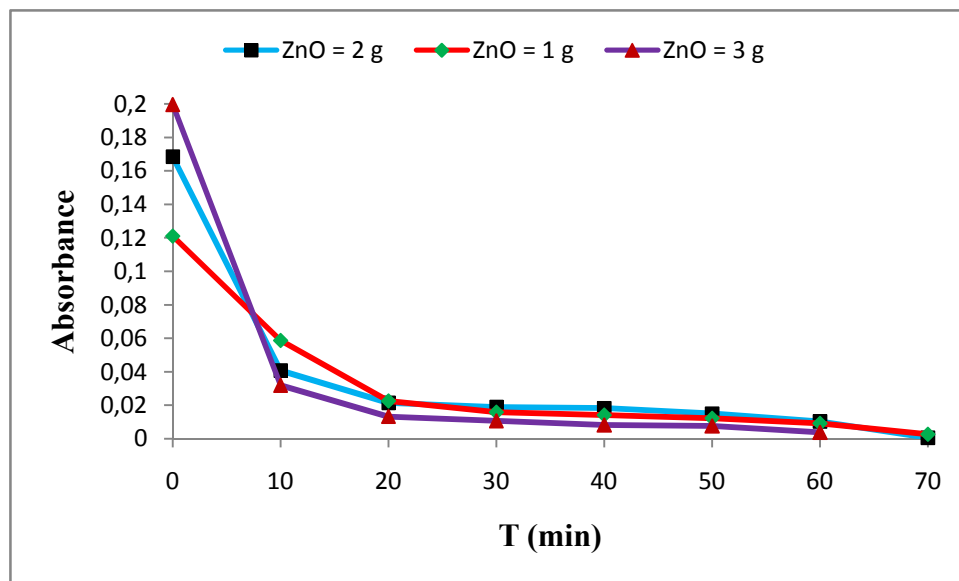


Figure V.5 : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes concentrations ZnO.

Les résultats des rendements pour les différentes concentrations du catalyseur ZnO sont récapitulés dans la **Figure V.6** ci-dessous :

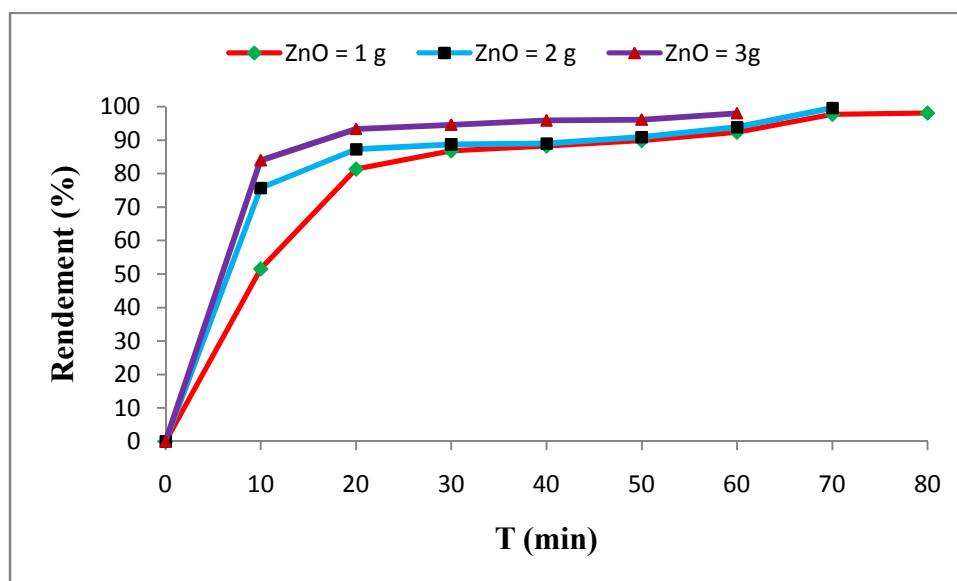


Figure V.6 : Effet de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de décoloration.

Les résultats montrent que le taux de dégradation est affecté par la masse du photocatalyseur, celui-ci augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une masse en photocatalyseur égale à 3 g /L, tout en notant que les meilleurs taux, pour la concentration

optimale, sont obtenus pour le ZnO de la valeur optimale 3 g/l. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés dans la littérature (**Silva *et al.*, 2003**).

En conclusion, le taux de décoloration croît avec la concentration du photo-catalyseur jusqu'à une valeur optimale, correspondante à la saturation de l'absorbance photonique du semi-conducteur pour un flux photonique donné, elle est égale à 3 g/L dans notre cas. Le même résultat (pour le colorant DR) a été obtenu par **Silva *et al.* (2006)** et **Bizani *et al.* (2006)**.

V.1.3 : Effet de la concentration de l'oxygène :

Les paramètres constants :

- ❖ ZnO = 1g/l ;
- ❖ $C_{col} = 10$ mg/l ;
- ❖ Q = 1,2 l ;
- ❖ T = 20 C° ;
- ❖ Agitation = 3000 l/min ;
- ❖ $\square = 631$ ° ;

En photo-catalyse, la vitesse de réaction d'oxydation est limitée par la vitesse de séparation de charges photo-générées en absence d'accepteurs d'électrons. La recombinaison des charges (e^-/h^+) est un facteur limitant qui réduit l'efficacité photo-catalytique. L'oxygène présent en solution joue le rôle d'accepteur d'électrons et favorise ainsi la séparation des charges.

Figure V.7 : rapporte les variations des absorbances du colorant en fonction de temps pour chaque concentration du débit de l'air, on remarque qu'il y a une dégradation du colorant pour les différentes concentrations du débit de l'air.

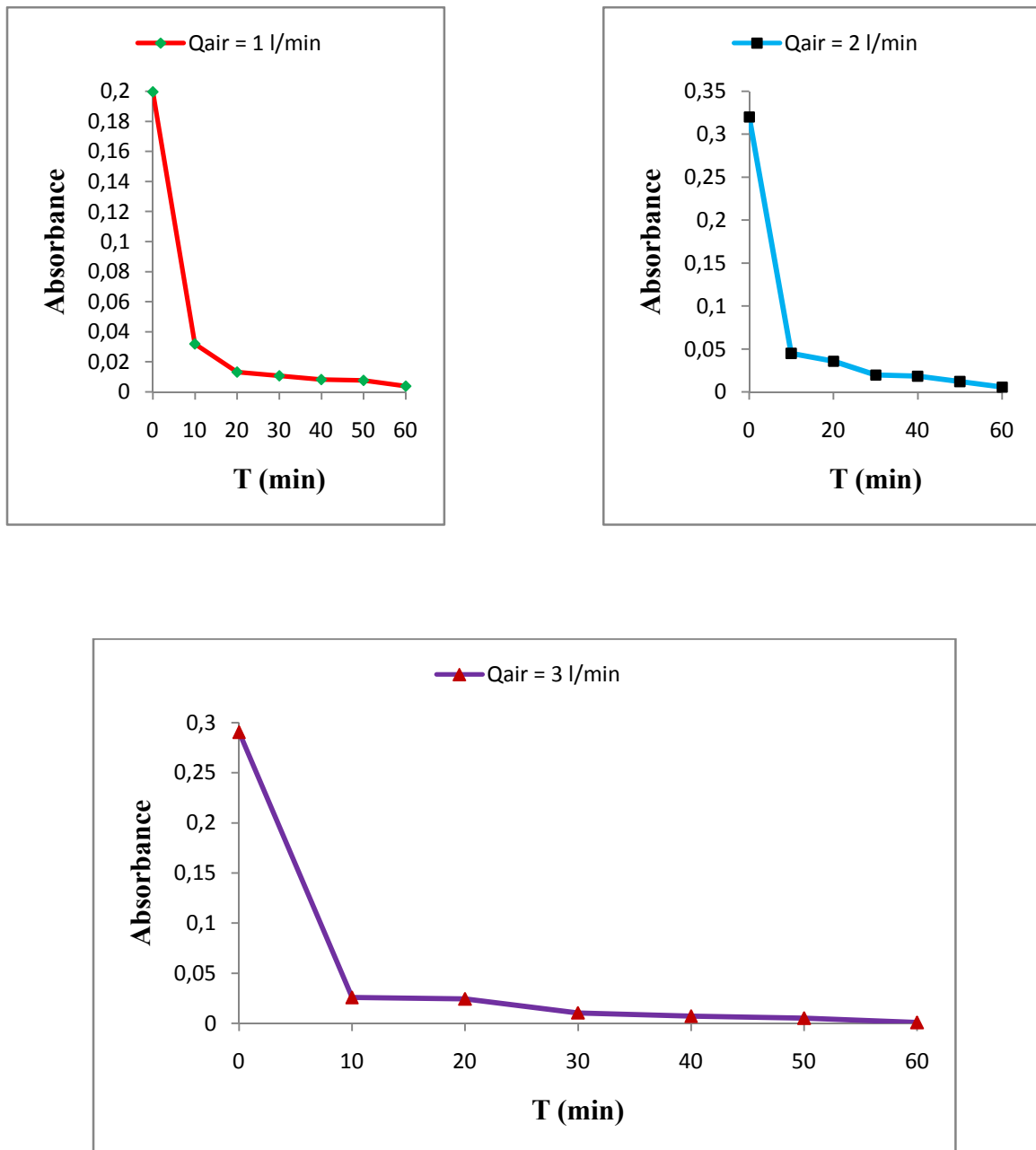


Figure V.7 : Variation des absorbances en fonction du temps pour les différents débits d'air.

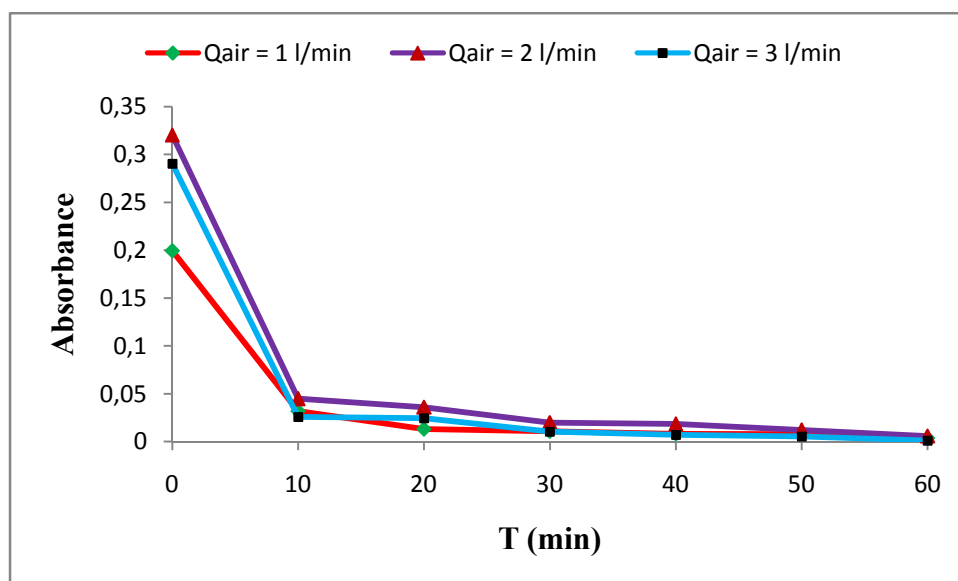


Figure V.8 : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes concentrations O_2 .

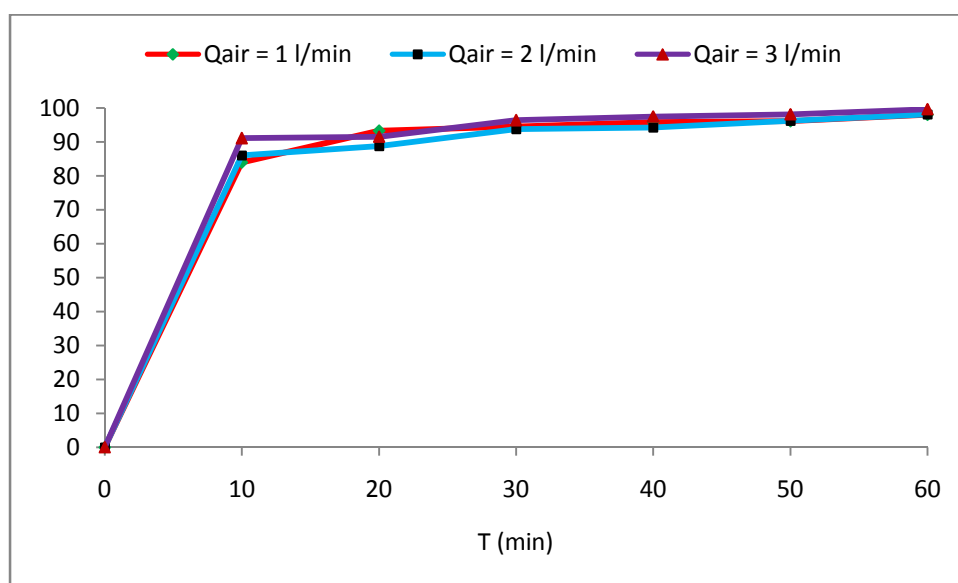


Figure V.9 : Effet de la concentration du colorant sur l'efficacité de décoloration.

L'influence de la concentration en oxygène sur la cinétique de réaction en photo-catalyse est plus souvent mise en évidence en phase gazeuse alors qu'en phase liquide la difficulté vient du fait que la réaction est polyphasique (HER, 2005). M. C. Wang *et al.* (M. C. WAN, 1992) ont montré que l'activité photo-catalytique est pratiquement inexistante pour la

dégradation du méthanol en l'absence d'oxygène. **Alberici *et al.* (ALB, 1994)** constatent une diminution de la vitesse de décomposition du phénol dans un réacteur non aéré en présence de TiO_2 en suspension en comparaison avec un réacteur aéré. **Sabat *et al.* (SAB., 1991)** n'ont pas observé de dégradation photo-catalytique de l'acide 3-chlorosalicylique après que la solution ait été dégazée à l'azote. **Hsiao *et al.* (HSI, 1983)** ont étudié en détail la vitesse de disparition du dichloro et trichlorométhane. Ils ont montré que la dégradation est beaucoup plus rapide lorsque l'on fait barboter de l'oxygène dans la solution. **Gerischer *et al.* (GER, 1991)** ont étudié le rôle que joue l'oxygène dans la photo-dégradation de quelques composés organiques à la surface d'un photo-catalyseur. Ils ont développé un modèle cinétique qui permet de prédire le maximum d'électron capturé par l'oxygène et ont trouvé que celui-ci dépend de la taille des particules ainsi que de la concentration en oxygène.

