

Résumé

La pollution de l'environnement par des contaminants organiques d'origine industrielle (margines, effluents de textile, etc.) est un défi majeur que doivent relever les scientifiques et les responsables de l'écologie et du développement durable. Ces composés ne sont généralement pas éliminés dans les filières habituelles de traitement des eaux usées et s'accumulent dans le milieu récepteur provoquant. Les recherches actuelles s'orientent vers des techniques plus efficaces pour le traitement de ces nouveaux polluants organiques faisant ainsi appel aux procédés d'oxydation parmi lesquels le traitement d'oxydation anodique.

Nous avons dans un premier temps traité les effluents d'huileries par voie électrochimique et par la combinaison de deux procédés physicochimiques: la coagulation-floculation réalisée à l'aide d'un banc de jar-test, constitué d'une série de six béciers soumis à des doses croissantes du coagulant (sulfate d'aluminium) comme prétraitement et un traitement par voie électrochimique comme procédé d'affinage.

Dans un second temps nous avons étudié le traitement de deux types de colorant de textile à savoir le Noir de soufre comme premier colorant et le bleu de méthylène comme deuxième colorant.

Pour le colorant Noir de soufre on a effectué le traitement électrochimique d'un effluent réel qui a été prélevé dans une unité traditionnelle de coloration textile (SEBARIN) à Fès et ceci juste après le procédé de teinture par Noir de soufre, les paramètres qui ont été variés au cours de traitement par cette technique sont le pourcentage de dilution et le courant imposé. Quant à l'effluent synthétique préparé au laboratoire à une concentration de 0,5 g/l.

La solution de bleu de méthylène étudiée, a été préparée au laboratoire à une concentration de 0,5 g/l . Dans la première partie, nous avons fait un traitement du colorant par voie électrochimique, Dans la deuxième partie de ce travail , nous avons effectué un prétraitement par coagulation-floculation. L'effluent prétraité par coagulation floculation à une dose optimum de sulfate d'aluminium a subi une filtration puis a été traité dans le réacteur électrochimique.

Mots-clés : Coagulation Floculation, traitement électrochimique, Noir de soufre, Bleu de méthylène, procédé d'oxydation, effluent d'huilerie, colorant de textile.

Abstract

Environmental Pollution by organic contaminants of industrial origin (marginines, dyes, etc.) is a major challenge for scientists. These effluents are not totally removed by conventional wastewater treatment processes and then accumulated in water bodies, causing many environmental problems.

In recent years, many researches are developed to provide more effective techniques for wastewater treatment. Electrochemical process is one of the most attractive methods to be used for the degradation of organic pollutants. In these works, the application of electrochemical method for the environmental pollution abatement has been thoroughly investigated. Many model organic substrates have been considered, as well as different experimental conditions.

Olive mill wastewaters have been treated by the combination of two processes: coagulation and flocculation realized by means of a system Jar-test as pretreatment and electro-oxidation method as refining process using an electrochemical reactor.

Electrochemical oxidation has been also applied for dyes removal, such as Sulfur black and Methyl blue, which are extensively used in textiles industries and other industries. The effects of different operating parameters such as percentage of dilution and applied current intensity on the treatment efficiency of a real industrial effluents containing sulfur black have been studied.

In the same way degradation of Methyl blue through electro-oxidation process without and with coagulation-flocculation pretreatment has been also investigated.

Keywords : coagulation flocculation, electrochemical treatment, sulfur black, Methyl blue, electro oxidation, olive mill wastewaters, effluent of oil-works, textile dyes.

Dédicaces

A mes très chers parents

Aucune dédicace aussi parfaite et douce soit-elle, ne saurait exprimer toute ma reconnaissance et tout l'amour que je vous porte.

Ce travail représente le fruit de votre soutien, vos sacrifices, et vos encouragements.

Que Dieu vous protège et vous accorde une longue vie pleine de santé et de bonheur !

A mon mari

Au soleil de ma vie : ma petite fille ALAE

A tous ceux et celles qui me sont chers ;

Avec toute mon affection



Remerciement

Je commence par remercier Mon DIEU d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidable qui ont, chacune à leur façon et ce, différentes étapes de mon cheminements, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat.

L'élaboration de cette thèse de doctorat est le fruit de cinq ans de recherches, alternés avec mes activités pédagogiques d'enseignement secondaire ainsi qu'universitaire à la Faculté des Sciences et Technique de Fès. La finalisation de ce travail a été réalisée au laboratoire des procédés, énergies renouvelables et environnement, Ecole supérieure de technologie de Fès.

Au terme de cette recherche, il m'est très agréable d'exprimer mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes vifs remerciements à monsieur le Doyen de La Faculté des Sciences et Techniques de Fès pour l'importance qu'il accorde à la recherche Scientifique.

Je suis consciente de la reconnaissance que je dois à mon directeur de recherche monsieur Mohammed LOUKILI, professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès qui a toujours répondu favorablement pour toute sollicitation. Il m'a réservé des moments précieux de discussion et m'a facilité toutes les conditions pour mener à bien ce travail. Il a toujours manifesté intérêt et appui à mes travaux. Il ne m'est guère possible d'exprimer en quelques mots ce que je lui dois. Je garderai toujours un souvenir très vif de son dynamisme et ses grandes qualités humaines.

Mes sincères remerciements s'adressent aux membres du jury qui ont accepté d'examiner et juger ce travail.

Je n'oublierai sans doute pas de remercier mes professeurs de la faculté des sciences et techniques de Fès, mes collègues et amis professeurs de l'école supérieure de technologie de Fès.

Avant de terminer, je dois remercier ma famille pour son encouragement, son soutien et sa patience.

Enfin pour tous ceux que j'ai involontairement oublié ou j'ai sous-estimé leur vraie valeur, je leur témoigne mes vifs remerciements et je leur demande de me pardonner ceci.

Publications et Communications

Le travail présenté a été réalisé dans le Laboratoire des Procédés, Energies Renouvelables et Environnement à l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès. Ce travail a donné lieu aux publications et communications suivantes :

Publications

Articles publiés:

- 1- ACHMIT M, SBAI G, AOUNITI A ,LOUKILI M., Optimisation du choix de la zone du pompage des eaux de barrage BAB LOUTA (TAZA, MAROC) au journal European Scientific Journal **en April 2017 (Vol.13, No.12 ISSN :1857-7881 (Print) e- ISSN 1857-7431)**
- 2- ACHMIT M, SBAI G, AOUNITI A, LOUKILI M., Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de barrage BAB LOUTA région de TAZA (Maroc). Journal of Innovation and Applied Studies en Mars 2017 **(ISSN 2028-9324 Vol. 20 No. 4 Jul. 2017, pp. 1246-1255).**
- 3- OUKILI K, SBAI G, LOUKILI M., Studies on electrochemical degradation of the azo dye Methyl Orange by anodic oxidation au journal research journal of pharmaceutical , biological and chemical en March – April 2017 **RJPBCS 8(2) Page No. 596 (ISSN: 0975-8585).**
- 4- SBAI G, LOUKILI M., Electrochemical treatment of tannery effluents and chrome recovery au journal of Materials and Environmental science. journal International Journal of Innovation and Applied Studies, **(ISSN 2028-9324 Vol. 18 No. 2 Oct. 2016, pp. 473-482)**

- 5- **SBAI G, OUKILI K, LOUKILI M.**, Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène. *Journal International Journal of Innovation and Applied Studies* en Juin 2016 (**ISSN 2028-9324 Vol. 16 No. 2 Jun. 2016, pp. 272-279**)
- 6- **SBAI G, LOUKILI M.**, Traitement électrochimique des margines et identification des composées avant et après traitement par chromatographie couplée par spectroscopie de masse. *journal larhyss journal n°22 du mois de Juin 2015*
- 7- **SBAI G, LOUKILI M.**, Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique. *European Scientific Journal* March 2015 edition vol.11, No.9 ISSN: 1857 – 7881 (Print) e - ISSN 1857-7431 Le 21 Mars 2015 <http://eujournal.org/index.php/esj/issue/view/175>
- 8- **SBAI G, LOUKILI M.**, La décoloration des rejets liquides de textile (Noir de soufre) par voie électrochimique. *Journal Afrique Science*, Vol.11, N°1 (2015), janvier 2015 <http://www.afriquescience.info/document.php?id=4335>. ISSN 1813-548X. Le 07/01/2015 au journal *afrique sciences*.

Articles en cours de publication:

- ACHMIT M, SBAI G, AOUNITI A, LOUKILI M., Optimisation des réactifs visant la potabilisation des eaux de barrage BAB LOUTA au journal *Afrique Science* (**accepté**).
- ACHMIT M., SBAI G., AOUNITI A. , LOUKILI M., Etude de l'influence des paramètres opératoires sur les fractions en HOCl et OCl⁻ au cours de la phase de la désinfection. Au *Journal of materials and environmental science* (**Soumis**).

Communications orales

- 1- Traitement électrochimique des margines et identification des composées avant et après traitement par CPG/SM à la 3ème journée de l'environnement et l'impact de la pollution sur la population et le réchauffement climatique. qui sera organisé le 23-24 Mai 2016 à la Faculté des Sciences et Techniques Université Ibn Tofaïl Kenitra.

Communications par poster

- 1- Eutrophisation des eaux de retenue de barrage BAB LOUTA au 9ème Rencontre nationale d'électrochimie qui est déroulée les 18 et 19 Mai 2017 à Saidia .
- 2- Traitement électrochimique des effluents industriels, application sur les effluents d'huilerie au Forum Eau et environnement à FST Fès, le 23 novembre 2015.
- 3- Traitement électrochimique des effluents de Tanneries et récupération du Chrome au V^{ème} **Workshop** Euro- méditerranéen "Eau, Sédiments, Catalyse et Environnement" EST- Fès, 14-16 Octobre 2014.

Liste des figures

Figure II.1 : Aires de répartition des oliviers au monde

Figure II. 2 : Répartition géographique des principales zones oléicoles

Figure III.1: La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène.

Figure III.2 : Jaune 2 (colorant diphénylamine).

Figure III .3: Jaune 1.

Figure III.4 : Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.

Figure III.5: Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).

Figure III.6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

Figure III.7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

Figure III.8 : Les groupes réactifs du colorant réactif.

Figure III.9 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

Figure III.10: La fixation du colorant réactif sur du coton.

Figure V.1: L'unité de traitement électrochimique utilisé.

Figure V.2: L'appareil jar test utilisé.

Figure V.3 : Courbe d'étalonnage du DCO-mètre HACH DR/2000 utilisant une solution d'hydrogénophthalate de potassium à différentes concentrations.

Figure V.4 : Courbe d'étalonnage du taux des polyphénols utilisant une solution de l'acide gallique à différentes concentrations.

Figure VI.1: Variation de l'absorbance des margines dilués 10 fois, 25fois et 50 fois en fonction de la longueur d'onde.

Figure VI.2: Evolution de taux de réduction de DCO des margines dilués 10 fois, 25fois et 50 fois en fonction de temps de traitement

Figure VI.3: Evolution de taux de réduction de taux des polyphénols en fonction du temps de traitement à des dilutions différentes

Figure VI.4: Evolution de taux de réduction de l'absorbance en fonction de temps de traitement à différentes dilutions.

Figure VI.5: Evolution de la conductivité en fonction de temps de traitement à différentes dilutions.

Figure VI.6: Evolution du pH en fonction de temps de traitement à des dilutions différentes.

Figure VI.7: Evolution du taux de réduction de la DCO en fonction du temps de traitement à différentes intensités.

Figure VI.8: Evolution de taux de réduction de taux des polyphénols en fonction de temps de traitement à différentes intensités.

Figure VI.9 : Evolution de taux de réduction de l'absorbance en fonction de temps de traitement à différentes intensités.

Figure VI.10 : Evolution de la conductivité en fonction de temps de traitement à différentes intensités.

Figure VI.11 : Evolution de pH en fonction de temps de traitement à différentes intensités.

Figure VI.12 : Evolution de taux de réduction de DCO en fonction de temps de traitement à différentes températures.

Figure VI.13 : Evolution de taux de réduction des taux de poly phénols en fonction de temps de traitement à différentes températures.

Figure IV.14: Evolution taux de réduction de l'absorbance en fonction de temps de traitement à différentes températures.

Figure VI.15: Evolution de la conductivité en fonction de temps de traitement à différentes températures.

Figure VI.16 : Evolution de pH en fonction de temps de traitement à différentes températures.

Figure VI.17: Evolution de taux de réduction de DCO en fonction de temps de traitement à différentes concentrations en NaCl.

Figure VI.18: Evolution de taux de réduction des poly phénols en fonction de temps de traitement à différentes concentrations en NaCl.

Figure IV.19: Evolution de pourcentage de réduction de l'absorbance en fonction de temps de traitement à différentes concentrations en NaCl.

Figure VI.20: Evolution de la conductivité en fonction de temps de traitement à différentes concentrations en NaCl.

Figure VI.21 : Evolution de pH en fonction de temps de traitement à différentes concentrations en NaCl.

Figure VI.22: Chromatogrammes des extraits phénoliques purifiés des margines brutes (a) et des margines traitées (b) par voie électrochimique.

Figure VI.23: Variation du pH en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium en g/l.