La figure V.10 : présente les résultats obtenus par **Zhou *et al.* (ZHO, 2003)** lors de la dégradation de l'Éosine B à différente pression partielle en oxygène. La constante apparente de vitesse de dégradation de l'Éosine B augmente proportionnellement en fonction de la pression en O_2 et atteint une valeur maximum de saturation pour laquelle la vitesse devient constante.

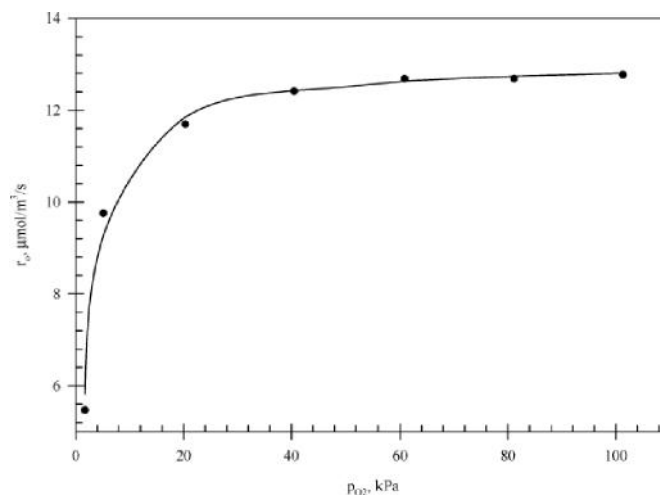


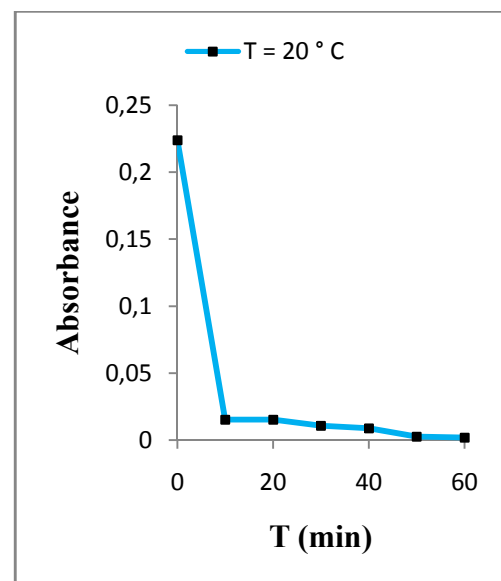
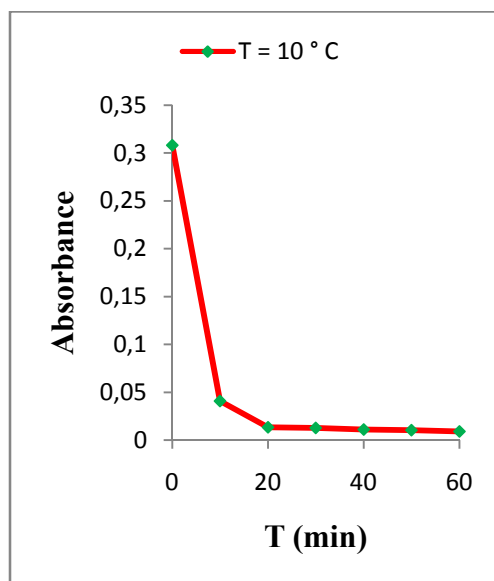
Figure V.10 : Effet de la pression en oxygène sur la vitesse de dégradation de l'Éosine B (**ZHO, 2003**)

Les vitesses et l'efficacité de la dégradation photo-assistée des matières organiques sont améliorées en présence de l'oxygène ou par l'ajout de plusieurs espèces oxydantes telles que les peroxydisulfate ou les peroxydes, [**Legrini *et al.*, 1993; Wang K.H. *et al.*, 2000, Lhomme, 2006**]. La dépendance de la concentration d'oxygène a été expliquée par la participation de l'adsorption et de l'épuisement d' O_2 à la surface du photo-catalyseur, dans

l'obscurité et pendant l'illumination. Les molécules d' O_2 , absorbées à la surface du photocatalyseur agissent comme des pièges très efficaces d'électrons de la bande de conduction, en supprimant totalement ou partiellement la recombinaison des paires d'électrons-trou de surface, l'atténuation de la recombinaison trou-électron est d'autant plus grande que la concentration en oxygène est élevée dans la solution, [Parra Cardona, 2001]. Le radical super oxyde ($O_2^{\cdot-}$) formé est un agent oxydant efficace pouvant réagir avec les substrats organiques entraînant l'ouverture des cycles aromatiques [Wang & Hong, 2000], ou participe à la formation d'autres espèces réactives.

V.1.4 : Effet de la température :

- ❖ $ZnO = 1\text{ g/l}$;
- ❖ $C_{col} = 10\text{ mg/l}$;
- ❖ $Q = 1,2\text{ l}$;
- ❖ $Q_{air} = 1\text{ l/min}$;
- ❖ Agitation = 3000 l/min ;
- ❖ $\lambda = 631^\circ$;



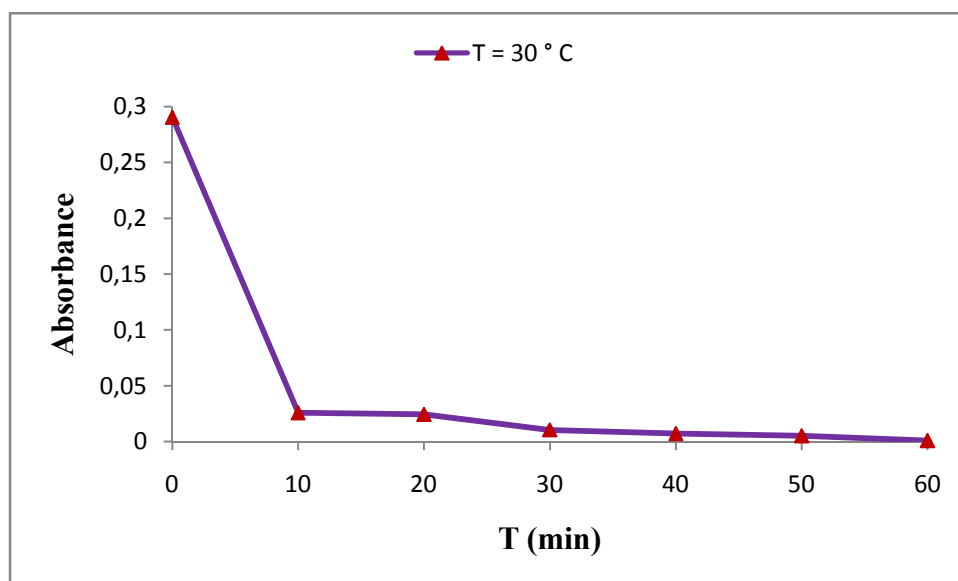


Figure V.11 : Variation des absorbances en fonction du temps pour les différentes concentrations du colorant.

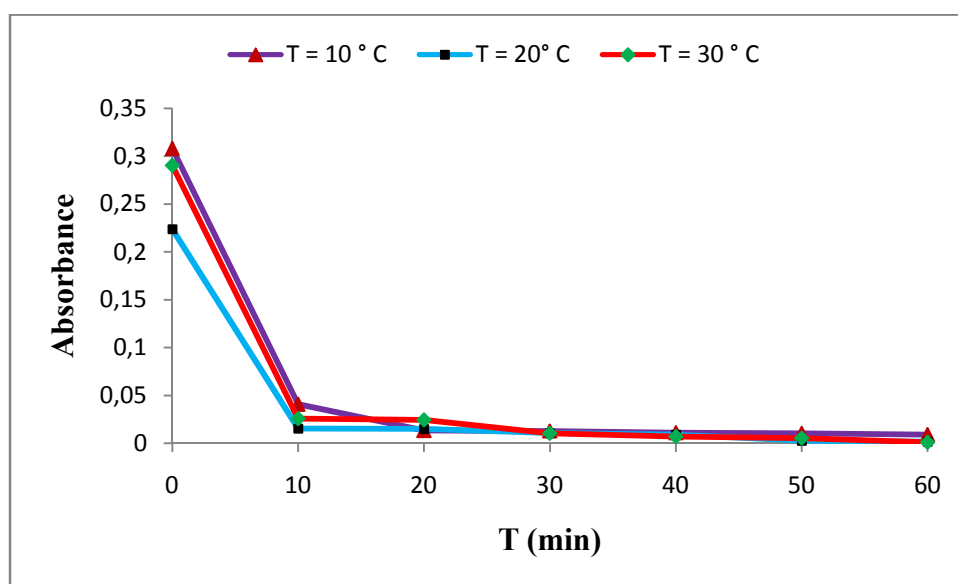


Figure V.12 : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes concentrations de températures.

Le système photo-catalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. (J.C. Simon, 2008.). L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80°C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photo-catalyse.

Toutefois, en dehors de cet intervalle, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du

processus (J.C. Simon, 2008.). L'augmentation de la constante de vitesse est très probablement dû à la fréquence croissante des collisions entre les molécules en solution qui augmentent avec l'augmentation de la température; l'énergie d'activation trouvée lors de la dégradation du 4-Nitrophenol ($E_a = 7.42 \text{ KJ mol}^{-1}$) pour $288 \text{ K} < \text{température} < 323\text{K}$ est très petite comparée à celle des réactions thermique ordinaires, [Chen & Ray, 1998]. Cependant, la plupart des photo-réactions ne sont pas sensibles à de petites variations de température, [Fox & Dulay, 1993].

D'autre part, ces énergies d'activation sont très proches de celle de la formation de radical hydroxyle, la photo-dégradation de ces matières organiques est régie par des réactions avec des radicaux hydroxyles. Ainsi très peu de cas (réaction photo-catalytiques) ont montré une dépendance à la température selon l'équation d'Arrhenius, [Herrmann, 1993; Zhang et al, 2001].

Figure V.13 : rapporte les variations des absorbances du colorant en fonction de temps pour chaque température, on remarque qu'il y a une dégradation du colorant pour les différentes températures.

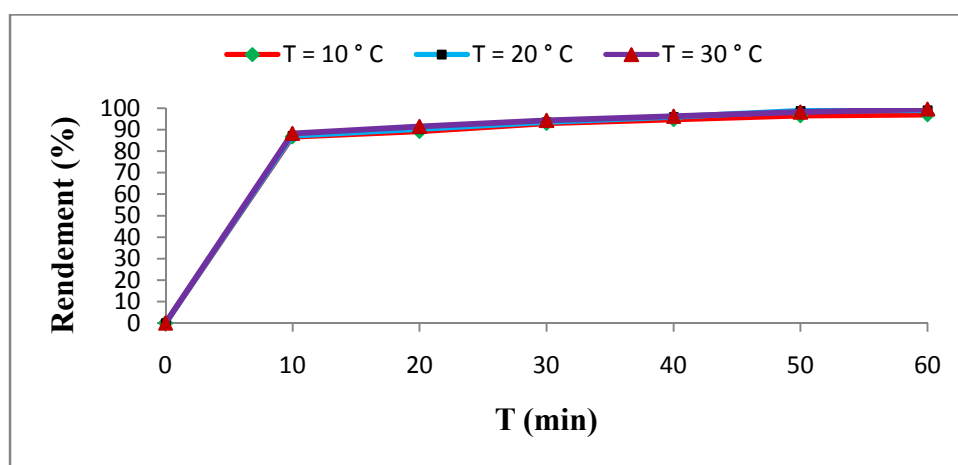


Figure V.13 : Effet de la température sur l'efficacité de décoloration.

Herrmann (HER, 1999) a montré que la température moyenne de fonctionnement lors d'une réaction photo-catalytique est comprise entre 20 et 80°C. Il note que dans cet intervalle, l'énergie d'activation " E_a " est faible (correspond à quelque KJ.mol^{-1}). Par contre, dans une gamme de température de -40 à 0°C, l'activité diminue et l'énergie d'activation " E_a " augmente. Il en est de même pour des températures supérieures à 80°C.

Cependant, un certain nombre d'auteurs rapporte une dépendance de la cinétique de photo-dégradation avec la température. **Parra *et al.* (PAR, 2004)** ont observé pour un réacteur contenant TiO₂ en suspension, une augmentation de la vitesse de dégradation de l'Atrazine lorsque la température passe de 20 à 70°C. **Zhou *et al.* (ZHO, 2003)** ont fait la même remarque pour la dégradation de l'Éosine B quand la température augmente de 10 à 50°C en utilisant du TiO₂P25 sous forme de film déposé sur une plaque en verre.

En conclusion, la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre 20°C et 80°C), d'où des économies d'énergie considérables (**J.C. Simon, 2008.**)

V.2. Dégradation électrochimique de Bleu d'indanthrène RS :

Pour étudier l'effet de la densité du courant , la distance inter électrodes et l'effet de l'oxygène sur l'efficacité de traitement ou bien sur la décoloration du Bleu d'indanthrène RS, le processus d'électro-flottation est suivi en variant les densités du courant sur un intervalle de (0.5A , 1A , 1.5A) les distances inter-électrodes (1 cm , 2 cm , 3 cm) et la concentration de l'oxygène (1 l/min , 1.5 l/min , 2 l/min) respectivement avec une concentration constantes du colorant qui est de 100 mg/l.

V.2.1. Effet de la densité du courant sur l'efficacité de traitement :

Pour étudier l'effet de la densité de courant sur le rendement d'élimination, une série d'expériences ont été effectuée avec des intensités de courant de (0.5 A, 1 A, 1.5 A) respectivement.

Les figures V. (14, 15, 16) : résume les variations des absorbances de colorant en fonction du temps pour différentes densité de courant, avec les paramètres constants suivants :

- ❖ La distance inter électrodes : 1 cm.
- ❖ La concentration de l'oxygène : 1 l/min.

D'après cette figure on remarque qu'il ya une dégradation du colorant pour les différentes densités du courant.

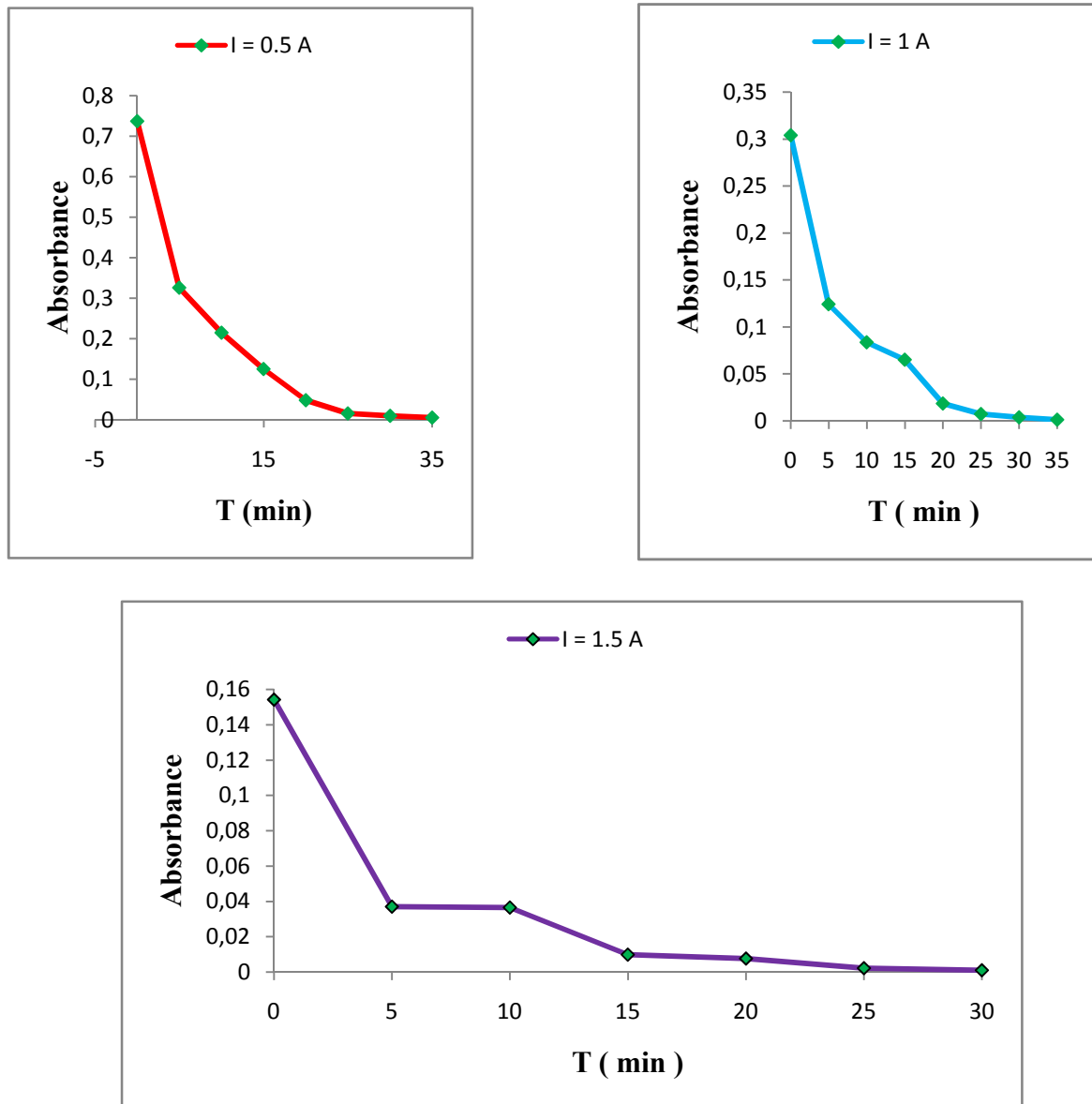


Figure V.14 : Variation des absorbances en fonction du temps pour les différentes densités du courant.

La densité de courant détermine non seulement le dosage de coagulant évalué, mais également la cadence de production des bulles et contrôle leurs tailles [196]. Il a été précédemment montré que la taille d'une bulle diminue avec l'augmentation de la densité du courant [160].

En outre, de meilleures efficacités de collection des particules flocculées pourraient être atteintes au cours de l'électro-flottation en obtenant des bulles de petite taille, ceci va avec l'augmentation de la densité de courant (JIANTUAN *et al.* 2004).

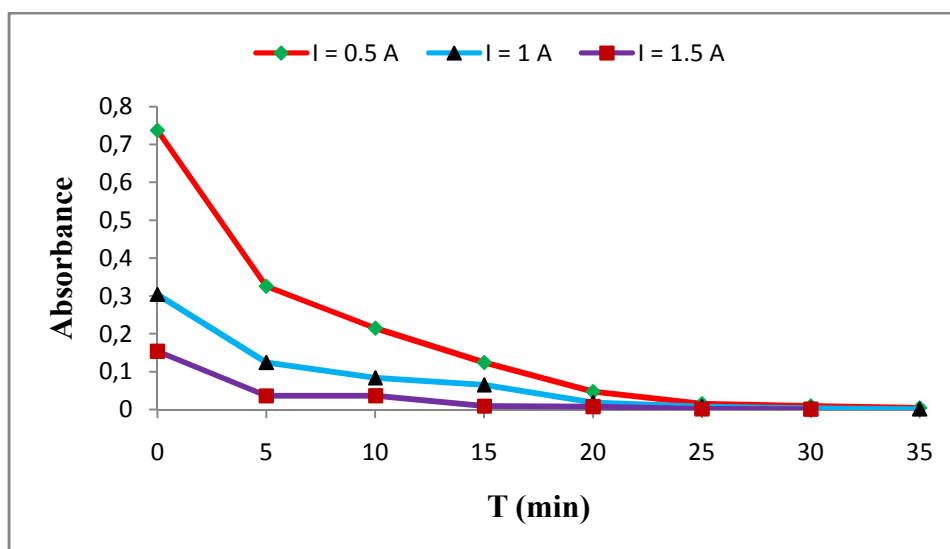


Figure V.15 : Cinétiques de dégradation de Bleu d'antrène RS à différentes densités du courant.

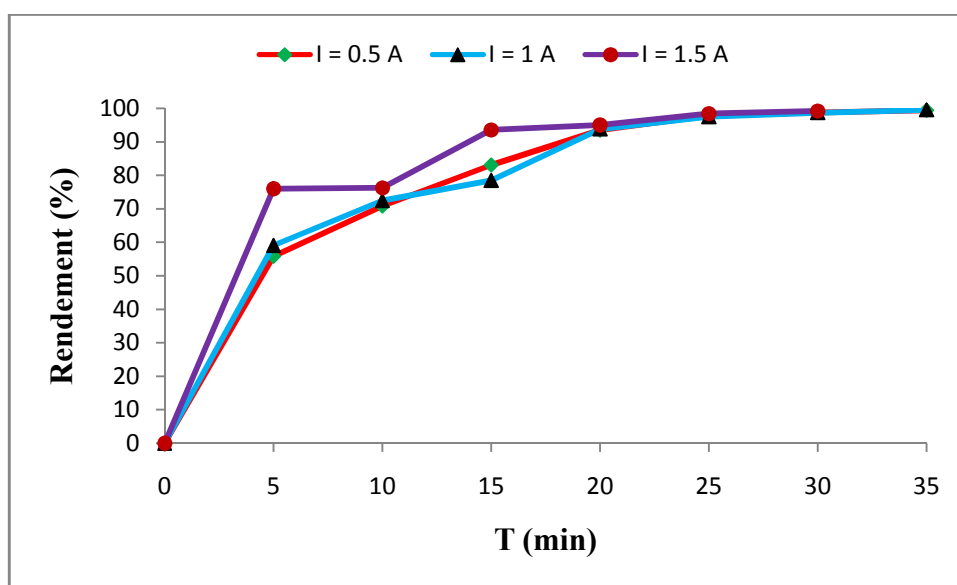


Figure V.16 : Effet de la densité du courant sur l'efficacité de traitement.

Les figures montrent une diminution notable de la couleur en fonction du temps pour différentes densités de courant, une valeur minimale de couleur est observée après 30 minutes de traitement pour une densité de courant de (37.5 mA/cm^2). Toutefois, lorsque la densité de courant augmente, l'élimination devient très importante. L'efficacité de cette opération croît avec la densité de courant. Ceci est normal, car le nombre de bulles qui correspond à la quantité de gaz dégagé aux surfaces d'électrodes est proportionnel à la densité de courant.

Il faut signaler qu'une forte densité de courant conduit à une forte gazéification ce qui perturbe le processus d'élimination.

V.2.2. Effet de la distance inter-électrodes sur l'efficacité de traitement :

Les figures V. (17, 18, 19) résument les variations des absorbances du colorant en fonction du temps pour différentes densité du courant, avec les paramètres constants suivants :

- ❖ La concentration de l'oxygène : 2 l/min.
- ❖ La densité du courant : 1.5 A.

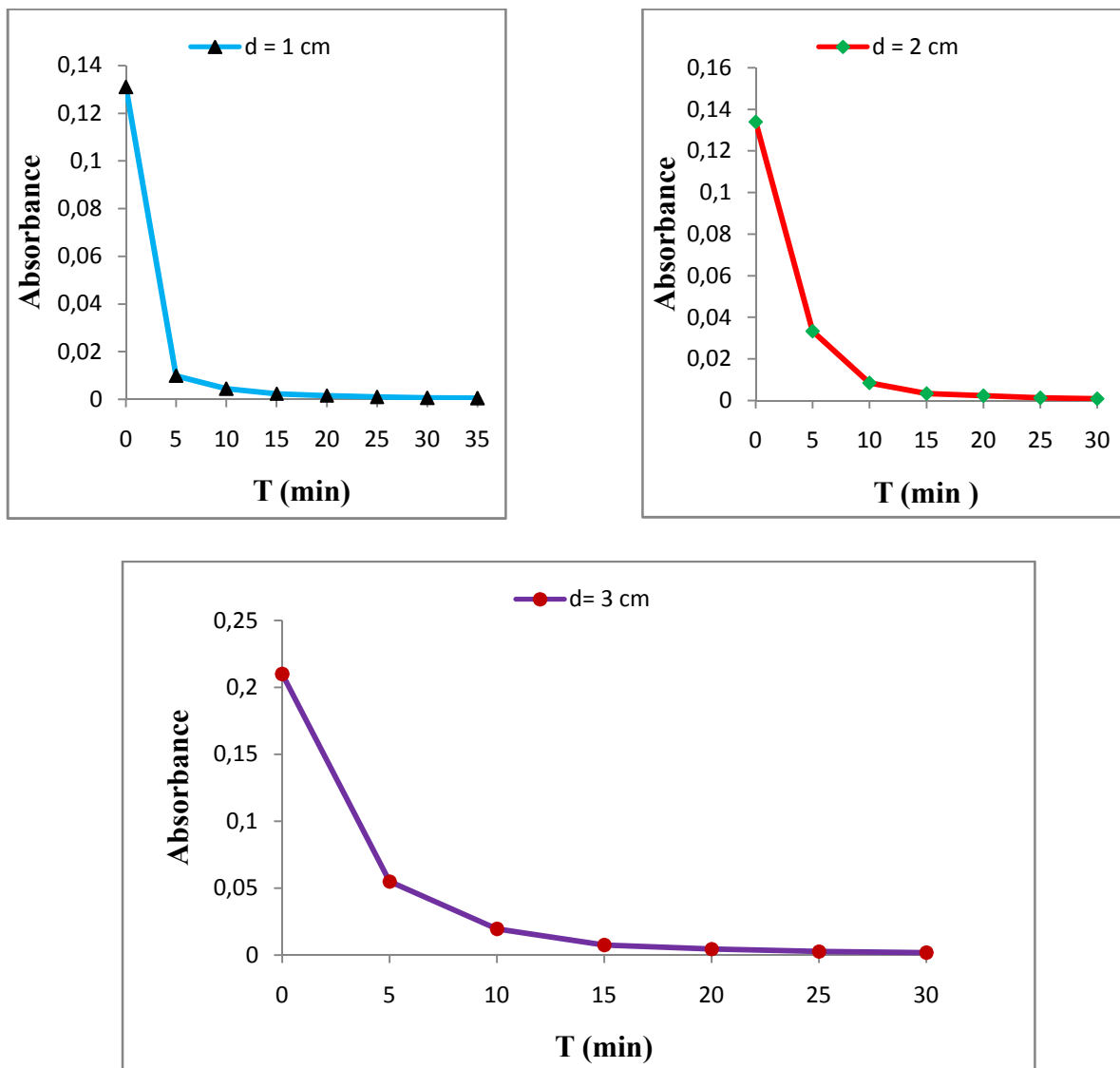


Figure V.17 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différentes distances inter électrodes.

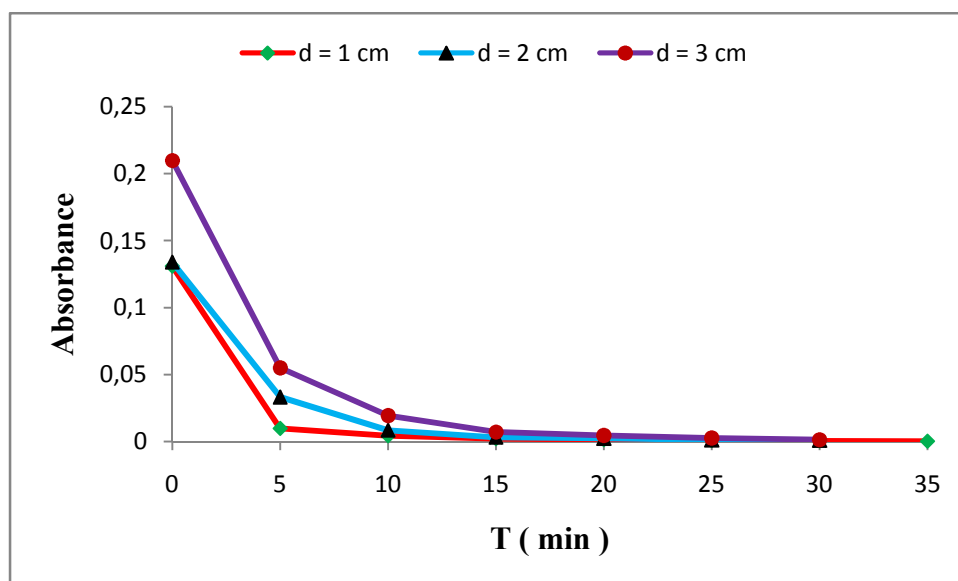


Figure V.18 : Cinétiques de dégradation de Bleu d'anthrène RS à différentes densités du courant.