Figure VI.25: Evolution de taux de réduction de la turbidité, et de la coloration en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium.

Figure VI.26: Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH. Concentration totale en $Al^{3+} = 1,85 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ (0,5 mg/l).

Figure VI.27: Variation du pH en fonction de temps du traitement.

Figure VI.28: Variation de la Conductivité en fonction de temps eu traitement.

Figure VI.29: Evolution du pourcentage (%) de réduction de turbidité, et de la coloration en fonction de temps de traitement.

Figure VII.1: Le spectre Infrarouge de Noir de soufre.

Figure VII.2: Spectre d'absorption de l'effluent réel de Noir de soufre dilué 10 fois, 25 fois et 50 fois.

Figure VII.3: Spectre d'absorption du colorant Noir de Soufre dans le domaine du visible.

Figure VII.4 : Courbe d'étalonnage du colorant noir de soufre au maximum d'absorption ($\lambda=580 \text{ nm}$).

Figure VII.5: Représentation de la variation des paramètres pH et conductivité en fonction du temps pendant le traitement de l'effluent de noir de soufre par voie électrochimique.

Figure VII.6: Réduction de DCO et de coloration en fonction de temps de traitement de l'effluent de noir de soufre par voie électrochimique.

Figure VII.7 : La décoloration de l'échantillon au cours de traitement électrochimique.

Figure VII.8: Représentation de taux de décoloration en fonction du temps pendant le traitement de l'effluent réel de noir de soufre à différents dilutions.

Figure VII.9: Représentation de la variation de taux de la décoloration en fonction du temps pendant le traitement de l'effluent réel de noir de soufre à $I=2A$ et $I=4A$ (Dilution 10 fois).

Figure VII.10: Evolution de la conductivité et du pH en fonction de temps de traitement.

Figure VII.11: Evolution de l'absorbance en fonction de temps de traitement

Figure VII.12: Spectre d'absorption du colorant bleu de méthylène dans le domaine du visible.

Figure VII.13: Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de méthylène au maximum d'absorption ($\lambda=660$ nm).

Figure VII.14: Variation du pH, de la conductivité, taux de réduction de la turbidité, et de la coloration en fonction de temps de traitement.

Figure VII.15: Evolution de taux de réduction du pH, conductivité, de la turbidité et de la coloration en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium employé sans ajustement de pH.

Figure VII.16 : Evolution du taux de réduction de turbidité, de la coloration, du pH et de la conductivité en fonction de temps de traitement.

Liste des tableaux

Tableau II.1: Valeurs minimales et maximales des minéraux et métaux lourds déterminées dans les margines issues des deux systèmes d'extraction de l'huile d'olive.

Tableau III.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Tableau III.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.

Tableau VI.1: Caractéristiques des effluents utilisés brutes et filtrés.

Tableau VI.2: Caractéristiques des effluents traités.

Tableau VI. 3: Conditions opératoires de traitement.

Tableau VII. 1: Caractéristiques de colorant chimique (Noir de soufre).

Tableau VII.2: Attribution de quelques bandes de vibration en IR.

Tableau VII.3: Caractéristiques physico chimiques du rejet liquide utilisé.

Tableau VII.4: Caractéristiques physico-chimiques du colorant préparé de Noir de soufre.

Tableau VII.5: Propriétés physico-chimiques du Bleu de méthylène.

Tableau VII.6: Caractéristiques physico-chimiques du colorant préparé de Bleu de méthylène de concentration 0.5g/l.

Liste des abréviations

A₀ : Absorbance initiale.

A_f : Absorbance finale.

C₀ : Concentration initiale en phénol dans la solution à traiter.

C_f : Concentration finale en phénol dans la solution traitée.

CPG/SM : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

DBO : Demande biochimique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

d.d.p : Différence de potentiel.

E_{app} : L'énergie consommée.

I : Intensité du courant.

J : Densité de courant.

m_{ph,0} : Masse initiale du phénol dans la solution à traiter.

m_{ph,él} : Masse de phénol éliminée de la solution traitée.

m_{ph,f} : Masse de phénol dans la solution traitée.

MES : Matière en suspension.

OI : Osmose inverse.

ONEP : Office National de l'Eau Potable.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

S : Surface active de l'électrode.

SMEWW : Norme américaine.

SPC : Sous-produits de chloration.

t : Temps d'électrolyse.

TAC : Titre alcalimétrique complet.

TH : Titre hydrotimétrique.

THM : Trihalométhanes.

Ti-Pt : Titane platiné.

U : Tension aux bornes des électrodes.

UF : Ultrafiltration.

Vs : Volume de la solution en électrolyse.

η : Efficacité de traitement.

λ : Longueur d'onde.

$\bar{\nu}$: Nombre d'onde.

Sommaire général

Résumé	
Abstract	
Dédicace	
Remerciements	
Communications et publications	
Liste des signes et symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

Introduction générale	1
------------------------------	---

PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Problématique des effluents industriels

I.1. Introduction	5
I.2. Généralités sur la pollution	6
I.2.1. Définition	6
I.2.2. Classification de la pollution	6
a. Pollution domestique	6
b. Pollution urbaine	7
c. Pollution agricole	7
d. Pollution industrielle	8
I.3. Effluents d'huileries	8
I.4. Effluents de textile	11
Références bibliographiques	14

Chapitre II : Généralités sur les effluents des huileries

II.1. Introduction	18
II.2. Les effluents des huileries (les margines)	18
II.2.1. Situation oléicole mondiale et au Maroc	18
II.2.2. L'origine des margines et leurs caractéristiques	21
a. pH, conductivité et matière sèche	22
b. Charge minérale et métaux lourds	22
c. Fraction organique	23

II.3. Impact des margines d'olive sur l'environnement.....	24
II.3.1. Impact sur les eaux : cas de l'Oued Sebou (Fès).....	24
II.3.2. Impact sur le sol.....	25
II.4. Différentes technologies de traitement des margines.....	25
II.4.1. Procédés thermiques.....	26
a. Evaporation naturelle.....	26
b. Evaporation forcée	27
II.4.2. Procédés biologiques.....	27
a. Traitement par lagunage.....	28
b. Traitement aérobie.....	28
c. Traitement anaérobie	29
II.4.3. Traitements physiques.....	30
a. Procédés membranaires	30
b. Procédés d'adsorption et bio filtration	30
II.4.4. Procèdes physico-chimiques	31
a. Coagulation-floculation	31
b. Electrocoagulation	31
Références bibliographiques.....	33

Chapitre III : Généralités sur les effluents de l'industrie textile

III.1. Introduction	39
III.2. Généralités sur les colorants	39
III.3. Classification des colorants	40
III.3.1. Classification technique des colorants	40
a. Les colorants naturels	41
b. Les colorants synthétiques	41
III.3.2. Classification chimique des colorants	42
a. Les Colorants azoïques	42
b. Les colorants anthraquinoniques	42
c. Les colorants du diphenylamine et du triphenylméthane	43
d. Les colorants polyméthaniques	44
e. Les colorants au soufre	44
f. Les colorants d'alambic ou Phtalocyanines	45
g. Les colorants quinoléiques	45
h. Les colorants indigoïdes	46
i. Les colorants xanthènes	46

j. colorants nitrés et nitrosés	47
III.3.3. Classification tinctoriale	47
a. Colorants réactifs	48
b. Colorants directs	48
c. Colorants dispersés	49
d. Les colorants acides ou anioniques	50
e. Les colorants basiques ou cationiques	50
f. Les colorants à mordants	50
g. Les colorants de cuve	51
III.4. Mécanisme de fixation des colorants	52
III.5. Colorants textiles, environnement et santé	53
III.5.1. Les dangers potentiels	54
III.5.2. Les Dangers à long terme	55
III.6. Procédés de traitement des colorants	56
III.6.1. Méthodes physiques.....	56
a. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux	56
b. Filtration sur membrane.....	57
c. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation	57
III.6.2. Méthodes chimiques	58
III.6.3. Méthodes biologiques	59
a. Traitement aérobie	59
b. Traitement anaérobie	59
Références bibliographiques.....	61

Chapitre IV : Généralités sur le traitement électrochimique

IV.1. Introduction.....	65
IV.2. Les procédés électrochimiques	66
IV.3. Les facteurs qui influent sur L'oxydation directe	68
IV.3.1. La concentration de l'effluent.....	68
IV.3.2. La composition de l'eau	68
IV.3.3. La température du milieu	69
IV.3.4. La densité de courant (ou le courant effectif)	69
IV.3.5. La durée de traitement.....	70
IV.3.6. La nature de l'électrode.....	70
IV.4. Application du traitement électrochimique	71
IV.5. Bilans de masse et consommation d'énergie électrique	72
IV.5.1. Bilans de masse	72

IV.5.2. Consommation d'énergie électrique	73
Références bibliographiques.....	74

PARTIE B : PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V : Matériels et méthodes

V.1. Introduction	78
V.2. Matériels utilisés	78
V.2.1. Réacteur électrochimique	78
V.2.2. Banc de jar-test	80
V.3. Méthodes et analyses	81
V.3.1. Détermination des caractéristiques physico chimique.....	81
a. Mesure du pH	81
b. Turbidité.....	82
c. Matière en suspension (MES)	83
d. Analyse de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	83
e. Conductivité électrique	85
f. Titre alcalimétrique complet (TAC)	86
g. Ions ammoniums	87
h. Eléments de traces (Fe, Zn, Na,Al,..)	87
V.3.2. La quantification des polyphénols totaux	87
V.3.3. Spectrophotométrie d'absorption	88
a. Principe du spectrophotomètre et lois générales.....	88
b. Dosages : application de la loi de Beer-Lambert).....	88
c. Spectrométrie infrarouge.....	89
V.3.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectroscopie de masse (CPG/SM).....	90
Références bibliographiques.....	92

Chapitre VI : Traitements des effluents des huileries : les margines

VI.1.Introduction	94
VI.2. Traitement des effluents d'huileries par voie électrochimique et par coagulation flocculation	95
VI.2.1. Caractéristiques des margines utilisés	95

VI.2.2.Traitement des margines par voie électrochimique	98
a. Effet de dilution.....	98
b. Effet de densité de courant	102
c. Effet de température	106
d. Effet de concentration en sel	110
VI.2.3. Extraction des polyphénols totaux et leurs identifications.....	115
a. Extraction des polyphénols totaux	115
b. L'identification des composés avant et après traitement par CPG/SM.	116
VI.2.4.Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique	117
a. Essai de prétraitement des margines par coagulation-floculation.....	117
b. Essai de traitement des margines par voie électrochimique	121
VI.2.5. Calcul de l'énergie consommée (kWh/l).....	125
VI.2.6. Discussion	125
Références bibliographiques.....	127

Chapitre VII : Traitements des effluents des l'industrie textiles

VI.3.1.Cas du noir de soufre	130
a. Caractéristiques des colorants utilisés	130
➤ Effluent réel de Noir de soufre	130
➤ Effluent synthétique de Noir de soufre	133
b. Suivis de traitement de l'effluent réel par voie électrochimique	135
➤ Évolution de pH et conductivité en fonction de temps	135
➤ Réduction de la coloration et de DCO au cours de traitement	136
➤ Etude des paramètres qui influencent le traitement électrochimique...	138
• Effet de dilution	138
• Effet de densité de courant	139
c. Suivis de traitement par voie électrochimique de l'effluent synthétique de Noir de soufre à une concentration de 0,5 g/l	141
➤ Évolution de pH et conductivité en fonction de temps	141
➤ Réduction de l'absorbance et la concentration en fonction de temps...	141
d. Discussion	142
VI.3.2.Cas du bleu de méthylène	143
a. Caractéristiques des colorants utilisés	143
b. Le traitement de colorant synthétique de Bleu de Méthylène.....	146
➤ Essai de traitement du colorant par voie électrochimique.....	146
➤ Traitement du colorant par un procède couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique.....	148

• Essai de prétraitement du colorant par coagulation-floculation.....	148
• Essai de traitement du colorant par voie électrochimique.....	149
c. Discussion.....	151
Références bibliographiques.....	152
Conclusion générale.....	153

Introduction générale

En l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Estimée à 400 milliards de m³ en 1900, elle s'élevait à 7 000 milliards de m³ en 2001.

Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau et les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsable de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel, auxquels s'ajoutent les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains.

Depuis quelques années, des efforts relativement soutenus sont réalisés :

Développement de procédés moins consommateurs d'eau, recyclage de l'eau dans les procédés existants, modernisation des systèmes d'exploitation, etc.

L'environnement et l'eau représentent désormais à eux seuls 3% des investissements globaux des entreprises. Malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel.

La collecte et le traitement des eaux usées domestiques seront obligatoires sur l'ensemble du territoire d'ici 2005.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau: 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé.

La France a pris conscience de la nécessité impérieuse de protéger, contre la pollution, ses réserves en eaux à partir de 1964. Cette loi-cadre sur l'eau du 16 décembre 1964 et ses décrets d'application ont instauré une gestion de l'eau dans son cadre naturel. L'état nous a doté d'une loi permettant une gestion réglementaire rationnelle des ressources en eau et offrant la possibilité par l'intervention des agences financières de Bassin, à la fois d'introduire une incitation économique à la réduction des pollutions et de dégager des moyens de financement des ouvrages de dépollution d'intérêt commun. La loi sur l'eau du 3 Janvier 1992 a relancé la politique de l'eau en décrétant que l'eau faisait partie du patrimoine de la nation. Sa protection, sa mise en valeur et le développement de sa ressource utilisable sont d'intérêt général.

La gestion de la ressource en eau vise à assurer :

- La préservation des écosystèmes aquatiques et des zones humides,
- La protection et la restauration de la qualité des eaux superficielles et souterraines,
- Le développement et la protection quantitative de la ressource en eau de manière à satisfaire ou à concilier les exigences liées à la santé publique, aux activités économiques de loisirs,
- Un développement économique de l'eau : il faut avoir conscience qu'elle peut devenir rare et chère.

En définitif, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles.

La prévention est donc essentielle et repose sur les 3 aspects suivants :

- **L'aspect réglementaire** qui consiste à fixer des normes,

- **L'aspect sanitaire** comporte en particulier le contrôle technique des installations,
- **L'aspect scientifique** et technologique enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

Malgré tout il reste encore beaucoup de travail à faire notamment en ce qui concerne les effluents des industries textiles et les effluents d'huilerie. Ces rejets font partie des eaux usées les plus maltraitées et sont caractérisés par de fortes colorations, des taux de polyphénols plus élevés , de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et bio-toxicité accrue à l'égard des bactéries .

La pollution par les déchets organiques toxiques est plus insidieuse qu'une pollution directe (odeur, couleur, trouble) car moins remarquable. La santé des organismes vivants se détériore lentement, leur vie est raccourcie, leur descendance pourra être atteinte de malformations, leur probabilité d'être atteint par un cancer augmentera...

Chapitre I :

Problématique des effluents industriels

I.1. Introduction

I.2. Généralités sur la pollution

I.3. Les effluents des huileries

I.4. Les effluents de l'industrie textile

I.1. Introduction

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant, ce qui provoque une dégradation de l'écosystème [1]. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Les effluents des industries des textiles et des huileries peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à de très faibles quantités, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique.

Les recherches actuelles sont orientées vers des procédés de traitement plus efficaces, et non polluant. Les facilités d'automatisation que l'énergie électrique apporte, devraient permettre un développement significatif des techniques électrochimique de traitement dans les prochaines années. Selon **Persin et Rumeau[2]**, de nombreuses techniques utilisant directement ou indirectement, l'énergie électrique se sont déjà développées. D'autres méthodes à l'échelle laboratoire sont en cours d'études, et apportent des résultats pertinents dans le domaine de l'environnement en général, et plus particulièrement dans le traitement des effluents industriels. Les effets directs de l'électricité ne sont en général, sensibles, que sur les impuretés de faibles dimensions tels que les ions ou les petites molécules, les produits chimiques et colloïdaux en solution, les polluants biologiques... Par effet indirect, c'est-à-dire

par génération électrolytique d'un produit traitant, il est possible d'agir sur d'autres particules telles que les grosses molécules, les matières en suspension et les bactéries.

I.2. Généralités sur la pollution

I.2.1. Définition

La pollution est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels ou naturels.

➤ **Définition admise par le comité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement en 1965 :**

« La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature »[3].

I.2.2. Classification de la pollution

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

a. Pollution domestique

Elle est principalement due aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc)

b. Pollution urbaine

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et de son activité.

Le « tout -à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

c. Pollution agricole

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

L'utilisation des engrais en agriculture: La modernisation de l'agriculture et son intensification sont généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, notamment.

L'utilisation des pesticides en agriculture: Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques [4], comme le cas des pesticides organochlorés qui ne sont pas biodégradables.

d. Pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire: il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication, le circuit des réactifs et des produits [5]. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et engendrent des pollutions très néfastes.

A ce propos, parmi les industries les plus polluantes, on trouve l'industrie textile et les huileries qui occupent une place suffisamment importante et son au centre des préoccupations des services compétents.

I.3. Les effluents des huileries

Au cours des dernières décennies, en raison de l'accroissement démographique, de l'expansion industrielle et du développement de l'agriculture, les cours d'eau ont subi une très forte dégradation due essentiellement aux rejets domestiques et industriels, à l'utilisation des engrais et des pesticides et aux produits chimiques qui y sont déversés. Le cas de l'Oued Sebou, en aval de la ville de Fès, reste un exemple frappant et inquiétant, car son état de pollution a atteint un niveau nécessitant des actions concrètes immédiates. Plusieurs études et campagnes d'analyse ont été réalisées par l'Office National de l'Eau Potable (ONEP) et le Laboratoire National de l'Environnement. Ces investigations ont prouvé que la période située entre la mi-octobre et la mi-mars se caractérise par une intensification de la pollution des eaux de l'Oued Sebou. Cette période correspond à la saison de la production de l'huile d'olive par les industries oléicoles. La très forte charge organique rejetée durant cette période est estimée au taux de la pollution engendrée par des centaines de milliers d'habitants. Cette pollution de l'Oued Sebou constitue un

phénomène particulièrement critique au Maroc puisqu'il représente une ressource importante en eau potable pour les villages aux alentours de l'Oued Sebou jusqu'à Kenitra.

La province de Fès constitue le premier pôle de concentration des unités industrielles (42% des huileries marocaines) [6]. On estime que pendant la période oléicole, les margines pourraient représenter les 2/3 de la pollution biodégradable industrielle de la ville et environ la moitié de la pollution totale de l'agglomération de Fès. De ce fait, durant cette période, l'Oued Sebou peut être exempt d'oxygène sur plusieurs dizaines de kilomètres et par conséquent, toute forme de vie aquatique disparaît (ONEP, 1989). Le suivi de la qualité des eaux du Sebou mené par l'ONEP a montré que l'impact des rejets des huileries de la ville de Fès et de sa région est fortement ressenti au niveau des stations de potabilisation.

L'industrie oléicole qui produit principalement l'huile d'olive, engendre deux résidus: l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines). Les grignons sont réutilisés en agriculture et en industries, alors que les margines sont rejetées directement dans les égouts. Les critères de la pollution des margines se limitent à trois facteurs principaux :

- L'acidité,
- Une conductivité élevée due à l'ajout du sel lors du stockage des olives avant leur trituration,
- Une concentration élevée en matière organique représentée essentiellement par les composés phénoliques qui sont responsables de la toxicité et de la coloration brune-rougeâtre à noire des margines.

De ce fait, le rejet de ces effluents dans les rivières et les égouts sans aucun traitement préalable pose de sérieux problèmes pour le système aquatique [7;8]. Leur effet nocif dérive en grande partie de leur contenu en composés

phénoliques qui peuvent inhiber la croissance des micro-organismes, spécialement les bactéries [9; 10]. Ce qui diminue la décomposition biologique naturelle. Ces considérations ont conduit plusieurs chercheurs à l'échelle nationale et internationale à choisir la voie du traitement et de la valorisation des margines pour limiter leur pollution [11; 12; 13]. Cependant, les procédés développés jusqu'à présent restent très limités et leur coût très élevé [14; 15]. Par conséquent le traitement par des bassins d'évaporation naturelle reste actuellement, la technique la plus usitée en raison de sa simplicité. Néanmoins, elle provoque des effets néfastes sur l'environnement [14].

Les margines déversées dans le bassin versant de l'Oued Sebou représentent 40% de celles produites au Maroc [16]. Vu l'importance de cette rivière, il s'est avéré nécessaire de trouver une solution immédiate à cet aléa. Plusieurs études ont été réalisées et différentes solutions ont été proposées par la wilaya de Fès, par l'ONEP et par la firme SWEEP-Scandiaconsult. Cependant, la plupart de ces procédés souffrent de contraintes technico-économiques et nécessitent une adaptation aux conditions locales et régionales de Fès. La collecte des margines et leur mise en décharge était la seule solution immédiate et provisoire pour résoudre ce problème en attendant des procédés de traitement innovants. En 1996, la station d'évaporation naturelle située à Oulad Jamaa a été mise en service afin de soulager les eaux de l'Oued Sebou des rejets des huileries. Elle est constituée de deux bassins qui reçoivent seulement 30% des margines produites par les huileries de la ville de Fès durant les campagnes oléicoles [17]. Cependant, cette solution préconisée par la ville de Fès est non seulement funeste sur le plan écologique mais également peu efficace. La pollution s'accroît au fil des années et la recherche d'un système de traitement adéquat devient imminente.

Les différents types de traitement des margines étudiés jusqu'à présent ne résolvent qu'en partie ce problème. En effet, la plupart des procédés proposés restent insuffisants et incomplets voire même limités.

- Le traitement physique ne permet qu'une simple séparation de l'eau des matières en suspension. Ce qui engendre l'apparition de boues en fin de traitement dont la gestion n'est pas tout à fait rationnelle.
- Le traitement chimique des margines demande de grandes quantités de réactifs, en raison de leur richesse en matières organiques et minérales.
- Le traitement biologique classique aérobie nécessite de fortes dilutions pour que le processus ne soit pas inhibé par les composés phénoliques toxiques. De plus, ce système aérobie demande une énergie très importante pour l'aération et le brassage du milieu.
- Le traitement biologique anaérobie est limité par des problèmes d'acidification, de toxicité et de biodégradabilité. En plus, les bactéries méthanogènes sont sensibles aux lipides résiduels contenus dans les margines [14;18; 19].

I.4. Les effluents d'industries textiles

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 [20]. Elle présente l'avantage de représenter une filière complète qui va de la matière brute au produit fini livrable au consommateur [21].

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 [22]. L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité:

- activité mécanique.
- activité d'ennoblissement.

➤ **L'activité mécanique :**

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

- **Filature:** on désigne sous le nom de filature, l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.
- **Tissage:** c'est l'opération qui consiste à entrecroiser les fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus [22].

➤ **La finition textile (ou ennoblissement) :**

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

- **Le Blanchiment:** c'est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles.
- **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.
- **L'impression:** a pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.
- **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 [22].

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'appoints sont souvent importants.
- **Déminéralisation** des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions) [23].

L'eau polluée provenant des chaînes de finition, de teinture et de lavage dans les industries textiles, constitue une source importante de pollution. Ce rejet liquide a généralement une couleur intense, une quantité importante des particules en suspension et une forte demande chimique en oxygène. L'industrie textile utilise environs 10 000 types de colorants, dont la majorité est constituée de substances toxiques qui présentent un danger autant pour l'homme que sur la vie aquatique. 15% de ces colorants utilisés sont retrouvés dans les rejets liquides à destination des ruisseaux, rivières, fleuves et mers. Ces eaux doivent donc être traitées avant leur décharge finale, pour des raisons environnementales et légales. Ce sujet est particulièrement critique au Maroc, étant donné que l'industrie textile se trouve en pleine expansion.

Références bibliographiques

- [1]N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel.Thèse doctorat. Université Agadir (Maroc). (2008).
- [2] Persin et M. Rumeau, le traitement électrochimique des eaux et des effluents, *tribune de l'eau*, 42, 539, 45-56 (1989).
- [3]François R. 2002. Dictionnaire encyclopédique d'écologie et de science de l'environnement. 2ème édition DUNOD. Paris.704p.
- [4]H.Roques, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I. Technique et Documentation, Paris. (1979).
- [5]Dégremont. Memento. *Technique de l'eau*. 7^{ème} Edition Dunod, Paris (France). (1984).
- [6]Achkari-Begdouri A. (1994) Problématique des margines produites par les huileries et possibilités de valorisation et de traitement. Rapport destiné à la cellule d'études d'impact sur l'environnement, Ministère de l'intérieur, Royaume du Maroc.
- [7]Cabrera F., Lopez R., Martinez-Bourdiu E., Dupuy De Lome E., Murillo J.M. (1996) Land treatment of olive oil mill wastewater. *International Biodegradation and Biodeterioration*, 38, 215-225.
- [8]Sayadi S., Allouche N., Jaoua M., Aloui F. (2000) Detrimental effects of high molecular mass polyphenols on olive mill wastewater biotreatment, *Process Biochemistry*, 35 (7), 725-73.
- [9]Capasso R., Evidente A., Schivo L., Orru G., Marcialis M.A., Cristinzio G. (1995) Antibacterial polyphenols from Olive Oil Mill Waste Waters. *J. Appl. Bacteriol.*, 79, 393-398.
- [10]Capasso R. (1997) The chemistry, biotechnology and ecotoxicology of the polyphenols naturally occurring in vegetable wastes. *Curr.Top.Phytochem., Res. Trends*, 1, 145-156.