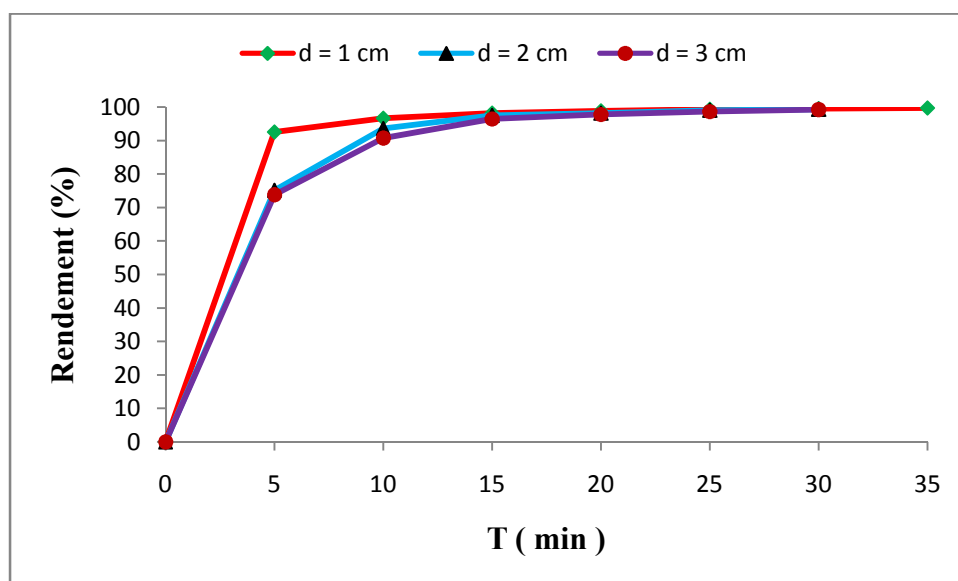


Figure V.19 : Effet de la distance inter électrodes sur l'efficacité de traitement.

La distance inter-électrode joue un rôle important dans l'électro-flottation que le champ électrostatique dépend de la distance entre l'anode et la cathode. Le maximum d'efficacité de l'élimination des polluants est obtenu par le maintien d'une distance optimale entre les électrodes. Lors de la distance inter-électrode au moins, l'efficacité d'élimination des polluants est faible. Cela est dû au fait que les hydroxydes de métaux générés qui agissent

comme flocculant et éliminent le polluant par sédimentation, se dégradent en collision les uns avec les autres en raison de l'attraction électrostatique élevée [86].

L'efficacité d'élimination de polluants s'améliore avec l'augmentation de la distance inter-électrodes à partir du minimum jusqu'à ce que la distance optimale. [195] Ceci est dû au fait que, en augmentant la distance entre les électrodes, il existe une diminution de l'effet électrostatique résultant d'un mouvement plus lent des ions générés. Elle fournit plus de temps pour le métal l'hydroxyde généré à s'agglomérer pour former des floccs résultants à une augmentation de l'efficacité d'élimination des polluants dans la solution.

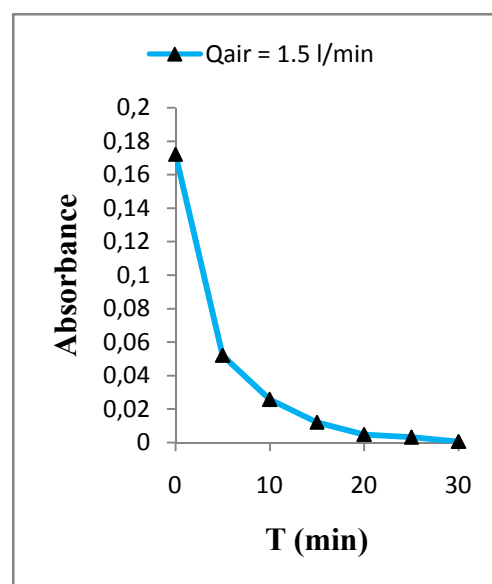
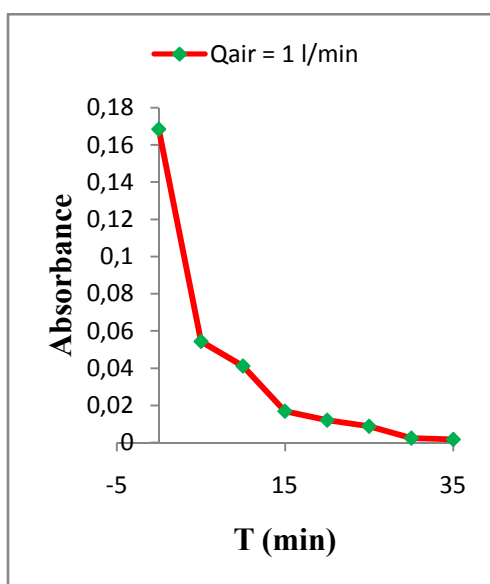
En augmentant la distance inter-électrodes au-delà de la distance optimale, il existe une diminution de l'efficacité d'élimination des polluants. Cela est dû au fait que le temps de voyage des ions augmente avec l'augmentation de la distance entre les électrodes. Cela conduit à une diminution de l'attraction électrostatique résultante dans la diminution de la formation de floccs nécessaires pour coaguler le polluant. [195]

La valeur optimale de la distance inter électrodes retenue dans notre cas est : $d = 1 \text{ cm}$.

V.2.3 : Effet de la concentration de l'oxygène sur l'électro-flottation :

Les figures V. (20, 21, 22) résument les variations des absorbances du colorant en fonction du temps pour différentes densités du courant, avec les paramètres constants suivants :

- ❖ La densité du courant : 1.5 A.
- ❖ La distance inter électrodes : 1cm.



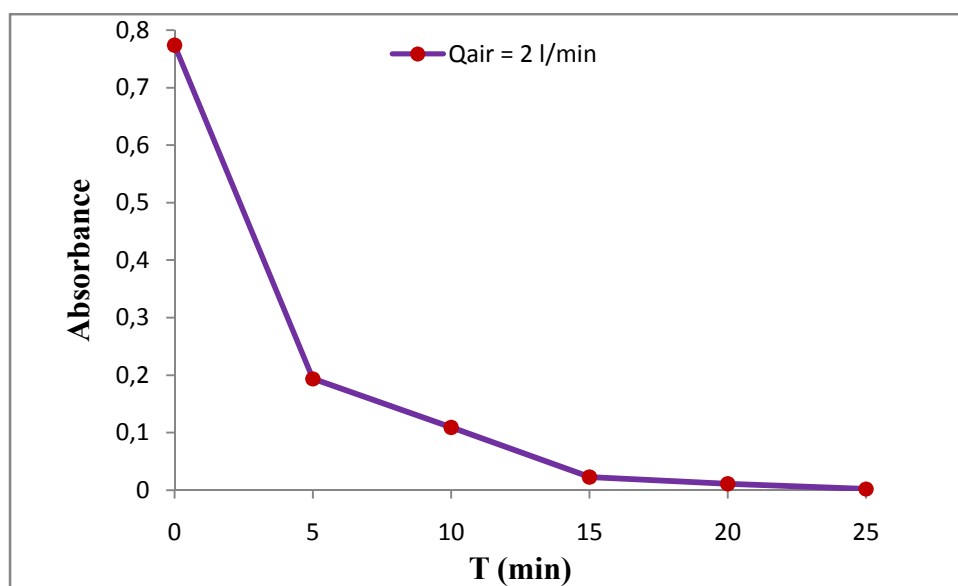


Figure V.20 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différentes concentrations de l'oxygène.

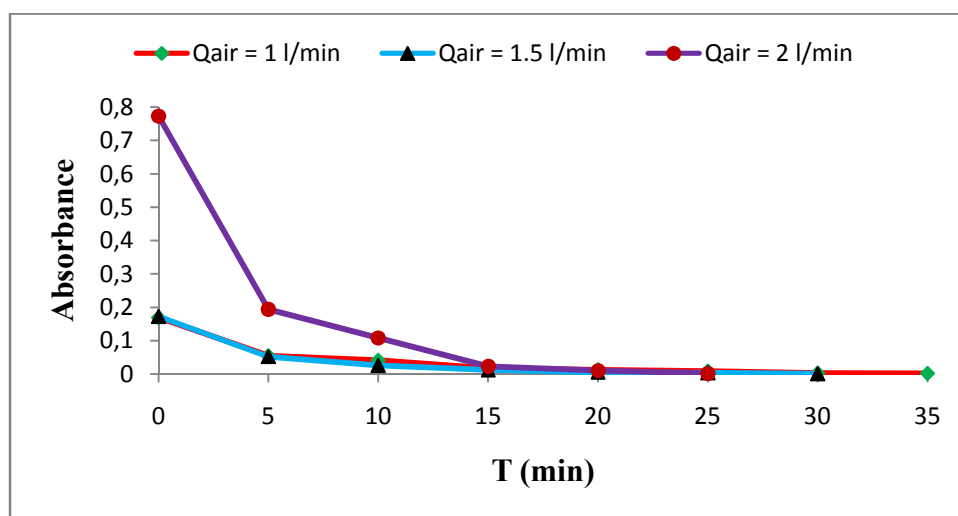


Figure V.21 : Cinétique de la dégradation de Bleu d'indanthrène RS à différentes concentration de l'oxygène.

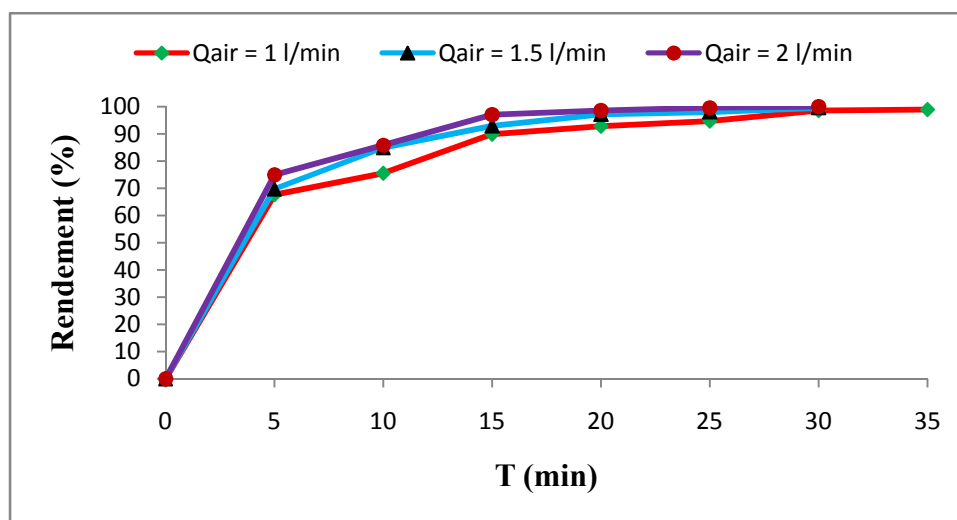


Figure V.22 : Effet de l'oxygène sur l'efficacité de traitement.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que l'augmentation de la quantité d'oxygène joue un rôle très important dans la cinétique de dégradation du colorant, ainsi cette dégradation est plus favorisée lorsque la quantité d'oxygène est de 2 l/min. Donc la vitesse de dégradation de colorant Bleu d'indanthrène RS augmente proportionnellement en fonction de la quantité d'oxygène.

De plus l'oxygène naissant fait office d'oxydant et permet aux molécules organiques de se scinder, ce qui favorise un traitement biologique ultérieur [194].

Le débit d'aire optimale retenu dans cette étude est de 2 l/min.

V.3. Dégradation de Bleu d'indanthrène RS par la combinaison (PH – EF) :

Notre démarche pourra être résumée en deux étapes essentielles, une première durant laquelle en s'appuyant sur la comparaison entre la méthode de la combinaison (PH – EF) avec celle de la photo-catalyse hétérogène, et la deuxième étape on s'intéresse à l'étude de l'efficacité de la combinaison par rapport à celle de l'électro-flottation.

Pour mettre en évidence le rôle de chacune de ces procédés, on a opté pour étudier chaque procédé comme une seule technique de traitement, afin de faire la combinaison pour obtenir les résultats indiqués dans la **Figure (V.23)**.

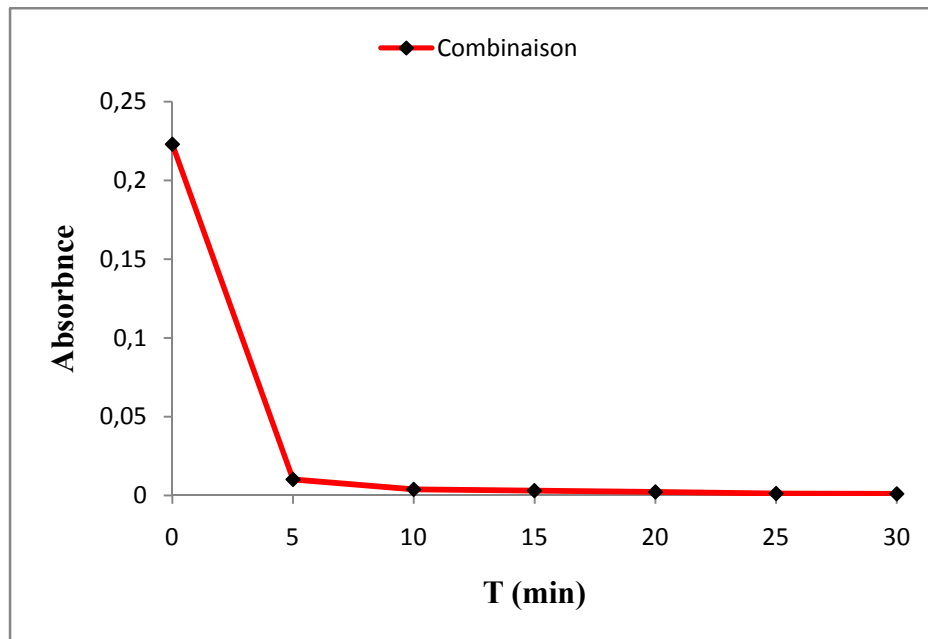


Figure V.23 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différents paramètres optimaux.

Les spectrogrammes de l'eau traité par la photo-catalyse hétérogène seule, l'électroflottation seule et par la méthode combinée obtenus par la spectrophotométrie, sont donnés sur la **Figure (V.24)**.

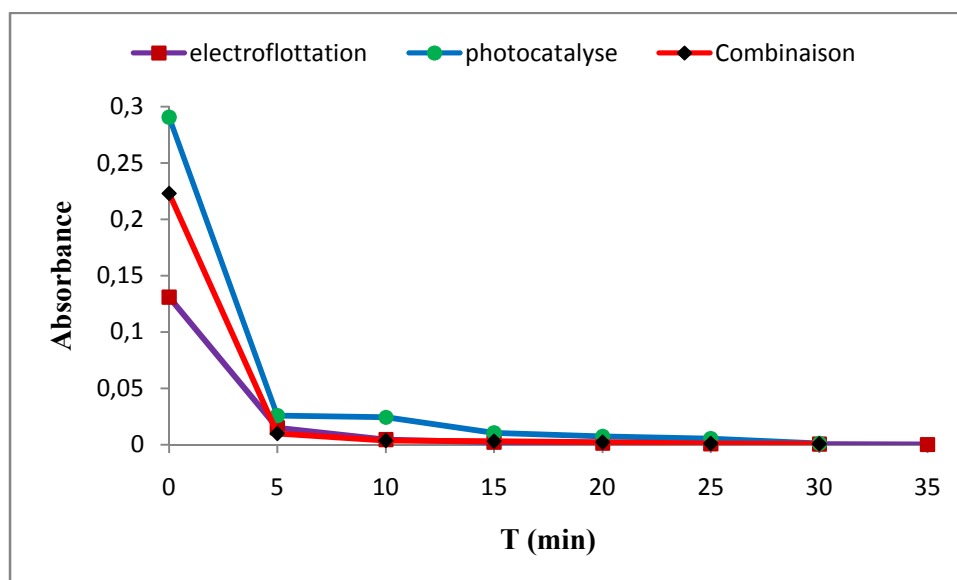


Figure V.24 : Variations des absorbances en fonction du temps pour les différentes paramètres optimaux.

La **Figure (V.25)**, résume les différentes variations des rendements (taux d'abattement) de la couleur en fonction du temps pour les trois procédés utilisés.

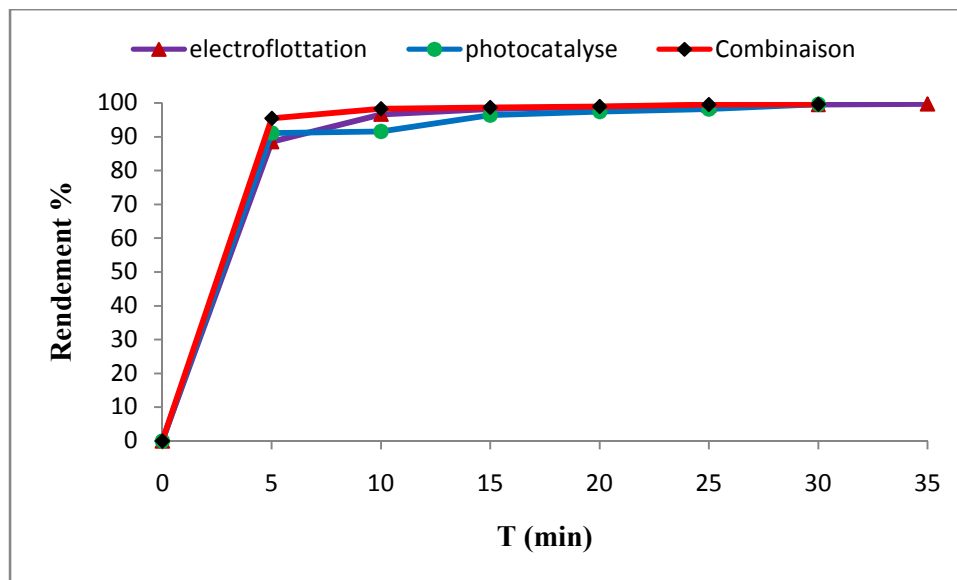


Figure V.25 : Effet de différents paramètres optimaux sur l'efficacité du traitement.

V.3.1. La comparaison entre la photo-catalyse hétérogène et la combinaison (EF – PH) :

A partir des éléments de la **Figure (V.26)**, l'analyse montre que les résultats expérimentaux obtenus par le traitement avec le procédé de la combinaison (PH-EF) sont les plus intéressants à celles obtenus avec la photo-catalyse hétérogène. Donc, à partir de cette comparaison on observe une légère amélioration dans le taux de décoloration et grande réduction dans le temps nécessaire pour le traitement.

Du point de vue efficacité du traitement, dans le cas de la combinaison, les résultats montrent que 30 minutes peuvent considérées comme temps optimale qui assure un meilleur rendement épuratoire. Par contre dans le deuxième cas (la photo-catalyse hétérogène), on remarque que pour atteindre un taux de la décoloration proche de celle de la combinaison, le processus a besoin d'un temps égale à 60 minutes.

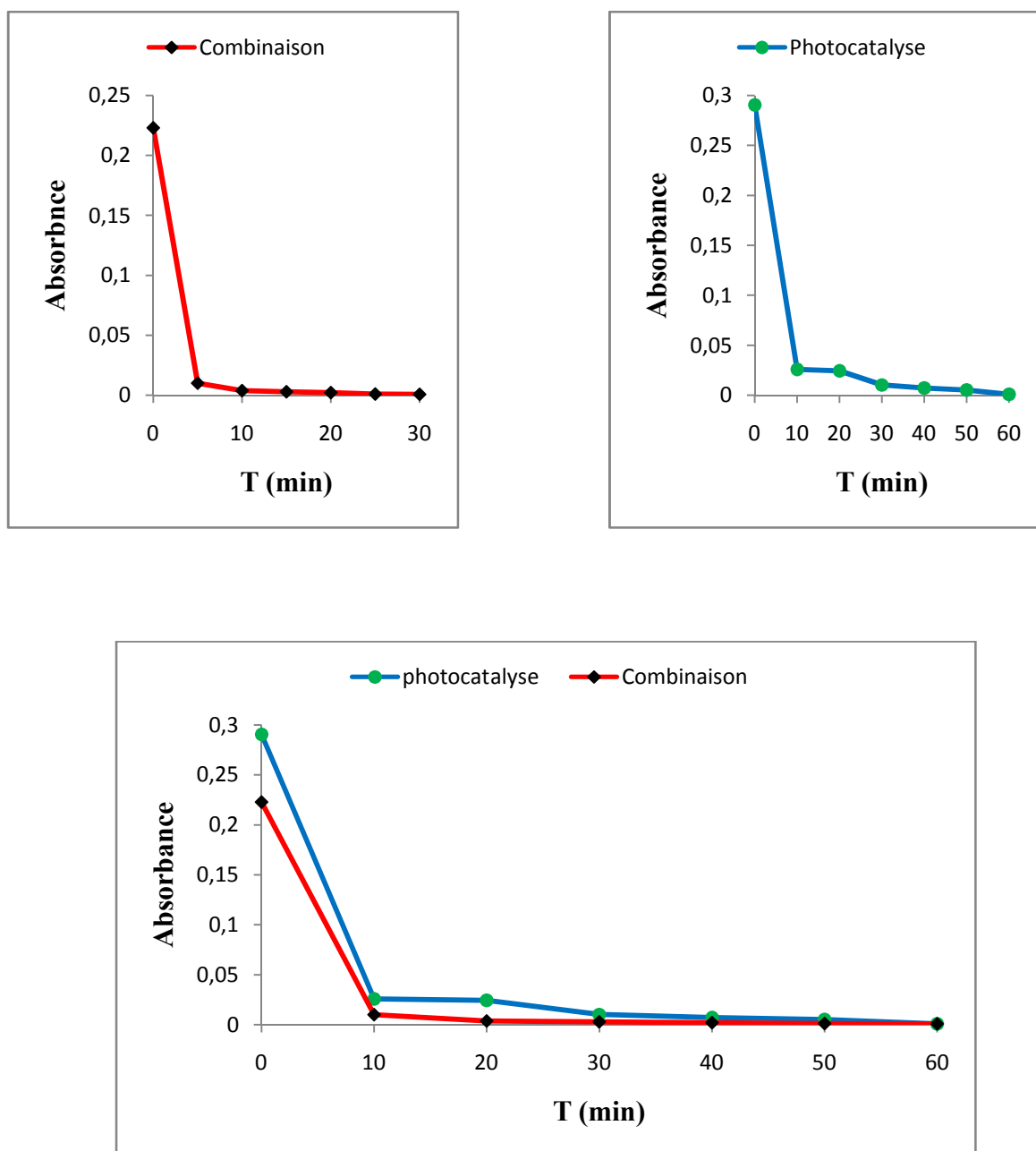


Figure V.26 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différents paramètres optimaux.

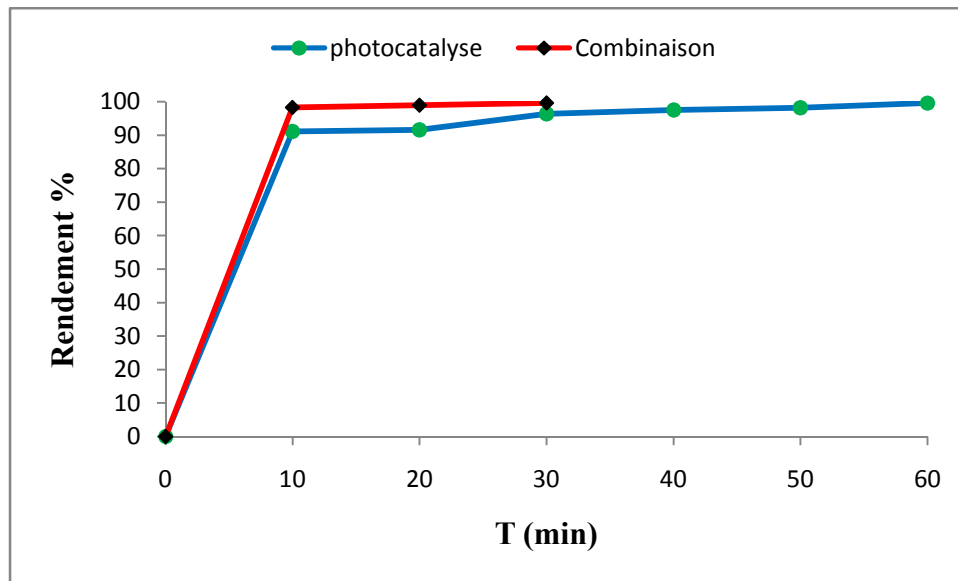
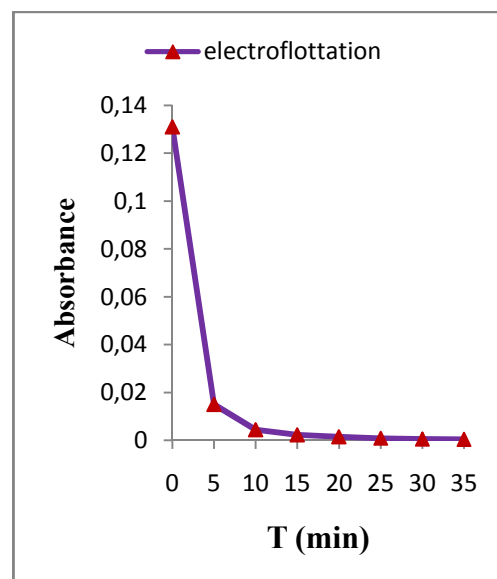
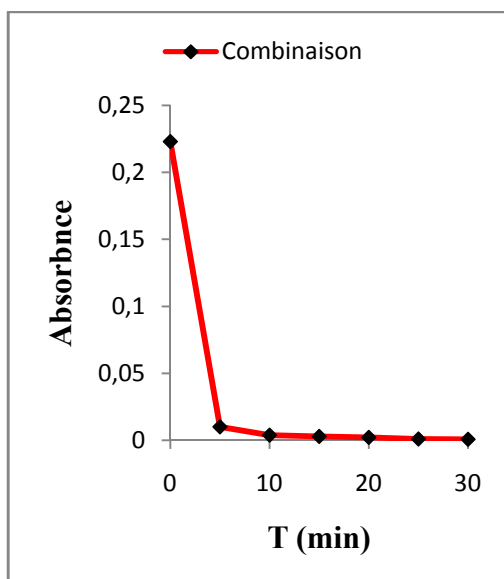


Figure V.27 : Effet de différents paramètres optimaux sur l'efficacité de traitement.

V.3.2. La comparaison entre l'électro-flottation et la combinaison (EF – PH) :

L'électro-flottation permet une bonne et intensive séparation liquide – solide et améliore la qualité du traitement, les meilleurs rendements sont obtenus pour un temps égal à 35 minutes avec un rendement de l'ordre de 99 %. Par ailleurs la combinaison a donné de très bons résultats, avec un taux d'abattement de la turbidité de la couleur supérieur à 99% pour un temps qui ne dépasse pas 20 minutes.

Les résultats obtenus sont indiqués dans la Figure (V.28).