- [11] GarridoHoyos S.E., MartinezNieto L., CamachoRubio F., RamosCormenzana A. (2002) Kinetics of aerobic treatment of olive-mill wastewater (OMW) with *Aspergillus terreus*. *Pro.Biochem.*, 37, 1169-1176.
- [12] Pozo C., Martinez-Toledo M.V., Rodelas B., Gonzalez-Lopez J. (2002) Effects of culture conditions on the production of polyhydroxyalkanoates by *Azotobacter chroococcum* H23 in media containing a high concentration of alpechin (wastewater from olive oil mills) as primary carbon source. *J. of Biotechnology*, 97, 125-131.
- [13] Fenice M., GiovannozziSermanni G., Federici F., D'Annibale A. (2003) Submerged and solid-state production of laccase and Mn-peroxidase by *Panustigrinus* on olive mill wastewater-based media. *J Biotechnol*, 100 (1), 77-85.
- [14] Hamdi M. (1993a) Future prospects and constraints of olive mill waste waters use and treatment: A. Review. *Bioprocess Engineering*, 8, 209-214.
- [15] Hamdi M. (1993c) Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olives: l'utilité de la microbiologie industrielle. *Olivae*, 46, 20-24.
- [16] Scandiaconsult (1992) «Projet de gestion de l'environnement, Etude Institutionnelle, Juridique et de la pollution ». Rapport de consultant préparé par Groupement SWEEPSCANDIACONSULT, Suède, Commandité par la Banque Mondiale.
- [17] Ministère des Travaux Public (1997) Etat de qualité des eaux de l'oued de Sebou, Note présentée au séminaire sur l'évolution du projet d'élimination des margines à Fès en collaboration avec la communauté urbaine et la RADEEF, Fès. Maroc.
- [18] Mouncif M., Tamoh S., Faid M., Achkari-Begdouri A. (1993a) A study of chemical and microbiological characteristics of olive mill waste water in Morocco. *Grasas y Aceites*, 44, 335-338.
- [19] Borja R., Banks C.J., Alba J. (1995a) A simplified method for determination of kinetic parameters to describe the aerobic biodegradation of two important

phenolic constituents of olive mill wastewater treatment by a heterogeneous microbial culture. *Environ. Sci. Health., A.*, 30 (3), 607-626.

[20] WIKIPEDIA 2011, Industrie textile, valable sur le site Internet : <http://fr.wikipedia.org>

[21] Flandrin-M Bletty, Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès (1976).

[22] I Brossard, Technologie des Textiles. Edition Dunod, Paris. (1997).

[23] Degrémont. Memento, Technique de l'eau. Huitième Edition, Degrémont, France (1976).

Chapitre II :

Généralités sur les effluents des huileries

II.1. Introduction

II.2. Les effluents des huileries (les margines)

II.3. L'impact des margines d'olive sur l'environnement

II.4. Les différentes technologies de traitement des margines

II.1. Introduction

L'olivier constitue la principale espèce fruitière cultivée dans les pays du bassin méditerranéen. Sa faculté à croître et à produire dans diverses situations de culture ainsi que son adaptation aux conditions climatiques les plus critiques ont permis son développement.

L'accroissement de la production oléicole et l'introduction des techniques modernes pour l'extraction de l'huile d'olives ont placé l'olivier dans une position délicate de pollueur potentiel; phénomène qui a pris de l'ampleur avec l'avènement des systèmes continus de trituration à trois phases utilisant beaucoup d'eau. C'est pour cela que l'olive et l'huile qui en dérive, ne constituent qu'une part infime de la biomasse produite tout au long du processus oléicole. Les margines et les grignons d'olive représentent la masse restante considérés comme résidu de la trituration des olives qui engendre des problèmes environnementaux inquiétants.

II.2. Les effluents issus des huileries (les margines).

II.2.1. Situation oléicole mondiale et au Maroc.

Environ 840 millions d'oliviers sont implantés en méditerranée, et 90 millions dans le reste du monde [1]. Les oliveraies sont de l'ordre de 10 millions d'hectares, soit une densité moyenne de 80 oliviers par hectare [2]. Les variations observées dans les densités de plantations sont liées aux conditions climatiques et topographiques et aux objectifs de production recherchés.

Plus de 70% des arbres se trouvent en Europe Méditerranéenne, 13% se situent au Proche-Orient, 13% en Afrique du nord et 3% en Amérique Latine et aux Etats Unis d'Amérique (figure II.1) [3].

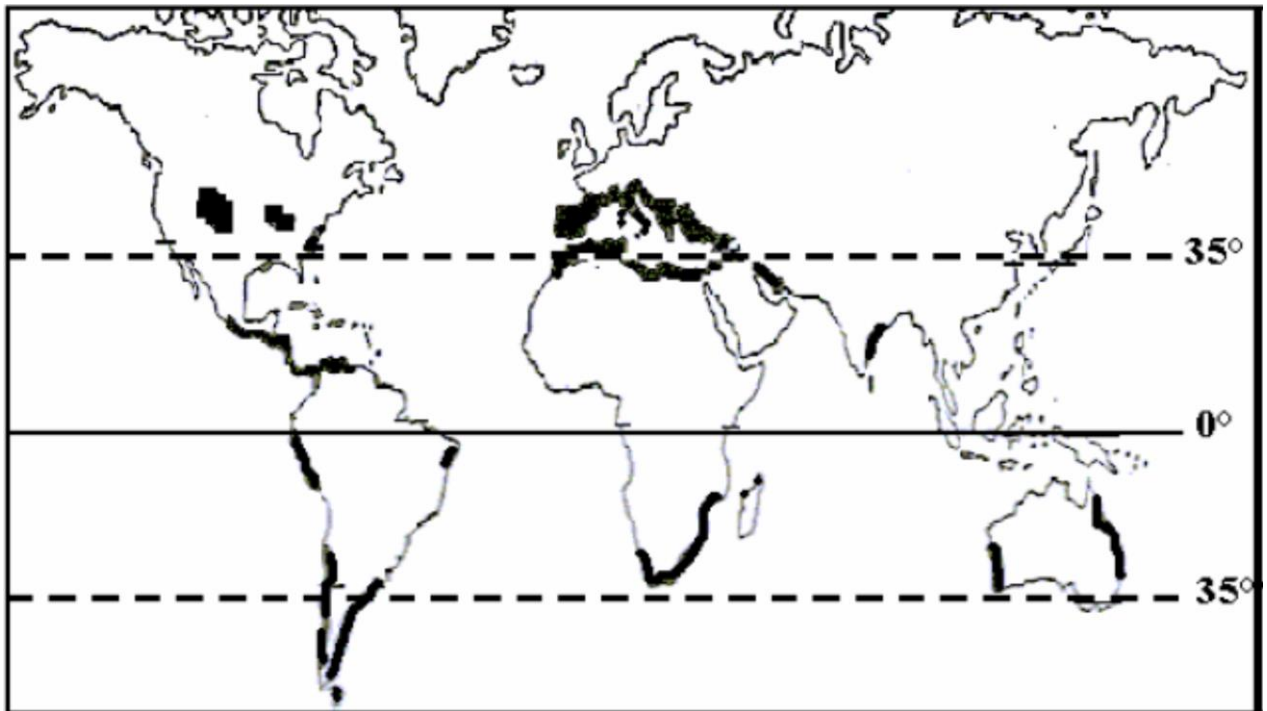


Figure II.1 : Aires de répartition des oliviers au monde [3].

L'oléiculture occupe une place prépondérante dans l'économie nationale de ces pays et particulièrement l'Espagne, l'Italie, la Grèce, la Turquie, la Tunisie et le Maroc (Tableau II.1).

L'olivieraie couvre dans ces pays 65% de la surface mondiale et produit 74%; soit 8,4 millions de tonnes d'olives annuellement [4].

Ces pays sont aussi les plus grands exportateurs d'huile d'olive avec un taux de production dépassant 80% en matière d'huile d'olive [5]. L'Espagne se situe au premier rang avec 43% de la production mondiale suivie de l'Italie (28%), la Grèce (19%), la Turquie, la Tunisie et le Maroc. Paradoxalement à la production d'huile d'olive, ces pays rejettent des eaux usées appelées margines qui posent actuellement un vrai problème environnemental pour toute la région méditerranéenne [6]. En effet, plus de 30.10^6 m^3 des margines sont produits annuellement dans le bassin méditerranéen par rapport au volume mondial inférieur à 40 millions de m^3/an [7].

Au Maroc, l'oléiculture joue un rôle socio-économique très important. En effet, l'olivier constitue la principale espèce fruitière plantée au Maroc, avec environ 550 000 hectares. Le patrimoine oléicole représente plus de 50% de la superficie arboricole totale [1] et est concentré dans trois zones principales [8]:

- **La zone sud:** occupe une superficie de 114 600 ha, soit 29% de la superficie totale. Elle est représentée par les oliveraies des provinces de Marrakech, Tadla, BeniMellal, Kalaa de Sraghnae et Taroudante.
- **La zone nord:** couvre une surface de 107 000 ha, soit 27% de la superficie totale. Elle est représentée par les oliveraies des provinces de Chefchaoun, Ouazzane et Taounate.
- **La zone centre:** occupe une superficie de 86 000 ha, soit 22% du total. Elle regroupe les oliveraies des Provinces de Taza, Fès et Meknès.

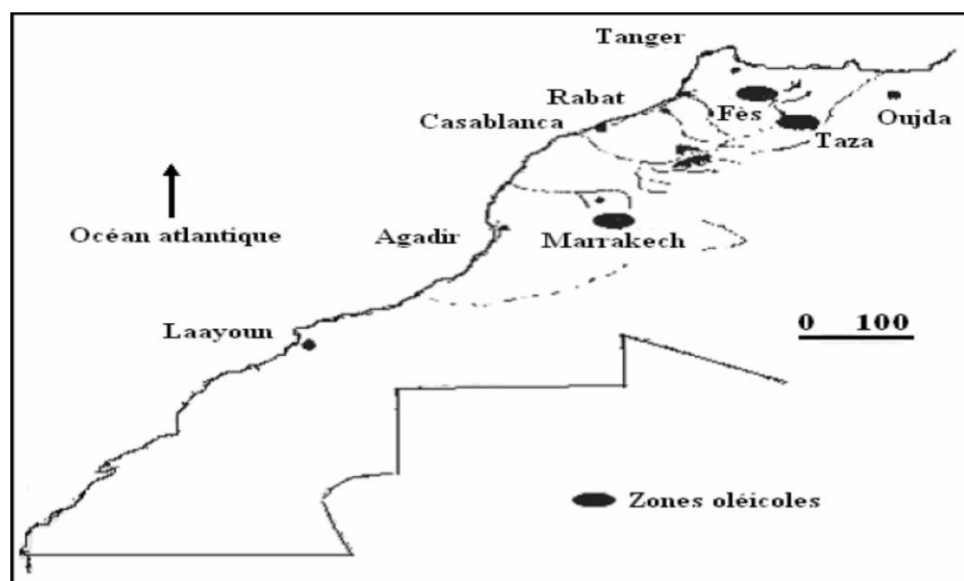


Figure II. 2 : Répartition géographique des principales zones oléicoles

A l'échelle nationale, l'huile d'olive est extraite par des systèmes modernes de centrifugation (unités industrielles) ou par des méthodes traditionnelles de pression faisant usage de presses mécaniques (maâsras traditionnelles). Le potentiel de trituration des olives compte 16360 huileries réparties comme suit :

- 16 000 unités traditionnelles (maâsras), avec une capacité de production dépassant les 50% des olives triturées annuellement.
- 360 unités industrielles avec une capacité de trituration de près de 400 000 tonnes.

La province de Fès constitue le premier pôle de production de l'huile d'olive. En effet plus de 42% des unités industrielles sont concentrées dans cette ville tandis que les unités traditionnelles (maâsras) ne présentent que 18% du nombre total des huileries. Marrakech et ses environs viennent en second lieu; avec 22,4% des unités industrielles et 11% des maâsras, puis la province de Meknès constitue le troisième centre avec un taux de 16,2% d'unités industrielles et 5% des maâsras[8].

Ces trois régions assurent environ 50% de la production nationale en huile d'olive

II.2.2. L'origine des margines et leurs caractéristiques

Le processus de trituration des olives produit principalement l'huile d'olive vierge et l'huile de grignon (huile secondaire extraite par des solvants organiques) et engendre deux résidus l'un liquide, les margines et l'autre solide, les grignons. Les olives contiennent environ 20% d'huile, 30% de grignons et 50% d'eau de végétation [9; 10].

Les margines sont composées de 40 à 50% de l'eau végétal qui provient du fruit (olive) et le reste de l'eau de fabrication ajoutée lors du processus de trituration [4]. Les margines ont un aspect trouble, une coloration brun-rougeâtre à noire. Cette couleur est fonction de l'état de dégradation des composés phénoliques et des olives dont ils dérivent. Leur odeur rappelle celle de l'huile d'olive, mais elle peut devenir gênante lors des phénomènes de rancissement ou de fermentation anaérobie [11].

Les composés fondamentaux des margines sont l'eau (83.2 %), les substances organiques (15 %) et les substances minérales (1.8 %) [12]. Les

variations des caractéristiques des margines résultent du type du procédé d'extraction de l'huile, de la qualité et de la variété des olives et de la conduite des opérations d'extraction [13].

a. pH, conductivité et matière sèche

Les margines ont un pH acide avec des valeurs comprises entre 4.2 et 5.9. Lors des traitements biologiques des margines, une correction du pH peut s'avérer nécessaire [14]. La chaux vive a été souvent utilisée pour ajuster le pH des margines. En effet **Ranalli A.**[11]rapporte qu'il faut 1 kg de chaux par 1 m³ d'effluent afin de faire augmenter le pH d'un point.

La conductivité électrique est étroitement liée à la concentration des substances dissoutes et à leur nature. Dans le cas des margines, les valeurs de la conductivité varient entre 18 et 50 mS.cm⁻¹. Cette mesure ne donne pas forcément une idée immédiate sur la charge minérale du milieu [15].