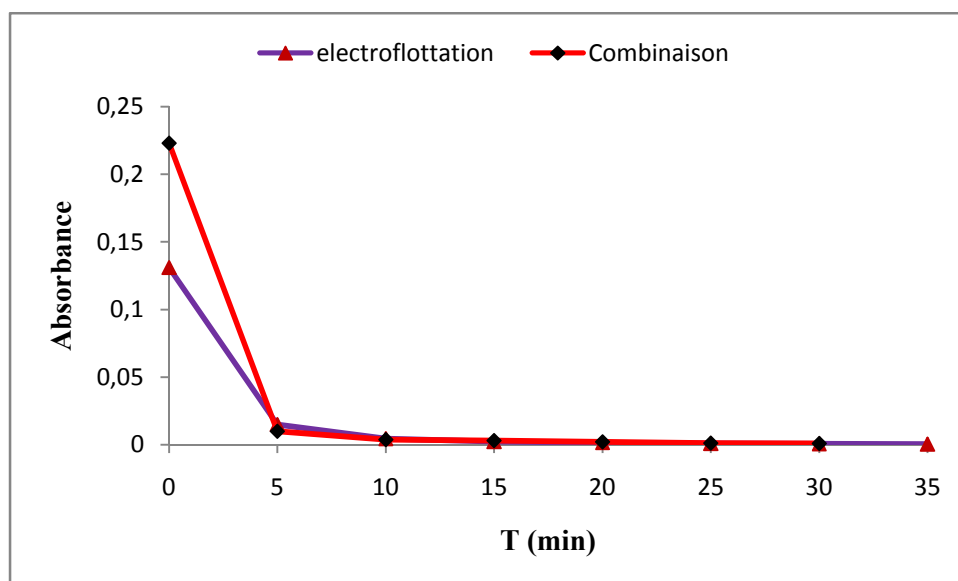


Figure V.28 : Variations des absorbances en fonction de temps pour les différents paramètres.

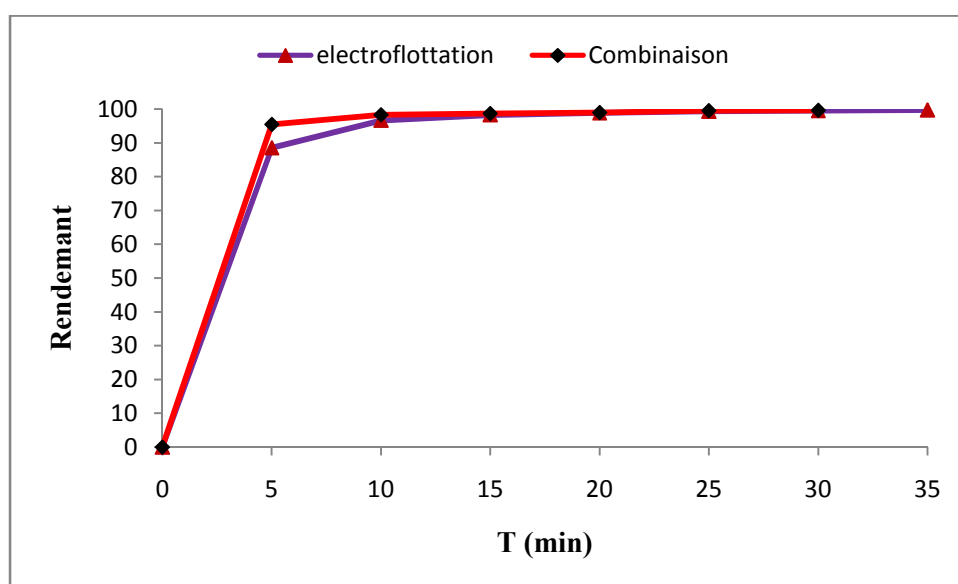


Figure V.29 : Effet de différents paramètres optimaux sur l'efficacité de traitement.

En comparant les efficacités de traitements obtenus pour les trois méthodes : la photocatalyse hétérogène seule, l'électro-flottation seule et la méthode combinée, il ressort que la première (la photo-catalyse hétérogène) intervient dans l'élimination de la majeure partie de la couleur (les rendements atteints sont de l'ordre de 99% pour un temps de 60 minutes), tandis que la deuxième (électro-flottation) complète et améliore la qualité de traitement (99% au bout de 35 minutes). Par la combinaison de ces deux méthodes, l'effluent traité ne contient

pratiquement plus de couleur, les pourcentages d'abattement de la turbidité s'approchent de 100%.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier et démontrer l'intérêt de couplage des techniques photochimiques et électrochimiques pour le traitement des effluents .

Trois procédés ont été examinés : la photocatalyse hétérogène, l'électroflottation et la combinaison entre ces deux dernières, les expériences dans ce travail montrent que ces techniques améliorent la séparation solide – liquide lorsqu'elles sont associées. Cependant, plus de recherches semblent requises pour montrer le potentiel de ces procédés en particulier la combinaison photocatalyse hétérogène – électroflottation.

Au cours de ce travail on a démontré que la dégradation d'une eau contenant un colorant (cas de Bleu d'indanthrène RS) par la photocatalyse hétérogène est possible. Les résultats des essais réalisés, permettent de déduire que l'application du procédé de la photocatalyse hétérogène donne des rendements très satisfaisants. En effet les rendements atteints sont de l'ordre de 99%.

La photocatalyse hétérogène a permis une réduction effective de la concentration de colorant pour les conditions supposées :

- ❖ Concentration de ZnO = 3 g/l.
- ❖ Concentration de colorant = 10mg/l.
- ❖ $Q_{\text{air}} = 3 \text{ l/ min.}$
- ❖ $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C.}$

Par ailleurs, le traitement d'une eau contenant un colorant de Bleu d'indanthrène RS par électroflottation s'est avéré être très efficace pour l'abattement de la turbidité. Celui-ci a été réalisé pour une concentration de colorant de 100 mg/l, ou l'on a obtenu des résultats de traitement très satisfaisants avec des rendements supérieurs à 99%. L'évaluation des paramètres opératoires a montré l'effet de la densité de courant, de l'oxygène et la distance inter-électrodes sur l'efficacité de l'élimination de colorant.

Conclusion Générale

Ainsi en électroflottation les phénomènes suivants sont observés :

- ❖ L'augmentation de la densité de courant accélère le phénomène de la flottation.
- ❖ L'effet de la densité du courant entraîne une réduction du temps nécessaire pour un meilleur traitement.
- ❖ L'augmentation de la concentration de l'oxygène dissous favorise le processus de traitement.
- ❖ La distance inter-électrodes joue un rôle déterminant et remarquable sur l'efficacité de procédé.

Pour améliorer ce procédé, on a proposé un couplage entre un procédé photochimique avec un procédé électrochimique pour le traitement des eaux contenant un colorant textile le cas de Bleu d'indanthrène RS. On a démontré à travers cette étude, l'intérêt de couplage de la photocatalyse hétérogène et l'électroflottation, ce qui conduit à des résultats très satisfaisants.

Il apparait donc, que la combinaison offre actuellement un moyen de traitement intéressant .Ceci ouvrent de nouvelles perspectives de couplage de ces procédés (POA) pour obtenir les meilleurs résultats possible dans le domaine de traitement en générale.

Cependant, il faut noter que ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant d'approfondi la recherche dans ce domaine, afin d'automatiser ces systèmes si l'on souhaite leur application en milieu industriel.

ANNEXES

➤ LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE :

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$. En effet, le radical $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Le **Tableau (I)** résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Tableau (I): Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ ESH)
OH	2.80
O_3	2.07
H_2O	1.77
MnO_4^{-2}	1.67
Cl O_2	1.50
Cl_2	1.36
O_2	1.23

ANNEXES

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la **Figure (I)**.

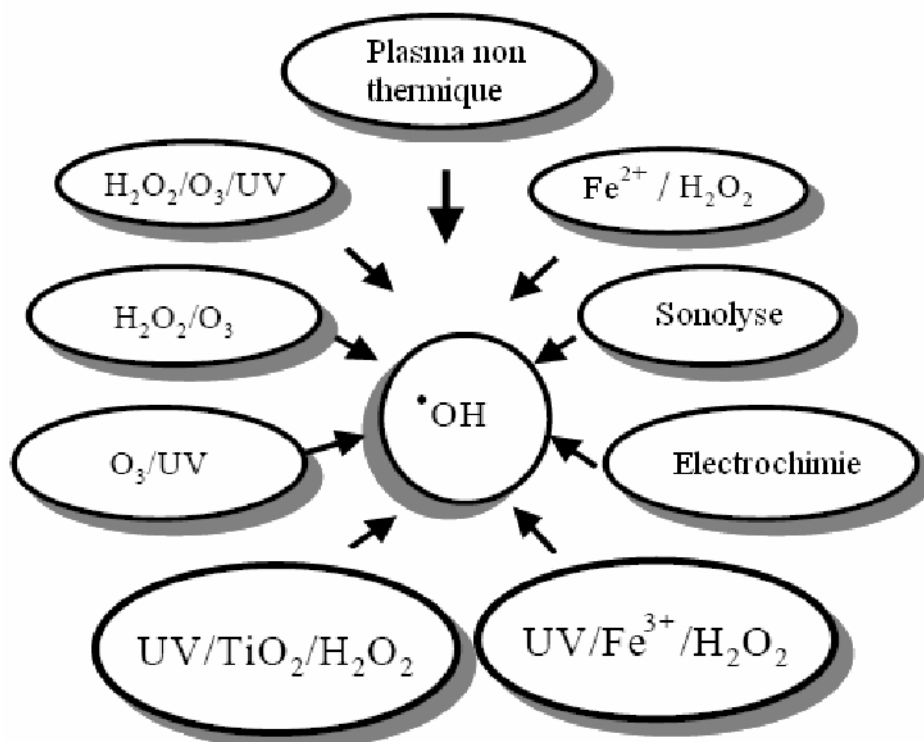


Figure I : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

ANNEXES

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles: chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des OH par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, respectivement).

Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques. C'est pour cette raison qu'une partie de ce chapitre, est consacrée aux procédés d'oxydation avancée photochimiques homogènes et hétérogènes et électrochimiques avec une attention plus particulière pour le procédé électro-Fenton. Les paragraphes suivants n'ont pas pour but de détailler les principes des procédés, mais simplement d'en exposer les caractéristiques principales afin de mettre en valeur l'apport du procédé électro-Fenton aux POA.

Tableau II : Constantes de vitesse de réaction des $\cdot\text{OH}$ avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.

Composé	Substituant	$k(\cdot\text{OH}) (\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1})$
Benzène	-H	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	-Cl	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	-NO ₂	$3,9 \times 10^9$
Aniline	-NH ₂	15×10^9
Acide benzoïque	-COOH	$4,3 \times 10^9$
Phénols	-OH	14×10^9
Acide oxalique	-	$1,4 \times 10^6$
Acide formique	-	$1,3 \times 10^8$
Acide acétique	-	2×10^7

ANNEXES

A partir de ce tableau, on peut noter que le radical hydroxyle:

- réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques,
- réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH₂) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants (-NO₂, -COOH) (Tableau III), présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation.

Tableau III : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur aromatique

Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
<i>Activants modérés et forts :</i> -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHCOR, -OH, -OR	<i>Désactivants forts :</i> -NO ₂ , -CF ₃ , -NR ₃ ⁺ , -COOH, -COOR, -COR, -SO ₃ H, -CN
<i>Activants faibles :</i> alkyle, phényle	<i>Désactivants faibles :</i> -F, -Cl, -Br, -I

Compte tenu de la forte réactivité du radical HO[•] sur de nombreuses classes de composés organiques, il se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif. Cela peut représenter un inconvénient au niveau de certaines applications. Cette forte réactivité implique, de surcroît, une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu. A titre d'exemple, la durée de demi-vie du radical HO[•] en solution aqueuse, en présence d'un composé organique M ([M]₀ = 10⁻³ mol L⁻¹) ayant pour constante cinétique de réaction égale à 10⁸ mol⁻¹ L s⁻¹ est de 6,9 μs.

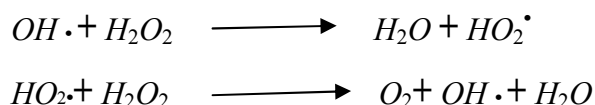
ANNEXES

Quelques procédés d'oxydation avancé

Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :

L'augmentation du pouvoir oxydant du H_2O_2 en présence de l'ion Fe^{2+} (réactif de fenton) a été observée en 1894 Fenton en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss identifiaient le radical hydroxyle.

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle FeO^{2+} , formé d'après la réaction suivante :



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu.

Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. De nos jours, le réactif de Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents agricoles et industriels, phénols, colorants, rejets d'explosifs etc....) mais aussi des sols pollués.

ANNEXES

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont : le pH , la concentration de Fe^{2+} , la concentration de H_2O_2 , la concentration initiale des polluants et de la température.

➤ **Procédés photochimiques homogènes :**

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton.

A. Photolyse directe UV :

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse.

Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.

B. Photolyse de H_2O_2 :

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2 , ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux OH formés par photon absorbé .