L'extrait sec des margines est extrêmement élevé et variable. Il est situé entre 15.5 et 266.5 kg.m⁻³ pour les margines de pression et entre 9.5 et 161.2 kg.m⁻³ pour les margines de centrifugation [9].

b. Charge minérale et métaux lourds

Les margines sont très riches en cendres, leur teneur varie de 4 à 42 g.l⁻¹ pour celles issues de l'extraction par pression et 0.4 à 12.5 g.l⁻¹ pour celles de la centrifugation [16].

Il ressort du Tableau II.1 que les margines sont très riches en potassium, ce qui a conduit plusieurs chercheurs à tester leur pouvoir fertilisant. La différence de concentration, en minéraux et métaux lourds des margines entre les deux procédés, peut être expliquée par le fait que durant la trituration des olives par le procédé de centrifugation, on ajoute de l'eau chaude, ce qui entraîne une diminution de la concentration des éléments minéraux.

Tableau II. 1: Valeurs minimales et maximales des minéraux et métaux lourds déterminées sur les margines issues des deux systèmes d'extraction de l'huile [16].

Elément (mg .l ⁻¹)	Procédé d'extraction de l'huile	
	Pression	Centrifugation
Sodium	38 - 285	18 -124
Potassium	1500 - 5000	630 - 2500
Calcium	58 - 408	47 - 200
Magnésium	90 -336	60 - 180
Fer	16,40 - 86,40	8,80 – 31,50
Cuivre	1,10 – 4,75	1,16 – 3,42
Zinc	1,60 – 6,50	1,42 – 4,48
Manganèse	2,16 – 8,90	0,87 – 5,20
Nickel	0,44 – 1,58	0,29 - 1,44
Cobalt	0,18 – 0,96	0,12 – 0,48
Plomb	0,40 – 1,85	0,35 – 0,72

c . Fraction organique

Les margines ont un pouvoir polluant très important avec une demande biologique en oxygène (DBO) de 100g.l⁻¹[17] , et une demande chimique en oxygène (DCO) de 200g.l⁻¹[17] , ces valeurs sont 200 à 400 fois supérieures à celles des eaux municipales [18]. La matière organique des effluents des huileries d'olive est constituée par des polysaccharides (13-53%), des protéines (8-16%), des composés phénoliques (2-15%), des lipides (1-14%), des polyalcools (3-10%) et des acides organiques (3-10%) [12]. Cette composition résulte de la destruction des tissus de l'olive au cours de la trituration et de l'extraction de l'huile [19;20].

II.3. Impact des margines d'olive sur l'environnement

Le rejet des margines d'olive sans traitement est un problème majeur dans les pays producteurs de l'huile d'olive du bassin méditerranéen. Au Maroc, la production annuelle de ces effluents est estimée à environ 250 000 m³.

Ces margines engendrent de sérieux dégâts environnementaux.

L'absence de méthodes de traitements adaptées aux besoins des unités de trituration pousse les propriétaires à rejeter ces eaux dans la nature sans aucun contrôle et par la suite à surcharger le réseau d'égouts avec des substances toxiques. La concentration et la charge en matières organiques ne peut qu'entraîner un dysfonctionnement des stations d'épuration.

II.3.1. Impact sur les cours d'eau: cas de l'Oued Sebou (Fès).

En plus des désagréments visuels et des mauvaises odeurs, la forte charge organique des margines détruit totalement la faune et la flore aquatique par absorption de tout ou une partie de l'oxygène dissous dans les eaux. Le déversement de la totalité des margines dans l'Oued Sebou est à l'origine de graves problèmes de pollution[21]. Les rejets lors des campagnes de trituration font augmenter la DBO des eaux du Sebou d'une manière dramatique, au point de faire chuter à zéro le taux d'oxygène dissous et ce sur plusieurs dizaines de kilomètres. La capacité d'autoépuration de l'Oued est ainsi annihilée. Conjugée aux effets de la salinité des margines déversées dans l'Oued.

Pendant la campagne oléicole au Maroc qui dure approximativement de novembre à Mars (5 mois), la qualité des eaux de l'Oued Sebou en aval de la ville de Fès, se trouve en effet très dégradée. À titre d'exemple pendant la campagne 1991/92, ses eaux étaient tellement polluées que l'Office National des Eaux Potables (ONEP) s'est trouvé dans l'obligation d'arrêter trois stations de traitement de l'eau de l'Oued Sebou pour la production de l'eau potable, et la ville de Fès était sur le point de manquer d'eau potable.

II.3.2. Impact sur le sol

La diminution progressive du contenu de substance organique dans les sols, subordonnée à l'agriculture intensive, est particulièrement préoccupante, étant donné la décomposition rapide de la substance organique. Les conséquences d'une telle diminution sont immédiatement identifiables par la dégradation des propriétés physiques des sols accompagnées de l'augmentation des risques d'érosion. L'utilisation agronomique de la biomasse résiduelle, comme les sous-produits de l'industrie oléicole, demeure un moyen pour réintégrer la perte de substance organique, pour recycler de manière correcte les éléments nutritifs et finalement pour la possibilité d'écouler ces refus au plus bas coût possible.

Pour une évaluation quantitative des modifications physiques et chimiques des terrains traités avec les restes de trituration des olives, il est nécessaire de tenir compte de la considérable variabilité de la composition chimique de ces matériaux, tous caractérisés par un pH bas et une concentration élevée en sels et en substances organiques contenant des fractions difficilement biodégradables. En outre, la composition chimique de ces matériaux est même variable pendant leur stockage soit du fait de la sédimentation partielle de la fraction insoluble, soit de la transformation microbiologique de la substance organique et l'évaporation de la composante aqueuse.

En tenant compte de la qualité et de la quantité des substances que contiennent les margines, leur haut pouvoir polluant et leur volume généré annuellement, les traitements simples ne sont pas suffisants pour s'assurer de leur efficacité, ce qui oblige de mener à une gestion adéquate pour prévenir leur impact négatif sur l'environnement.

II.4. Les différentes technologies de traitement des margines

A partir des années soixante-dix, les margines ont fait l'objet d'une grande attention de la part des institutions scientifiques, des entreprises et des organismes publics. Le but commun est d'étudier et de proposer les meilleures

stratégies et technologies de valorisation de minimisation, ou d'élimination des margines.

Il existe plus de 20 procédés applicables au traitement des margines. Il s'agit dans la plupart des cas d'opérations élémentaires ou combinées testées en laboratoire ou dans des unités pilotes sans projection industrielle ultérieure. Leur valorisation, a fait l'objet de plusieurs études, certaines d'entre elles sont encore au stade d'expérimentation.

II.4.1. Procédés thermiques

Les procédés thermiques tels que: l'incinération et la concentration par évaporation [22], peuvent être utilisés pour le traitement des margines, en se basant sur l'évaporation de ces effluents, soit d'une façon naturelle dans des bassins sous l'action du soleil et du vent, soit par l'utilisation de l'effet thermique [2].

a. Evaporation naturelle

C'est la première méthode qui a été utilisée en Espagne par la direction générale de l'environnement en 1980. Elle consiste à accumuler les margines dans des bassins de profondeur variant entre 60 et 70 cm [2]. C'est le mode d'élimination le moins coûteux dans des conditions favorables pour les pays méditerranéens. En Tunisie des étangs de grande dimension ont été construits, et dans la province de Jaén (Espagne) ,998 bassins occupaient une superficie totale de 250 ha et une capacité de 2,5 millions de m³. A Cordoba, 369 bassins d'une superficie de 62 ha et d'une capacité de 0,9 million de m³ sont utilisés [2].

Le processus d'évaporation naturelle nécessite une grande surface et pose le problème d'infiltration dans le sol, la prolifération des bactéries, d'insectes et le dégagement de mauvaises odeurs. En plus, la formation d'une couche huileuse sur la surface du bassin (par un effet miroir) peut limiter l'évaporation jusqu'à 50% et les boues de fond rendent la vidange difficile.

Lors de l'évaporation il y a production d'un autre rejet qui est le concentrât qui peut être valorisé en compost [24], transformé en carburant [22] ou comme additif dans les matériaux de construction [25]. L'avantage de ces procédés c'est qu'on peut avoir une autoépuration capable de réduire la DBO de la moitié en 2 mois [2]. Mais le processus de dégradation n'est que partiel, ce qui entraîne l'accumulation et la concentration de la majeure partie de la matière organique présente[26]. Le problème d'émission de mauvaise odeur a été résolu par l'apport de lait de chaux [27].

b. Evaporation forcée

Parmi les procédés d'évaporation forcée, un travail dans cet axe est déjà fait pour évaporer des margines à environ 80-90 % du volume initial. Après la séparation des produits obtenus, les vapeurs condensées (phase aqueuse) qui ne contiennent pas des polyphénols, peuvent être traitées par les processus biologiques, par contre, le résidu qui présente 98% de la charge organique est concentré et peut être utilisé comme combustible [22]. Du point de vue économique, ces procédés sont coûteux et ne résolvent pas bien, non seulement le problème des sédiments de fond, mais aussi les émissions atmosphériques, en plus des coûts élevés de maintenances.

II.4.2. Procédés biologiques

Plusieurs systèmes de traitement basés sur le lagunage ou d'autres procédés biologiques faisant appel à des micro-organismes aérobies (bactéries et champignons) et anaérobies, ont été examinés pour réduire la pollution causée par les margines. Ces techniques, sont peu applicables à l'échelle industrielle à cause de leurs coûts élevés. D'autre part, la présence des polyphénols à de fortes concentrations et leur action antimicrobienne, interfèrent avec l'application de ces procédés[28; 29]. Plusieurs travaux réalisés par: **Quaratino D et al et Ahmadi M et al** [30; 31] ont montré que le traitement biologique par utilisation de différents micro-organismes de type (*PhanerocheateChrysosoporum*, *Loofa*

immobilisée, White-Rot, Panus Tigrinus, d'aspergillus niger...) ont permis d'avoir de bons abattements en terme de DCO et polyphénols.

a. Traitement par lagunage

Le lagunage est un traitement biologique basé sur la collecte temporaire des effluents dans des bassins situés en aval. Cette technique a été utilisée dans une huilerie située à proximité de Fès (Maroc), pour réduire la charge en matière organique et en polyphénols des margines, avant qu'elles soient déversées dans le milieu naturel de Oued Sebou [32].

b. Traitement aérobie

Ces effluents doivent être dilués plusieurs fois (70 à 100 fois) avant de procéder à un traitement biologique aérobie et peuvent être traités efficacement seulement pour des concentrations en DCO de l'ordre de 1g/l. Ce mode de traitement est utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines, dont le but est de réduire la teneur en polyphénols et leur toxicité associée [33].

Il existe des microorganismes aérobies (bactéries et champignons) qui peuvent dégrader en totalité les composés polyaromatiques complexes et de hauts poids moléculaires, comme les lignines, les tanins et les polyphénols [26]. **Mantzavinos et Kalogerakis [33]**, ont étudié l'effet du prétraitement aérobie, en utilisant différentes cultures avant la digestion anaérobie. Selon cette étude la vitesse de dégradation anaérobie avec prétraitement est environ 2,5 à 4,5 plus grande que la dégradation anaérobie sans prétraitement [33]. Ce prétraitement aérobie a permis de réduire respectivement la DCO, la concentration des polyphénols et la toxicité d'environ : 63 à 75%, 65 à 95% et 59 à 87% pour les différentes cultures utilisées. Dans une autre étude, **Fountoulak et al [34]**, ont

trouvé que le prétraitement aérobie par *Pleurotus Ostreatus* est capable d'améliorer les performances de la digestion anaérobie qui le suit.

Ce traitement biologique aérobie peut se faire par une culture d'*Aspergillus Terreux*. Les vitesses d'élimination de la DCO sont de 126 mg/l.h durant 24 h, et 77,3 mg/l.h durant 72 h pour une DCO initiale de 43,35 g d'O₂/l [35]. **Hafidi et al.[36]**, ont traité les margines par des micro-organismes du sol et par des levures à pH acide. Seules les levures s'adaptent au pH acide des margines. La réduction de la DCO de 22,47 et 58,77%, respectivement à pH initial, en présence de levures et à pH neutralisé. En termes de polyphénols, les abattements sont : 29,57 et 60%, respectivement.

L'inconvénient de l'utilisation des dispositifs aérobies se heurte au coût élevé de la construction et de l'exploitation des installations [26], les temps requis sont élevés, estimés entre 15 et 25 jours ce qui augmente le temps de stockage [37].

c. Traitement anaérobie

Le traitement anaérobie peut être aussi utilisé pour le traitement des margines, il demande peu d'énergie et produit moins de rejets que le traitement biologique aérobie. Le compost produit est utilisable pour l'agriculture, ce qui diminue le coût supplémentaire de traitement des boues. Les digesteurs anaérobies peuvent être facilement redémarrés après plusieurs mois de fermeture des moulins. Les métabolites produits sont : le gaz carbonique, le méthane et de l'eau.

Dans ce mode de traitement **Rober P et al [26]**, utilisent des réacteurs clôts qui occupent nettement moins d'espace au sol que les stations d'épuration classiques. Mais ces dispositifs nécessitent souvent une épuration aérobie complémentaire. **Ergüder et al [38]**, ont prouvé lors d'une étude de traitement anaérobie des margines dont le taux de réduction de la DCO est élevé (85,4 à

93,4 %), et le traitement d'un litre de margine permet de produire $57,1 \pm 1,51$ litre de gaz de méthane.

II.4.3. Traitements physiques

a. Procédés membranaires

Dans le cas du traitement des margines par l'ultrafiltration (UF) et l'osmose inverse (OI), l'effluent liquide est déversé directement dans le lit des fleuves, alors que l'effluent initial (concentré) contient les composants polluants de la margine d'origine. **Dhaouadi et Marrot [39]**, ont utilisé un bioréacteur équipé d'une membrane d'ultrafiltration, pour le traitement des margines diluées, ils ont proposé d'utiliser ce type de traitement au stade du prétraitement pour éliminer les composés phénoliques avant le traitement biologique conventionnel.

Ces procédés permettent d'éliminer 100% de la DCO initiale. En revanche, ils nécessitent un prétraitement et une demande énergétique élevée, d'où le coût élevé de l'ensemble de ce procédé, qui est à l'origine d'une altération rapide des membranes utilisées [40].

b. Procédés d'adsorption et bio filtration.

Dans le cas des margines, le principal objectif de l'adsorption est de biodégrader les composés organiques ayant des effets bactéricides, inhibiteurs ou colorants. Dans le cas de la biofiltration, le filtre sert en plus de nutriments pour les bactéries donnant lieu à un procédé de dégradation biologique des substances organiques dissoutes. **Galiatsatou et al. [41]**, ont effectué une étude permettant l'élimination des composés phénoliques par adsorption sur différents types de charbons actifs préparés par activation physique à partir du noyau d'olive ou de pulpe d'olive. Les deux charbons préparés par des méthodes différentes, ont permis d'avoir des taux d'élimination des polyphénols de l'ordre de 73 % après 8 h, par contre le maximum d'élimination de la DCO était de 33,65 % pour un temps de 5 h.

L'inconvénient de la bio filtration est le risque d'engorgement du filtre, en plus du pouvoir polluant élevé du concentrât résultant. Pour l'adsorption, le charbon actif utilisé est non réutilisable, mais peut être employé comme combustible [2].

II.4.4. Procédés physico-chimiques

a. La coagulation-floculation

Le prétraitement des margines par coagulation-floculation couplée aux différents matériaux inorganiques et poly-électrolytes organiques est investigué. Le couplage de la chaux ou du sulfate de fer avec des poly-électrolytes cationiques, permet une élimination quantitative de la matière solide en suspension; par contre la réduction de la DCO et des phénols totaux varie respectivement, entre 10-40% et 30-80%. Pour améliorer la dégradation de la matière organique, le coagulant à base de fer est couplé au peroxyde d'hydrogène (réaction de Fenton) ce qui augmente la réduction de la DCO jusqu'à 60% [42]. **Roig et al.[25]**, ont utilisé l'hydroxyde de calcium et de sulfate d'aluminium pour réduire la DCO de 20 à 30%. Dans une autre étude, **Aktaset al [43]**, ont proposé le prétraitement des margines par la chaux pour réduire la pollution. Ce traitement physico-chimique offre une solution partielle et nécessite un traitement secondaire. D'autre part, il produit une grande quantité de déchet causant d'autres problèmes environnementaux [44].

b. L'électrocoagulation

Khoufi et al [28], ont montré en utilisant l'électrocoagulation comme prétraitement que les composés phénoliques des margines ont été polymérisés puis sédimentés. Le rapport DBO5/DCO est augmenté de 0,33 jusqu'à 0,58. L'étape de sédimentation a permis d'éliminer, respectivement de 76,2 ; 75 ; 71 ; 43 et 90% de composés phénoliques, de turbidité, de solides en suspension, de DCO et de couleur après 3 jours. **Israilides & al [45]**, ont investigué

l'électrocoagulation des margines par l'utilisation d'une anode en Titane-Platiné (Ti-Pt) et ont enregistré une réduction de 93% de la DCO après 600 min de traitement.

Références bibliographiques

- [1] Faostat (2001) Base de Données Agricoles FAOSTAT-FAO.
- [2] COI. (2000) Conseil Oléicole International, *Olivae* (2000).
- [3] Amoretti M.C., Comet G. (1985) Le livre de l'olivier. EDISUD.
- [4] Nefzaoui A. (1987) Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis.
- [5] Steegmans R. (1995) Traitement des margines : Bilan des Expériences. Colloque National organisé par l'Ecole Hassania des Travaux Publics. Mai, Casablanca, Maroc, 101 (121), 16-17.
- [6] Levis-Menzi R., Raffaldi R., Saviozzi A., Cardelli R. (1995) Decomposition of anaerobically digested olive mill sludge, *Environmental. Science*, 7, 1411-1422.
- [7] Sayadi S., Ellouz R. (1995) Role of lignin peroxidase and manganese peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium* in the decolorization of olive mill waste-waters. *Applied and Environmental Microbiology*, 61, 1098-1103.
- [8] Achkari-Begdouri A. (1994) Problématique des margines produites par les huileries et possibilités de valorisation et de traitement. Rapport destiné à la cellule d'études d'impact sur l'environnement, Ministère de l'intérieur, Royaume du Maroc.
- [9] Di-Giovacchino L., Mascolo A., Seghitti L. (1988) Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive. *La Rivista delle Sotanze Grasse*. 65.
- [10] Hamdi M. (1992) Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl Biochem Biotechnol.*, 37, 155.
- [11] Ranalli A., 1991. L'effluent des huiles d'olives : propositions en vue de son utilisation et son épuration. Références aux normes italiennes en la matière. *Olivae*. 39: 18-34.

- [12] Fiestas J.A. et Borja R., 1992. Use and treatment of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*. 43: 101-106.
- [13] Mouncif M., Tamoh S., Faid M. et Achkari B. A., 1993. A study of chemical and microbiological characteristics of olive mill wastewater in morocco. *Grasas y Aceites*. 44: 335-338.
- [14] El Hajjouji H., Ait Baddi G., Yaacoubi A., Hamdi H., Winterton P., Revel J.C. et Hafidi M., 2008. Optimisation of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*. 99: 5505-5510.
- [15] Paredes C., Cegarra J., Bernal M.P. et Roig A., 2005. Influence of olive mill wastewater in composting and impact of the compost on a Swiss chard crop and soil properties. *Environment International*. 31: 305-312.
- [16] COI. (2008) Conseil oléicole International, *Olivae* (2008).
- [17] Rosario L., Ana R., Bernardo M., Gerardo A.C. et Antonio G., 1999. Biodegradation of olive mill wastewaters (OMW) by strains of *Scopulariopsis* spp. isolated from OMW-contaminated habitats. *Toxicology and Environmental Chemistry*. 72: 127- 134.
- [18] Cossu R., Haarstad K., Lavagnolo M. C. et Littarru P., 2001. Removal of municipal solid waste COD and NH₄-N by phyto-reduction: A laboratory-scale comparison of terrestrial and aquatic species at different organic loads. *Ecological Engineering*. 16: 459-470.
- [19] Al Mallah K., Asma O.J., Abu Lail N.I., 2000. Olive mills effluent (OME) wastewater posttreatment using activated clay. *Separation and Purification Technology*. 20: 225-234.
- [20] Chamkha M., Patel B.K.C., Garcia J.L. et Labat M., 2001. Isolation of *Clostridium biofermentans* from oil mill wastewater converting cinnamic acid to 3-phenylpropionic acid and emendation of species. *Anaerobe*. 7: 189-197.

- [21] Foutlane A., Saadallah M., Echihabi L. et Bouchich, L., 2002. Pollution by wastewater from olive oil mills and drinking-water production. Case study of the Sebou river in Morocco. *East Mediterranean Health Journal*.8: 129-140.
- [22] Vitolo S., Petarca L., Bresci B., 1999. Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology* 67, 129-137.
- [23] Zalaghi A., Kellati S., Moujahid A., Chaouch M., Merzouki M., Bouasria A., El Khanchoufi A., 2005. Etude de faisabilité d'un traitement de margines dans la commune rurale D'aïn Mediouna (Taounat - Maroc). 3^{ème} Journées Internationale des Géosciences de l'Environnement. El Jadida les 8, 9 et 10 juin 2005.
- [24] Paredes C., Bernal M.P., Cegarra J., Roig A., 2002. Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes *Bioresource Technology* 85, 1-8.
- [25] Roig A., Cayuela M.L., Sánchez-Monedero M.A., 2006. An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste Management* 26, 960-969.
- [26] Rober P., Alazard D., Gaime-Perraud I., Garcia J.L., Labat M., Roussos S., 1999. Les recherches à l'IRD sur la dépollution et la valorisation de déchets agricoles et agro-industriels. Laboratoire de microbiologie de l'institut de recherche pour le développement IRD, pp 13.
- [27] Le Verge S., 2005. Suivre des co-produits des moulins, valorisation des grignons et des margines. Rapport d'activité. Association française interprofessionnelle des olives 22-23.
- [28] Khoufi S., Feki F., Sayadi S., 2007. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials* 142, 58-67.
- [29] Pharm Minh D., Gallezot P., Besson M., 2006. Degradation of olive oil mill effluents by catalytic wet air oxidation. 1. Reactivity of p-coumaric acid over Pt and Ru supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 68–75.

- [30] Quarantino D., D'Annibale A., Federici F., Cereti C.F., Rossini F., Fenice M., 2007. Enzyme and fungal treatments and a combination thereof reduce olive mill wastewater phytotoxicity on *Zea mays* L. seeds. *Chemosphere* 66, 1627-1633.
- [31] Ahmadi M., Vahabzadeh F., Bonakdarpour B., Mehranian M., 2006. Empirical modeling of olive oil mill wastewater treatment using loofa-immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry* 41, 1148-1154.
- [32] Benyahia N., Zein K., 2003. Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de Sustainable Business Associates (Suisse) à SESEC II.
- [33] Mantzavinos D., Kalogerakis N., 2005. Treatment of olive mill effluent: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes. *Environment International* 31, 289-295.
- [34] Fountoulakis M.S., Dokianakis S.N., Kornaros M.E., Aggelis G.G., Lyberatos G., 2002. Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the *White-Rot Fungus Pleurotus Ostreatus*. *Water Res* 36; 4735-44.
- [35] Garrido Hoyos S.E., Martinez Nieto L., Camacho Rubio F., Ramos Cormenzana A., 2002. Kinetics of aerobic treatment of olive-mill wastewater (OMW) with *Aspergillus Terreus*. *Process Biochemistry* 37, 1169-1176.
- [36] Hafidi F., Ait Baddi G., Chetoui A., El Hadrami I., 2004. Traitements des effluents liquides d'huileries d'olive par des micro-organismes aérobies. *Agronomica* 48 (1-2), 1-12.
- [37] Lanciotti R., Gianotti A., Baldi D., Angrisani R., Suzzi G., Mastrocola D., Guerzoni M.E., 2005. Use of *Yarrowia lipolytica* strains for the treatment of olive mill wastewater. *Bioresource Technology* 96, 317-322.
- [38] Ergüder T.H., Güven E., Demirer G.N., 2000. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry* 36, 243-248.

- [39] Dhaouadi H., Marrot B., 2008. Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process feasibility and performances. Chemical Engineering Journal, doi: 10.1016/j.cej.2008.04.017.
- [40] Drouiche M., LeMignot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A., Mameri N., 2004. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining of and UV/ H₂O₂ techniques. Desalination 169, 81-88.
- [41] Galiatsatou P., Metaxas M., Arapoglou D., Kasselouri-Rigopoulou V., 2002. Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. Waste Management 22, 803-812.
- [42] Ginos A., Manios T., Mantzavinos D., 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation-flocculation- hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. Journal of Hazardous Materials 133, 135-142.
- [43] Aktas E.S., Imre S., Ersoym L., 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. Water Research 35 (9), 2336-2340.
- [44] Sarika R., Kalogerakis N., Mantzavinos D., 2005. Treatment of olive mill effluents: Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly electrolytes. Environ. Int 31, 297-304.
- [45] Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. Bioresource Technology 61, 163-170.

Chapitre III :

Généralités sur les effluents de l'industrie textile

III.1. Introduction

III.2. Généralités sur les colorants

III.3. Classification des colorants

III.4. Mécanisme de fixation des colorants

III.5. Colorants textiles, environnement et santé

III.6. Procédés de traitement des colorants

III.1. Introduction

III.2. Généralités sur les colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels [1].

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

La molécule colorante est un chromogène [2]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense ; (Tableau III; groupes chromophores classés par intensité décroissante).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène,...etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons E_L diminue tandis que l'activité des électrons " π " ou " n " augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De

même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkox... etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, il peut y avoir hyper conjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [3].

Tableau III.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante

<i>Groupement chromophore</i>	<i>Groupement auxochrome</i>
AZO (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO= ou -N-OH-)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro(-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxyll (-OR)
Sulfures (C-S)	Groupements donneurs d'électrons

III.3. Classification des colorants :

III.3.1. Classification technique des colorants :

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [4]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

a. Les colorants naturels

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

b. Les colorants synthétiques

Ils dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [5]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [6]. La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister

sur une nuance (par exemple: R = red; Y = yellow ou G= green; B = blue; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800 millions tonnes/an [7].