ANNEXES

C. Photolyse de O₃ :

L'ozonation combinée au rayonnement UV (la peroxylation) est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a homolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm). En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ est assez faible dans la région de l'UV (18,6 L mol⁻¹ cm⁻¹). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **J.A. Moore**, «Chimie organique moderne, travaux pratiques». Université de Delaware – Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, 1975.
- [2] **K. Mehdjoubi, M. Belmimouni**, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010.
- [3] **F. Ramade**, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [4] **J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz**, « Chimie organique, 3. composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6^e, 1974, 232-235.
- [5] **J. MAJAULT**, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- [6] **M. Flandrin-Bletty**, «Technologie et chimie des textiles». 2^{ème} Editions CEPADUES, Toulouse, 1991, 185.
- [7] **A.D. Laurent, V. Whathelet, M. Bouhy, D. Jacquemin, E. Perpète**, «Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques». Techniques de l'Ingénieur, AF 6810, 2010, 3-4.
- [8] «**Les hommes et les colorants**», site internet.
- [9] **M. Lemonnier, M. Viguié**, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7^e, 2002, 104-105.
- [10] **I. Brossard**, «Technologie des textiles». 4^{ème} Editions DUNOD, Paris, 1970, 254.
- [11] **K. Winnacker, L. Küchler**, «Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5^e, 1968, 165-166.
- [12] **A. Abouzaid**, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [13] **H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter**, «Précis de médecine du travail». 5^{ème} Edition Masson, 1987, 838-845.
- [14] **C. Bliefert, R. Perraud**, «Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10.
- [15] **L. Hansser**, «Tartrazine on trial». Fd. Chem. Toxicol. 22, 1984, 1019-1026.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [16] **T. Norseth**, «The carcinogenicity of chromium». Environ. Health prespect, 15, 1981, 255270.
- [17] **H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto**, «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». Langmuir, 15, 1985, 5997-6003.
- [18] **G. Bringmann, R. Kuhn.** Ges. Ing, 80, 1959, 115-120.
- [19] **V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal**, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». J. Water Wood Research.10, 1978, 926-935.
- [20] **T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser**, Chem. Ind, 12, 1957, 523.
- [21] **H.J. Bandt, Dische.** Fisch. Ztg. 4, 1957, 170-171.
- [22] **E. Zawlotski Guivarch**, «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques». Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [23] **Hedi Ben MANSOUR^{a,b,c*}, Oualid BOUGHZALA^a, Dorra DRIDI^c, Daniel BARILLIER^a, Leila CHEKIR-GHEDIRA^b, Ridha MOSRATI^a** « LES COLORANTS TEXTILES SOURCES DE CONTAMINATION DE L'EAU : CRIBLAGE DE LA TOXICITÉ ET DES MÉTHODES DE TRAITEMENT » le 14/10/2010.
- [24]
- [25] **Flandrin-M Bletty**, Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès (1976).
- [26] **I Brossard**, Technologie des Textiles. Edition Dunod, Paris. (1997).
- [27] **F.Meinck.** Eaux résiduaires industrielles. Edition Massons (1977).
- [28] **H.Roques**, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I.. Technique et Documentation, Paris. (1979).
- [29] **Dégremont. Memento .** Technique de l'eau. 7^{ème}Edition Dunod, Paris (France). (1984).
- [30] **R. Perrin., J.P. Scharef.** Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- [31] **F.P.Vandeseer**, Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas (2002).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [32] **T.R. Wallace.** Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Thèse MASTER de genie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [33] **A.B. DOS Santos.** Reactive decolourisation of deys by thermophilic anaerobic granular sludge. These Doctorat, Wageningen University (Pay-Bas), 2005.
- [34] **S. Barclay, C. Buckley,** (2000), Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa,For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [35] **T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal,** Dyes Pigments P 67-78. (2002).
- [36] **J.S. Taylor, E.P. Jacobs,** Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.
- [37] **E. Zawlotzki Guivarch,** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 2004.
- [38] **N. Yeddou, A. Bensmaili,** Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture, Desalination, Vol. 185, pp. 499-508, 2005.
- [39] **P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete,** J. Chem. Technol. Biotechnol. 72(1998), 289-302.
- [40] **E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder,** J. Hazard. Mat. 98(2003), 91-106.
- [41] **K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi,** Dyes Pigments 36(1998) , 313-322.
- [42] **E. Zawlotzki Guivarch,** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée. 2004.
- [43] ,
- [44] **J. Robertson & M. Grieve,** Forensic Examination of Fibres, 2nd edition, Taylor & Francis, Ed. : London, 1999.
- [45] **F. Gason, K. De Wael & C. Baes,** Travaux personnels, Laboratoire Fibres et Textiles, INCC : Bruxelles, 1995-2010.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [46] **Business Data**, Industrievereinigung Chemiefaser E.V. Consulté en mars 2010.
- [47] **M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon**, Environ. Technol. 15 (1994) 917-929.
- [48] **GHAZZAL Mohamed Nawfal** « 25 Mars 2008 » Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂.
- [49] **François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais** « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires» (Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, 2009, p. 535-564).
- [50] **Xander Van Doorslaera, Kristof Demeesterea, Philippe M. Heynderickxa, Marieke Caussyna, Herman Van Langenhovea, Frank Devlieghereb, An Vermeulenb, Jo Dewulfa,***.« Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin: Identification of degradation products and determination of residual antibacterial activity » 14 March 2013.
- [51] **Flotron V**, "La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires", thèse de doctorat; Institut national agronomique Paris Grignon, (2004).
- [52] **Yong Tao, Chang-Yu Wu *, David W.** "Mazyck Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration", (2006).
- [53] **Bizani E., Fytianos K., Poulios I, Tsiridis V.** , "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", J.Hazardous Materials 136, 85–94, (2006).
- [54] **Mahmoodi N.M, Arami Mokhtar; Nargess Y.L , Nooshin S.T**, "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst", Chemical Engineering Journal 112, 191–196, (2005) .
- [55] **Fdil. F**, " Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales ", thèse de doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [56] **Miguel R**, "Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement", thèse doctorat; University of Barcelona, (2003).
- [57] **Peternel I T., Natalija K, Ana M. L, Hrvoje M.K**, "Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution", J. Hazardous Materials, (2007).
- [58] **Lapertot. M**, "A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process", thèse doctorat; University of Dijon, (2006).
- [59] **Kuo S.H**, "Decomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method", thèse doctorat; University of China, (2004).
- [60] **Edelahi M.**, 'Contribution à l'Etude de Dégradation in situ des Pesticides par Procédés d'Oxydation Avancés Faisant Intervenir le Fer. Application aux Herbicides Phénylurées', Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [61] **Vasanth K. K., Subanandam K., Ramamurthi V. , Sivanesan S.**, "College of Technology", Anna University, in Chennai - India. Solid Liquid Adsorption for Wastewater Treatment: Principle Design and Operation February, (2004).
- [62] **Guenais S**, "Contribution de la catalyse hétérogène dénitrations d'effluents radioactifs par l'acide formique (aspects mécanistiques) ", thèse de doctorat – Université de France, (2001).
- [63] **ALIOUCHE SIHEM** « ETUDE DE L'ELIMINATION D'UN COLORANT PAR DIFFERENTES METHODES PHOTOCHEMIQUES EN MILIEU AQUEUX » le 18/02/2007.
- [64] **J.M. Herrmann, C. Guillard**, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry 3 (2000) 417-422.
- [65] **S. Devipriya, S. Yesodharan**, Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water, Solar Energy Materials and Solar Cells 86 (2005) 309-348.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [66] **J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba**, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis today* 54 (1999) 353-367.
- [67] **A. Topalov, D. Molnár-Gábor, B. Abramovic, S. Korom, D. Pericin**, Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO₂, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 160 (2003) 195-201.
- [68] **G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews**, Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 460467.
- [69] **S. Kim, W. Choi**, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH₃)_nNH₄-n + (0 < n < 4) in TiO₂ Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025.
- [70] **M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann**, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 183-194.
- [71] **C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann**, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 27-36.
- [72] **T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka**, Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutants streptococci, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 14 (1992) 369-379.
- [73] **S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J.C. Lazzaroni, D. Atlan, C. Guillard**, Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 390-398.
- [74] **T. Ibusuki, K. Takeuchi**, Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis* 88 (1994) 93-102.
- [75] **N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki**, Surface structure of the TiO₂ thin film photocatalyst, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 5789-5794.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [76] **C. Guillard, T.H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune**, Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis, *Comptes Rendus Chimie* 11 (2008) 107-113.
- [77] **P. Yaron**, Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 448-460.
- [78] **J. Peral, D.F. Ollis**, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *Journal of Catalysis* 136 (1992) 554-565.
- [79] **T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi**, Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (2006) 160-167.
- [80] **Jiří Rathouský, Vít Kalousek, Michal Kolář, Jaromír Jirkovský, P. Barták**, A study into the self-cleaning surface properties-The photocatalytic decomposition of oleic acid, *Catalysis Today* 161 (2011) 202-208.
- [81] **Fresno.F, Guillard.C, Coronado.J.M, Chovelon.J-M, Tudela.D, Soria.J, Herrmann.J.M**, Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tin-doped TiO₂ photo catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 1 (2005) 13-20.
- [82] **Chakrabarti. S, Dutta. Binay K, 2004**. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials* B112, 269–278.
- [83] **Bahemann, D.W.** Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, (1999) 285-351.
- [84] **Fujishima.Akira, Rao.Tata N, Donald A. Tryk.** Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1(2000), 1– 21.
- [85] **Zielinska, B., Grzechulska, J., Grzmil, B., Morawski, A.W.** Photocatalytic degradation of reactive Black 5; a comparison between TiO₂ -Titanpol A11 and TiO₂ -Degussa P25. *Appl. Catal., B Environ.* 35 (2001), L1–L7.)
- [86] **Daneshvar. N, D. Salari, A.R. Khataee, 2004**. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 317–322.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [87] **Konstantinou I.K, Albanis T.A.**, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review ", Applied Catalysis B: Environmental 49, 1–14, (2004).
- [88] **Calza, P., Pelizzetti, E., Mogyorósi, K., Kun, R., Dékány, I.**, Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. Applied Catalysis B: Environmental 72 (2007), 314-321.
- [89] M
- [90] M
- [91] **Lachheb.H, Puzenat.E, Houas.A, Ksibi.M, Elaloui.E, Guillard.C, Herrmann.J**, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 75–90.
- [92] **La fédération française de la photocatalyse** : « La photocatalyse : technologie de dépollution pour améliorer le cadre de vie, respirer, bâtir et rénover dans le respect de l'environnement ». Novembre 2008. .
- [93] **J.M. Herrmann**, Catal. Today 53 (1999) 115-129.
- [94] **S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.R. Fernandez-Alba**, Appl. Catal. B: Environ. 42 (2003) 349-357.
- [95] **LAPLANCHE A.**, 2005, La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence. Ecole supérieure de chimie de Rennes. La revue trimestrielle du réseau Ecrin N°60.
- [96] **Sleiman. M, Vildoza. D, C. Ferronato, Chovelon J-M**, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, Applied Catalysis B: Environmental 77, 1–2 (2007) 1-11.
- [97] **Amel Zahira Bouyakoub, Smaïl Kacha, Rachid Ouhib, Sohbi Bellebia et Bruno Lartiges** : « Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation- floculation et électroflottation » le 25 mai 2009.
- [98] **L. BEN MANSOUR¹, S. GABSI²** : « Optimisation des paramètres de traitement des émulsions hydrocarbures/eau par électroflottation » le Janvier 2002.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [99] **E.L. Vik, D.A. Carlson, A.S. Ekum and E.T. Gjessing**, 'Electrocoagulation of Potable Water', *Water Res.* 18, pp. 1355 – 1360, 1984.
- [100] **S.H. Lin and M.L. Chen**, 'Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse', *Water Res.* 31, pp. 868 – 876, 1997.
- [101] **S.H. Lin and C.F. Peng**, 'Continuous Treatment of Textile Wastewater by Combined Coagulation', *Water Res.* 30, pp. 587 – 592, 1996.
- [102] **E.R. Ramirez**, 'Physicochemical Treatment of Rendering Wastewater by Electrocoagulation', in: *Proceedings of the 36th Purdue Industrial Waste Conference*, Lafayette, Indiana, 1981.
- [103] **S.H. Lin, C.T. Shyu and M.C. Sun**, 'Saline Wastewater Treatment by Electrochemical Method', *Water Res.* 32, pp. 1059 – 1067, 1998.
- [104] **G.H. Chen, X.M. Chen and P.L. Yue**, 'Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater', *J. Environ. Eng., ASCE* 126, pp. 858 – 863, 2000.
- [105] **A. Biwyk**, 'Electrocoagulation of Biologically Treated Sewage', in: *Proceedings of the 35th Purdue Industrial Waste Conference*, Lafayette, Indiana, 1980.
- [106] **M.F. Pouet and A. Grasmick**, 'Urban Wastewater Treatment by Electrocoagulation and Flotation', *Water Res.* 31 (3–4), pp. 275 – 283, 1995.
- [107] **Y.M. Awad and N.S. Abuzaid**, 'The Influence of Residence Time on the Anodic Oxidation of Phenol', *Sep. Purif. Technol.* 18, pp. 227 – 236, 2000.
- [108] **G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu and L. Pitulice**, 'Correlation Between Organic Component and Electrode Material: Consequences on Removal of Surfactants from Wastewater', *Electrochem. Acta* 46, pp. 297 – 303, 2000.
- [109] **KASHEFIALASI M., M. KHOSRAVI, R. MARANDA et K. SEYYEDI** (2006). Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes. *Inter. J. Envir. Sci. Technol.*, 2, 365-371.
- [110] **N. Ahmed et G.J. Jameson**, The role of bubble size on the rate of flotation of fine particles, *Int. J. Miner. Process* 14 (1985) 195-215.
- [111] **D.R. Ketkar, R. Mallikarjunan and S. Venkatachalam**, Electroflotation of quartz fines, *Int. J. Miner. Process* 31 (1991) 215-222.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [112] **A.Haba and D.Szoplik** , Research on a possibility of using an electrofloatation process for waste treatment from fish processing , *Enviromental Protection Engineering* 18 (3) (1992) 19-27.
- [113] (source : association minière du Québec).
- [114] **T. Pasternak , and J.Piotrowski** , Possibilities of partial purification of dairy effleunts , *Abstract of Przegląd- Mleczarski* .31 (1) (1982) 26-28.
- [115] **Z.D.Bakhchivanzhi and I.I.Safranov** , Purification of effleunts from wine industriy plants using an electroflotation method, *Abstract of Sadovodstvo Vinogradorstvo-i-Vinod lie – Moldavii* 33 (12) (1978) 31-33.
- [116] **E.P.Okun , and B.M.Motov** , Invistigation of the influence of wire cathode parameters on the purification efficiency of liquids by electroflotation , *In : Food .Ind . and the Envir .* (1984) 69-74.
- [117] **T.D. Kubritskaya , G. N. Olaru , V.N.Sorokina , I.F.Marta and V.Buzulyak** , Electroflotation equipment EFA-2 for clarification of apple juice , *Abstract of Poshchevaya-Promyshlennost* 3 (1988) 20-21.
- [118] **D.Gardais** , les procédés électriques de traitement des rejets industriels , *Environnement et électricité, Electra , Doppee Diffusion , Avon .France* (1990) 300-320.
- [119] **P.K. Holt , G.W. Barton , C.A. Mitchell** , The future for electrocoagulation as a localised water treatment technologie , *chemosphere* 59 (2005) 355-367.
- [120] **P.K. Holt , G.W. Barton , C.A. Mitchell** , The future for electrocoagulation as a localised water treatment technologie , *chemosphere* 59 (2005) 355-367.
- [121] **M.Y.A Mollah , R S chennach , J.R.Parga , D.L.COCKE** .Electrocoagulation (EC) – science and applications , *J.Hazard.Mater.* 84 (2001) 29-41.
- [122] **G. Chen** , Electrochemical technologies in wastewater treatment , *Sep .Purif .Technol .* 38 (2004) 11-41.
- [123] **M.Y.A Mollah, P.Morkovski , J.A.G. Gomes , M. Kesmez , J.R. Parga , D.L. Cocke** , Fundamentals , present and future perspectives of électrocoagulation , *J. Hazard . Mater* 114 (2004) 199-210.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [124] **A.Alinsafi , M.Khemis , M.N. Pons , J.P. Leclerc , A Yaacoubi , A .Benhammou , A.Nejmeddine** , Electrocoagulation of reactive textile dyes and textile wastewater , Chem .Eng .Process 44 (2005)461-470.
- [125] **T.H.Kim , C.PARK , E .B Shin and S Kim** , Decoloration of disperse and reactive dyes by continous electrocoagulation process , Desalination 150 (2002) 165-175.
- [126] **O.T.C an , M.Kobyas , E. Demirbas, M.Bayramoglu** , Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation , Chemosphere 62 (2006) 181-187.
- [127] **M. Kobya , E.Demirbas , O.T.Can and M.Baramoglu** , Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, J.Hazard.Mater . 132 (2006) 183-188.
- [128] **E.C.Beck , A.O Giannini , et E.R.Ramirez** . Electrocoagulation clarifiers food wastewater , Food . Technol, 28(2) (1974) 18-22.
- [129] **S.E.Burns, S.Yiacouni, and C.Tsouns**, 1997. Microbubble génération for environmental and industrial Separations Sep.purif.Technol.11(1997) 221-232.
- [130] **C.C.Ho, C.Y.Chan**, The application of lead dioxidecoated titanium anodein the electroflotation of palm oil mill effluent water Res.20 (1986) 1523-1527.
- [131] **A.Y.Hosny**, Séparation oil from oil-water emulsions using an Electroflotationcell with insoluble electrodes, Filtration . Sep.J, 29 (5) (1992) 419-423.
- [132] **D.Gardais** , les procédés électriques de traitement des rejets industriels , Environnement et électricité, Electra , Doppee Diffusion , Avon .France (1990) 300-320.
- [133] **M.Foultier , J.B.Mathieu , P.Noual** , les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie , Edition Plularis (1980).
- [134] **N.K. Khosla , S.Venkatachalam , and P.somasundaraq** : Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation.J.Appl. Electrochem.21(1991) 986-990.
- [135] **N.P.Brandon , and G.H.Kelsall** , Growth kinetic of bubbles electrogenerated at microelectrodes, J.Appl.Electrochem. 8 (1985) 475-484.
- [136] **D.R.Ketkar, R.Mallikaarjunan, and S.Venkatachalam**, Electroflotation of quartz fines, Int.J.Miner .Process, 31(1991). 127-138.
- [137] **N. Ahmed et G.J .Jameson** , The role of bubble size on the rate of flotation of fine particles , Int .J .Miner .Process 14 (1985) 195-215.
- [138] **A.Y.Hosny , A.Y**, Separating oil from oil-water emulsions by Electroflotation technique .Sep.Technol,6, (1996) 9-17.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[139] **A.Haba and D.Szoplik** , Research on a possibility of using an electrofloatation process for waste treatment from fish processing , *Enviromental Protection Engineering* 18 (3) (1992) 19-27.