III.3.2. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau III.1).

a. Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [8,9]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10 à 15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [9]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [10].

b. Les colorants anthraquinoniques

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

pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>\text{C}=\text{O}$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [11].

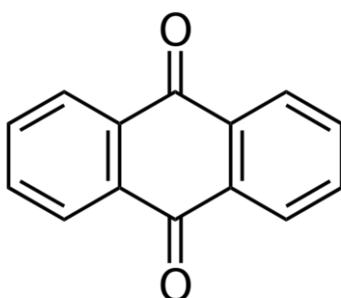


Figure III.1: Molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).

c. Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane

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

Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leurs utilisations ne se limitent pas à l'industrie. On les retrouve également dans le

domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille. Un exemple d'un tel colorant est le jaune 2 :

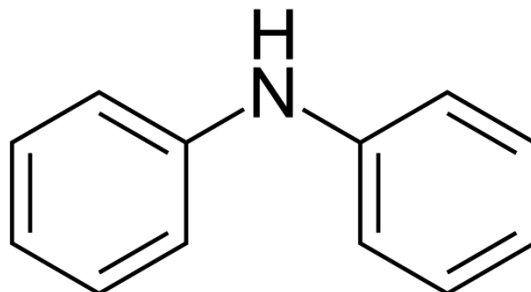


Figure III.2 : Jaune 2 (colorant diphénylamine)

d. Les colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est $(-CH=)$ ou $(-CR=)$ est le jaune 11 dont la formule est la suivante :

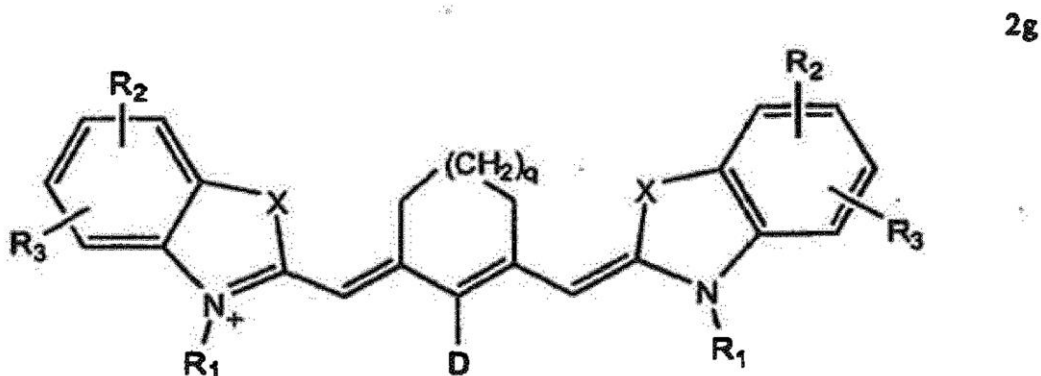


Figure III .3 : Jaune 11 (colorants polyméthiniques)

e. Les colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne

résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [11].

f. Les colorants d'alambic ou Phtalocyanines

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [12].

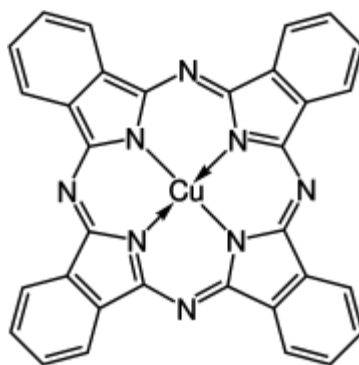


Figure III.4: Structure de phtalocyanine. Exemple: phtalocyanine de cuivre.

g. Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration sous l'action des acides et des bases [12].

h. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo rovoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoie. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Ils sont utilisés dans l'industrie textile, comme additifs dans les produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics en médecine [13]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante:

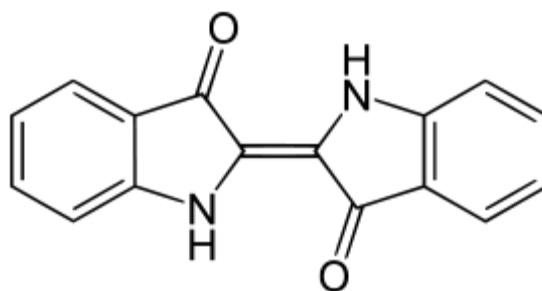


Figure III.5: Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)

i. Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et en imprimerie [14,15].

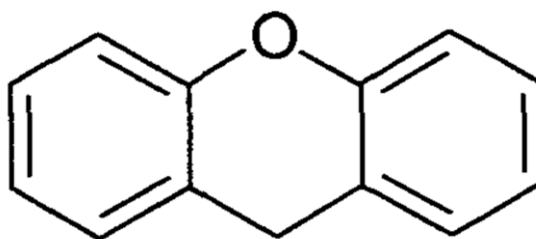


Figure III.6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

j. colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

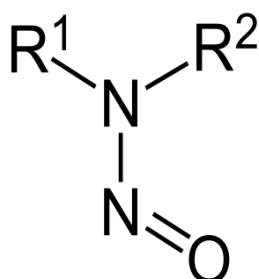


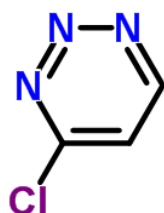
Figure III.7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

III.3.3. Classification tinctoriale

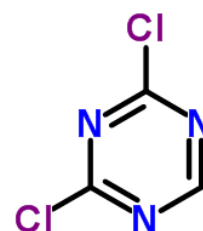
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

a. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [16]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [17]. Ces colorants ont les structures suivantes :



Monochlorotriazine



Dichlorotriazine

Figure III.8 : Groupes réactifs du colorant réactif

b. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.

Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles bon marché [17].

c. Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-\text{SO}_3\text{Na}$). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc.[17]. Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes[18].

d. Les colorants acides ou anioniques

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

e. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

f. Les colorants à mordants

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

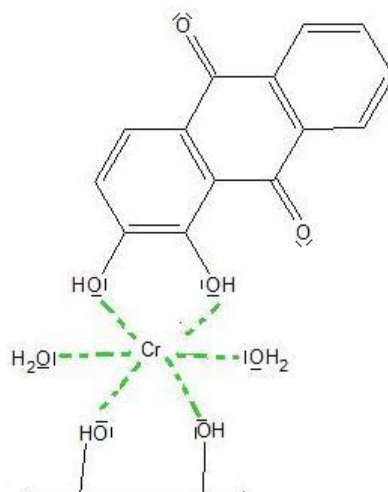


Figure III.9 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile

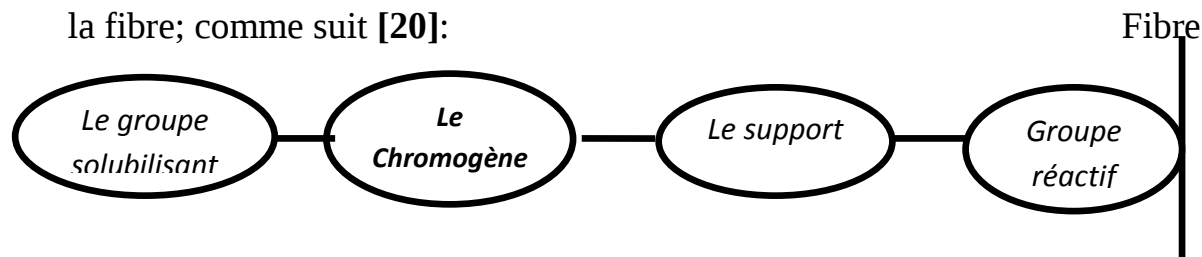
g. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [19].

Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [20].

II.4. Mécanisme de fixation des colorants

On peut schématiser la structure colorant-fibre; une fois le colorant est fixé sur la fibre; comme suit [20]:



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [18].

Exemple : Citons l'exemple de fixation d'un colorant réactif sur le coton; c'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre.

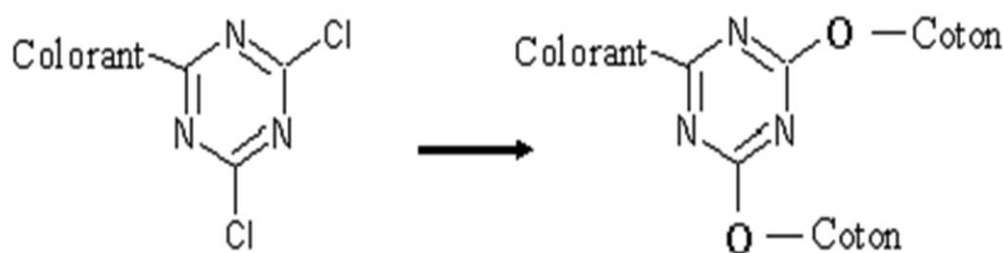


Figure III.10: Fixation du colorant réactif sur du coton

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 [19]. 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.

Tableau III.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [24]

Classe du 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

D'après le tableau III.2, nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100%. Les colorants qui ont un taux de fixation élevé sont les colorants dispersés (90-100%) et basiques (95-100%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

III.5. Colorants textiles, environnement et santé

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent

final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

III.5.1. Les dangers potentiels

- **Eutrophisation:** C'est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [21].

- **Sous-oxygénation :** lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan[22] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur :** l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. **Willmottet al.[23]** ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-6} g/l.

En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

III.5.2. Les dangers à long terme

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle [24]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :
 - Les aromatiques sont plus persistants que les alcanes;
 - Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;
 - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants;
 - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- **La bioaccumulation** : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

- **Cancer** : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [25]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule

initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques [26] et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [27].

- **Les sous-produits de chloration (SPC)** : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [63] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/l. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [28,29].

III.6. Procédés de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer; comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

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 d'après Barclay et Buckley [30] et **kurbus et al** [31] se divisent en trois types :

III.6.1. Méthodes physiques

a. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [32].

b. Filtration sur membrane

Dans ce type de procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [33,34]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [35], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [34] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

c. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physico chimiques 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 flocs 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 soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [34,36]. 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.

III.6.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée

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

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

- ◇ **H₂O₂**: il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- ◇ **O₃**: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

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

III.6.3. Méthodes biologiques

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 aérobies 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. 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 transformation 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. **Venceslauet *al.* [37]** ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques.

References bibliographiques

- [1] Welham A., The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116 (2000) 140-143.
- [2] U.Pagga, D.Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [3] L.Zhenwang and L.Zhenluc, L.jranjan . The pt dye molecular structure and its chromophoriclumnesences mechanisme. 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, Rome
- [4] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris
- [5] G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile 1982.
- [6] J.Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [7] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y(1991).
- [8] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [9] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A 140 (2001) 87-92.
- [10] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [11] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125-130.
- [12] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368-1373.
- [13] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev.43(1991); 109-142.
- [14]A. Colin. Chimie organique.Tome 2^{ème} édition Paris. (1970).
- [15] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39 (1979) 4412-4417.
- [16] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. 1988.

- [17] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976.
- [18] F.P.Vandese, Anaerobi cazodye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [19] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995
- [20] T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds .These MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [21] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS); Toxicity substances hydrology program, valuable sur le site Internet: <http://toxics.usgs.gov>. (2006).
- [22] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).
- [23] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, JSDC, 114 (1998) 38-41.
- [24] P. Cooper, Colour in dye stuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press. 1995.
- [25] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th :Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.
- [26]. M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405- 414.
- [27]. S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002)55-63.
- [28]. Santé Canada, mars (1999), Chloration de l'eau, votre santé et vous.
- [29]. C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au Canada, p. 3. (1998)
- [30] S. Barclay, C. Buckley, 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).

[31] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.

[32] C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 (1997) 53-54.

[33] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.

[34] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vande casteele, Environ. Sci. Techn. 37(17) (2003) 3733-3738.

[35] C. Anselme, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, (1996) p. 401-1087.

[36] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 289-302.

[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.

Chapitre IV :

Généralités sur le traitement électrochimique

IV.1. Introduction

IV.2. Les procédés électrochimiques

IV.3. Les facteurs qui influent sur l'oxydation directe

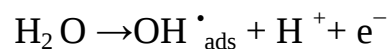
IV.4. Application du traitement électrochimique

IV.5. Bilan de masse et consommation d'énergie électrique

IV.1. Introduction

Ces quelques dernières années un grand effort a été consenti pour limiter l'impact environnemental des effluents industriels, et leur traitement. Ces derniers sont souvent chargés en produits organiques et leur tonnage annuel augmente sans cesse, ne permet plus systématiquement de traiter ces eaux contaminées par simple voie biologique. Il s'agit donc de faire subir à ces eaux polluées un autre type de traitement. Dans notre étude nous nous sommes basés sur la méthode électrochimique pour le traitement de ces effluents.

La méthode électrochimique classique la plus utilisée pour la décomposition des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau :



L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces trente dernières années, à l'étude du traitement des eaux usées polluées par des composés organiques; les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain [1; 2], le dioxyde de plomb [1], le dioxyde de plomb dopé [3], le Pt [4]. Un nouveau matériau est apparu: le diamant dopé au bore (BDD pour (boron doped diamond) qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents. Ainsi, plusieurs travaux ont été entrepris avec l'utilisation de cette anode [5; 6; 7].