[140] **M.Y.Ibrahim, S.R.Mostafa, M.F.M.Fahmy, A.J.Hafez** , Utilization of electroflotation in remediation of oily westwater .*Sep.Sci.Technol.*36(2001) 3749-3762.

[141] **L.Ben Mansour and S.Chalbi** , Removal of oil from oil-water emulsions using electroflotation process, *J.Appl.Electrochem.* 36(2006) 577-581.

[142] **N.Moulai-Mostafa, and M.Tir** , Réduction in the concentration of surfactants in an aqueous solution by electroflotation.*J.Environ.Sci*, 1(6), (2002) 427-431.

[143] **A.Khelifa, S.Moulay , A.W.Naceur**, treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique.*DESALINATION* 181 52005° 27-33.

[144] **Z.D.Bakhchivanzh ,and L.L.Safkanov**, Purification of effluents from wine industry plants using an electroflotation method, (1978) 31-33.

[145] **E.P.Okun , and B.M.Matov**, 1984.Invistigation of the influence of wire cathode parameters on the purification efficiency of liquides by electroflotation .Elsevier Science Publishers, Amsterdam,Netherland : 69-74 (1984).

[146] **T.D.Kubrits Kaya , G.N.Sorokina , V.N.Marta , L.F. and V.Buzulyak**, 1988 Electro-notation equipment EFH- 2 for la clarification of apple juice (1988). 20-21.

[147] **Gomella C. , et G nerrée H** , le traitement des eaux publiques industrielles et privées. Edition Eyrolles 1987.

[148] **Zee .F.P.V.** Anaerobie azo dye reduction . Thèse doctorat . Wageningen University , Pays-Bas 2002.

[149] **Y. S. Yldiz, A. S. Koporal, B. Keskinler**, Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, (2007) in press.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [150] **A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. K. Muhtar, K. Bülent**, The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, *J. Hazard. Mater.*, *17*, 160-165 (2005).
- [151] **G. Ping , C. Xueming , S. Feng , C. Guohua**, Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, *Sep. Purif. Tec.*, *43*, 117123(2005).
- [152] **M. K. Peter, M. Argyrios, M.A. Bergougnou, Y. T. Jun, Q. Ye**, Influence of the baffle clearance design on hydrodynamics of a two riser rectangular airlift reactor with inverse internal loop and expanded gas–liquid separator, *Chem. Eng. Jou.*, *121*, 17-26 (2006).
- [153] **M. Khemis, J.-P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lopicque**, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, *Chem. Eng. Sci.*, *61*, 3602–3609 (2006).
- [154] **K. Muthukumar, M. Velan**, Volumetric mass transfer coefficients in an internal loop airlift reactor with low-density particles, *J. Chem. Tech. Biotech*, *81*, 667-673 (2006).
- [155] **S. Irdemez, Y. S. Yildiz, V. Tosunoglu**, Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, *52*, 394-401(2006).
- [156] **A. Hector, M. Castillas, L. David, A. Jewel, A. G. Gomes, P. Morkovsky, J. R. Parga, Eric Peterson**, Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Sep. Purif. Technol.*, 204-211, (2007).
- [157] **C. Y. Hu, S. L. Lo, W. H. Kuan**, Removal of fluoride from semiconductor wastewater a electrocoagulation-flotation, *Water Research*, *20*, 895-901, (2005).
- [158] **Henrik, K. Hansen, P. Nuñez, D. Raboy, I. Schippacasse, R. Grandon**, Electrocoagulation in wastewater containing arsenic : comparing different process designs, *Electrochimica Acta*, 3464-3470 (2007).
- [159] **A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas**, Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study, *Chem. Eng. Proc.* In press April (2007).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [160] **M. Koby, O.T. Can, M. Bayramoglu**, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *J. Hazard. Mater.*,100, 163–178 (2003).
- [161] **Picard**, Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, *thèse de doctorat*, universités de Limoges (2000).
- [162] **Degrémont**. Mémento technique de l'eau, volume 1. Degrémont SA, 10ème édition, 2005.
- [163] **BEAUCHESNE I.**, 2008, *Enlèvement par voie électrochimique des métaux de boues d'épuration biologiques municipales*. Thèse Ph.D., Sciences de l'Eau, Université du Québec, 326p.
- [164] **Ozerov I., Bulgakov A.V, Nelson D., Castell R., Sentis M. , Marine W.** Nano-, "Ablation de ZnO par laser UV (193 nm) : Nano-agrégats en phase gazeuse ", (2000).
- [165] **Bailleux C.**, "Elimination de traces de polluants gazeux de l'air par photo catalyse", (2003).
- [166] **C. WôLL.** « The chemistry and physics of zinc oxide surfaces ». *Progress in Surface Science* 82.2–3 (2007), p. 55–120 (cf. p. 24).
- [167] **Morhain C.**, "Principaux résultats concernant ZnO", (extraits du rapport d'activité intermédiaire, (2004)
- [168] **Santaller J.L, Guy Chichignoud, Bernard F, Feuillet G, François L, Claude C, Gérard B, MauriceC, Alain B.**, "Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art. ", Journée thématique INP Grenoble – Minatec Cristallogenèse Haute Température: Application aux semiconducteurs grand Gap., (2007).
- [169] **Xiao Shen, Pederson M R. ,Jin-Cheng Zheng , Davenport JW. , Muckerman J T. , Allen P.B.**, "Electronic Structure of ZnO nanowire", University, Stony Brook, (2006).
- [170] **OUBAGHA NOURA** : DECONTAMINATION DES EAUX CONTENANT LES COLORANTS TEXTILES ET LES ADJUVANTS PAR DES MATERIAUX NATURELS ET SYNTHETIQUE (15 / 11 / 2011).
- [171] **A. Chelma, H.F. Longo**, «Valorisation des sous produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail », *Rev .Energ. Ren: production et valorization-biomasse*, 2001, 59-64.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [172] **Kansal S.K, Singh M., Sud D.** "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts", *J. Hazardous Materials*, (2006).
- [173] **Sobana N., Swaminathan M.**, "Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53", *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2006).
- [174] **Tang C., Chen V.** "The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor", *J. Water Research* 38, 2775–2781, (2004).
- [175] **Habibi M. H, Talebian N, Jong-Ha Choi**, "The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films", *J. Dyes and Pigments* 73, 103e110, (2007).
- [176] **Silva C.G, Joaquim Lu'ys Faria**, "Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation", *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155, 133–143, (2003).
- [177] **Silva C.G, Wendong W, Joaquim L.F.**, "Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation", *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2006).
- [178] **Herrmann J.M., Guillard C., Pichat P.** Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, 17 (1993), pp. 7-20.
- [179] **Zhang Tianyong, Toshiyuki O., Akio A., Hisao H., Jincal Z., Nick S.**, photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(2) (2001), pp. 163-172.
- [180] **M.A., Dulay M.T.**, Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev*, 93 (1993), pp. 341-357.
- [181] **Chen D., Ray A.K.**, Photodegradation kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Res.*, 32 (11) (1998), pp. 3223-3234.
- [182] **Wang, Y., Hong C.S.**, TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O₂. *Water research*, 34 (10) (2000), pp. 2791-2797.
- [183] **Parra Cardona Sandra Patricia**, coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: Catalytic and Technological aspects, These N° 2470, Département de Génie Rural Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [184] **Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.**, Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chem Rev*, 93(2) (1993), pp. 671-698.
- [185] **Lhomme L.**, Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles, these de doctorat, UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes 1, 2006.
- [186] **Mills A., Davies R. H., Worsley D.**, Water Purification by Semiconductor, *Photocatalysis Chemical Society Reviews*, 22 (1993), pp. 417-425.
- [187] **Tang W.Z., An H.**, UV/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions, *Chemosphere* 31 (1995), pp. 4157-4170.
- [188] **Reutergarth L.B., Iangphasuk M.**, Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis, *Chemosphere* 35 (3) (1997), pp. 585-596.
- [189] **So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K.**, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46 (2002), pp. 905-912.
- [190] **Grzechulska J., Morawski A.W.**, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black1 in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, 36 (2002), pp. 45-51
- [191] **Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R.**, Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂, *J.Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 160 (2003), pp.195-201.
- [192] **Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V.**, Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere* 46 (2002), pp. 1173-1181.
- [193] **J. C. SIMON , Ir B. DAUBY , Ir S. NONET** « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) » 27.02.2008.
- [194] **A.R. Yeddou**, 'Défluoruration des Eaux du Sud Algérien par le Procédé d'Electrocoagulation', Mémoire de Magister, E.N.P., 1995.
- [195] **v.khandigar, anil .k saroha**: Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent. 25 July 2013.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[196] **N.Adhoum, L. Monser , N.Bellakhal, J.E. Belgaied** ; treatment of electroplating Water containing Cu^{+2} , Zn^{+2} and $Cr (VI)$ by electrocoagulation, *J.Hazard . Mater .B112* (2004) 207-213.

C. Renz, Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren., *Helvetica Chimica Acta* 4 (1921) 961-968

E. Keidel, Die Beeinflussung der Lichtechtheit von Teerfarblacken durch Titanweiss [Influence of titanium white on the fastness to light of coal-tar dyes], *Farben-Zeitung* 34 (1929) 1242-1243.

W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis* 3 (1964) 156-170.

M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 270C (1970) 138-141.

M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins, *Chemical Technology* 1 (1971) 680-686.

A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.

M.A. Fox, M.J. Chen, Photocatalytic formylation of primary and secondary amines on irradiated semiconductor powders, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 4497-4499.

D. Benvenuti, L. Manera, B. Carré, and A. Gandini. Dynamic surface tension of flotation deinking systems : from model surfactant mixtures to process waters. *Colloids and Surfaces A*, 219 :201–213, 2003.

S.V.C. Bravo, M.L. Torem, M.B.M. Monte, A.J.B. Dutra, and L.A. Tondo. The influence of particle size and collector on the flotation of a very low grade auriferous ore. *Minerals Engineering*, 18(4) :459–461, April 2005.

J. Rubio, M.L. Souza, and R.W. Smith. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15 :139–155, 2002.

F. J. Saint-Amand. Hydrodynamics of deinking flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 56 :277–316, 1999.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

N. Siem. *Contribution à l'étude des séparations hydrocarbures-eau par flottation.* PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France, 1983.

J. Wiese, P. Harris, and D. Bradshaw. Investigation of the role and interactions of dithiophosphate collector in the flotation of sulphides from the merensky reef. *Minerals Engineering*, 18(8) :791–800, July 2005.

X. Zheng, J.P. Franzidis, and N.W. Johnson. An evaluation of different models of water recovery in flotation. *Minerals engineering*, 19 :871–882, 2006.

Bollina, Possibilities of the electric coagulator for water treatment. *Water and Sewage*, 3, 21-25, (1947).

W. S. Holden , Electrolytic dosing of chemicals. *Proceedings of the society of Water Treatment and Examination*, 5, 120-128 (1956).

S. E. Sadek, An electrochemical methode for removal of phosphates from wastewaters. Federal Water Quality Administration of United States, Dept of interior, rapport PB- 217, 27 (1970).

E. A. Vik, D. A. Carlson, A. S. Eikum and EE.T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water. *Wat. Res.*, 18, 1355-1360 (1984).

PERSIN F et M. RUMEAU (1989). Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. *Tribune Eau*, 42, 45-56.

P.P. Strokach , The prospects of using anodic dissolution of metal for water purification , *Electrochemistry in industrial processing and Biology, English Translation* .4.(1975) 55.

F.E. Stuart , Electronic principle of water purification . *J. New .Engl.Wat.wks.Ass* 60, 1946, 236.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Partie I : Industrie Textile

Partie II : Les Colorants