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques tout en produisant les composés oxydés directement dans le milieu par voie électrochimie.

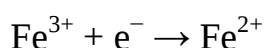
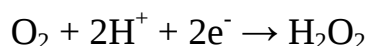
IV.2. Procédés électrochimiques

Ils sont généralement basés sur la génération des radicaux libres hydroxyles au sein de la solution ou à la surface d'une anode à haute surtension d'évolution du dioxygène (O_2). L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production *in situ* et contrôlée de radicaux hydroxyles, sans introduction d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement.

On distingue deux types de procédés électrochimiques d'oxydation le procédé d'oxydation indirecte et le procédé d'oxydation direct :

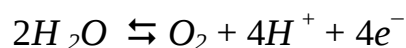
Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électroflotation, l'électrofloculation et le procédé électro-Fenton [8; 9].

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération *in situ* du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux libres hydroxyles [10, 8]. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène. Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction sans donneur de précipité ferrique, à cause de sa faible concentration et du pH du milieu.



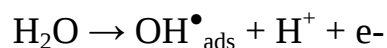
La production continue de H_2O_2 en milieu aqueux est assurée par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée: nappe de mercure [11], graphite modifié [12], feutre de carbone [13], ou cathode à diffusion d'oxygène [14]. Il est couramment appliqué avec une anode de Pt [13] mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO_2 [15], le diamant dopé au bore [5, 16] peuvent être utilisés. Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée pour l'anode [17]. D'après Grimm *et al.* [18], les anodes devraient de préférence montrer des surtensions élevées pour le dégagement de l'oxygène. Quant à la cathode en feutre de carbone, elle a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande. L'oxygène est facilement réduit à la cathode pour générer du peroxyde d'hydrogène. Wang *et al.* [19] ont montré que l'électro-génération de H_2O_2 est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone vitreux en raison de sa surface spécifique très importante. Cependant, Grimm *et al.* [18] estiment que cette porosité ne permet pas un transport efficace de masse des polluants à traiter à l'intérieur des pores de l'électrode.

Au niveau de l'anode, qui est une feuille de platine, se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire qui peut être utilisée à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par voie électrochimique.



Les procédés électrochimiques d'oxydation directe (oxydation anodique) pour lesquels la réaction de transfert d'électrons a lieu à la surface d'une électrode de travail.

Dans ces dernières années, l'utilisation des procédés électrochimiques pour l'élimination des polluants organiques réfractaires a eu beaucoup de succès. Le procédé le plus connu est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux libres hydroxyles adsorbés ($\text{OH}^\bullet$) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau en milieu acide et neutre ou par l'oxydation des ions hydroxydes à $\text{pH} \geq 10$ [20 ;21]:



IV.3. Les Facteurs qui influent sur L'oxydation directe

Les résultats des études de laboratoire ont montré que le traitement par oxydation électrochimique dépend de nombreux facteurs, en particulier, la concentration de l'effluent à traiter, la composition de l'eau (en constituants organiques et inorganiques, la température du milieu, la densité du courant, la durée de traitement et la nature des électrodes utilisées selon les conditions opératoires utilisée.

IV.3.1. Concentration de l'effluent

En général, le traitement électrochimique n'est efficace que lorsque la concentration de l'effluent est faible. Dans le cas des effluents à concentrations élevées l'efficacité du traitement diminue sérieusement du fait de la formation abondante des sous-produits d'oxydation intermédiaire autour de l'électrode, empêchant l'accès des molécules à dégrader dans la zone réactionnelle (la surface de l'anode).

IV.3.2. Composition de l'eau

Les produits finaux de l'oxydation électrochimique des effluents à traiter dépendent en grande partie de la composition de l'eau, notamment les anions de l'électrolyte qui sont abondamment présents dans le milieu.

Dans le cas où le chlorure de sodium est utilisé comme électrolyte, le traitement des phénols peut conduire à la formation de composés organo-halogénés volatils.

IV.3.3. Température du milieu

L'efficacité du traitement par oxydation électrochimique des effluents dépend aussi de la température du milieu. En général, la vitesse des réactions chimiques et électrochimiques augmente avec l'augmentation de la température du milieu. A priori le traitement est plus efficace lorsque la température de l'eau est plus élevée. Cependant, en pratique, l'épuration des eaux industrielles ne peut s'effectuer qu'à la température intrinsèque de l'effluent pour des raisons techniques et économiques. Par ailleurs, le traitement à température élevée diminuera la durée de vie de l'électrode. En effet, la plupart des anodes en métaux ou en oxydes de métaux ne peuvent résister aux attaques des oxydants abondamment générés à des températures élevées.

IV.3.4. Densité de courant (ou le courant effectif)

Le courant effectif est défini comme étant le rapport de l'intensité du courant mesuré sur la surface active de l'électrode:

$$J=I/S$$

Où:

J : densité de courant, **A/m²**.

I: intensité du courant, **A**.

S: surface active de l'électrode (**m²**),.

Etant la zone de la superficie d'électrode où ont lieu les échanges d'électrons entre l'électrode et les constituants de la solution en électrolyse. L'application d'une intensité de courant élevé n'entraîne qu'une surconsommation d'électricité qui se traduit par l'échauffement de l'eau et le dégagement des gaz à l'électrode.

La densité de courant caractérise le transfert d'électrons des anions du milieu aqueux vers l'anode, ou de la cathode vers les cations. A priori, plus les échanges d'électrons sont nombreux, plus la réaction électrochimique est importante. Lorsque la surface active de l'électrode est inchangée, l'augmentation de l'intensité entraînera la croissance de la densité; les échanges d'électrons sont donc plus nombreux. Cependant, l'intensité du courant utilisé doit rester inférieure à la limite effective. Ainsi les courants appliqués et qui sont supérieurs à cette limite entraînent une évolution des gaz (dégagement de l'oxygène à l'anode et de l'hydrogène à la cathode).

IV.3.5. Durée du traitement

La durée du traitement électrochimique dépend tout particulièrement de la surface spécifique S/V_s , (S: surface active de l'électrode, V_s : volume de la solution en électrolyse). Elle est d'autant plus faible que la surface spécifique est plus élevée. La valeur du rapport S/V_s , constitue un paramètre particulièrement important lors de la réalisation d'une installation industrielle. De nombreux types d'électrodes ont été développées pour réduire le durée du traitement en augmentant leur surface spécifique ; par exemple, l'électrode poreuse, l'électrode constituée d'un empilement de tissu de fibres de carbone, l'électrode de forme parallélépipédique combinée de plusieurs grilles de métal déployé en acier inoxydable, etc.

Le feutre de graphite qui possède de bonnes surtensions d'hydrogène et d'oxygène est, parmi les matériaux d'électrode, qui présente une surface spécifique plus élevée.

IV.3.6. Nature de l'électrode :

Les principaux critères de choix d'une électrode utilisée en électrochimie sont la conductivité, l'efficacité et la durabilité. En général, les matériaux d'électrode sont limités à des métaux nobles et à certains oxydes de métaux. Le

platine possède à la fois une bonne conductivité électrique et une grande résistance à la corrosion. L'électrode en platine est universellement utilisée pour de nombreuses applications électrolytiques et électrochimiques.

Dans le cadre de ce travail le réacteur utilisé pour le traitement des effluents de l'industrie textile et ceux des huileries, est équipé avec des électrodes en de titane platiné.

IV.4. Application du traitement électrochimique (l'oxydation anodique du phénol)

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂; Ti/RuO₂; Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc) sont couramment utilisées [22]. Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation anodique des polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables [23].

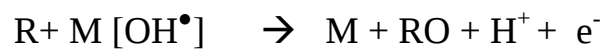
Par exemple, à l'anode les phénols sont oxydés en acide maléique, les cyanures en cyanates, les sulfures en sulfates, etc. [23; 24]. Il est important de souligner que ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables. Des molécules ou métaux réputés non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement comme l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) ou le chrome (III) peuvent être oxydés par voie électrochimique directe [25]. Plusieurs auteurs[26;23]; ont étudié les mécanismes d'oxydation

électrochimique des molécules organiques. Par exemple, l'oxydation du phénol s'effectue généralement en deux étapes :

-1^{ère} étape: Décharge anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode M



- 2^{ième} étape: Oxydation de produits organiques R par les radicaux OH[•]



Où (M) représente un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et (RO) le produit organique oxydé. Par ailleurs, l'électrolyse directe peut également avoir un effet sur les bactéries. Une étude réalisée par **Garnerone [27]** indiquait qu'une électrolyse de suspensions concentrées d'*Escherichia coli*, sur des électrodes poreuses en charbon actif aggloméré, entraînait une désactivation des bactéries. Le champ électrique peut aussi avoir une action bactéricide. En effet, de part et d'autre des membranes bactériennes, il existe un champ électrique qui, vu la faible épaisseur de ces membranes, est de l'ordre de quelques centaines de volts par centimètre. Lorsqu'une solution contaminée est soumise à un champ électrique supérieur au champ existant au niveau de la membrane bactérienne, un effet bactéricide est observé [28].

IV.5. Bilans de masse et consommation d'énergie électrique

IV.5.1. Bilans de masse

La détermination de la quantité du phénol éliminé dans le traitement par oxydation électrochimique est basée sur l'équilibre de masse dans le système de traitement, et elle peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$m_{ph,él} = m_{ph,0} - m_{ph,f}$$

Où

$$m_{ph,0} = C_0.V_s$$

$$m_{ph,f} = C_f.V_s$$

$$m_{ph,él} = (C_0 - C_f).V_s$$

Avec

C_0 : concentration initiale en phénol dans la solution à traiter, mg/l.

C_f : concentration finale en phénol dans la solution traitée, mg/l.

$m_{ph,0}$: masse initiale du phénol dans la solution à traiter, mg.

$m_{ph,él}$: masse de phénol éliminé de la solution traitée, mg.

$m_{ph,f}$: masse de phénol dans la solution traitée, mg.

V_s : volume de la solution à traiter, litre.

Le rendement du traitement est évalué en pourcentage (%) et s'exprime comme suit :

$$\eta = (C_0 - C_f / C_0) \cdot 100$$

Avec η : efficacité de traitement, %

IV.5.2. Consommation d'énergie électrique

Dans le traitement par oxydation électrochimique, l'énergie nécessaire pour éliminer des matières organiques des effluents industriels est présentée par une valeur nommée le coût électrique (E_{app}) est exprimée en kWh par litre d'effluent) à traiter. Elle est calculée en mesurant la différence de potentiel (d.d.p.) entre l'anode et la cathode et en utilisant la relation suivante:

$$kWh / L = \frac{I \int (d.d.p.) dt}{V}$$

Où, U est la tension aux bornes des électrodes (Volt), I est l'intensité de courant appliqué (Ampère), t est le temps (h) et V est le volume (litre).

Références bibliographiques

- [1] Comninellis C., Pulgarin C., Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes, J. Appl. Electrochem. 23 (1993) 108-112.
- [2] Li X.Y., Cui Y.H., Feng Y.J., Xie Z.M., Gu J.D., Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, Water Res. 39 (2005) 1972-1981.
- [3] Feng J., Houk L.L., Johnson D.C., Lowery S.N., Carey J.J., Electrochemical of anodic oxygen transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3626-3631.
- [4] Comninellis C., Pulgarin C., Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 703-708.
- [5] Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Arias C., Cabot P-L., Comninellis C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, Electrochim. Acta 49 (2004) 4487-4496.
- [6] Brillas E., Banos M.A., Skoumal M., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, Chemosphere 68 (2007) 199-209.
- [7] Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodríguez R.M., Garrido J.A., Brillas E., Electro- Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban, Electrochim. Acta 52 (2007) 5493-5503.
- [8] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 31-42.
- [9] Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan N., Oturan M.A., Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process, J. Soc. Chim.Tun. 8 (2006) 223-228.
- [10] Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J., Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, Actual. Chimique 277-278 (2004) 57-63.
- [11] Oturan M.A., Pinson J., Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated $\text{HO}\cdot$ radicals, New J. Chem. 16 (1992) 705-710.

- [12] Do J.S., Chen P., In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on modified graphite, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 936–942.
- [13] Oturan M.A., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 477–478.
- [14] Brillas E., Boye B., Dieng M.M., Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 148–154.
- [15] Tahar N.B., Savall A., Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 277–283.
- [16] Brillas E., Banos M.A., Skoumal M., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere* 68 (2007) 199–209.
- [17] De Francesco M., Costamagna P., On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water, *J. Cleaner Production* 12 (2004) 159–163.
- [18] Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R., Electro-assisted methods for water purification, *Desalination* 115 (1998) 285–294.
- [19] Wang A., Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., Comparison of the degradation of 4-hydroxybenzoic acid in aqueous solutions by several oxidation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2001) 351–359.
- [20] Özcan A., Sahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A., Degradation of picloram by the electro-Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 718–727.
- [21] Abdelmalek F., Gharbia S., Benstaali B., Addou A., Brisset J.L., Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, *Water Res.* 38 (2004) 2339–2347.

- [22] Gandini D., C. Comninellis, N.B. Tahar et A. Savall. 1998. Électrodépollution: Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. *Actualité Chimique*, 10, 68-73.
- [23] Comninellis C., P. Seigneur, P. Péringer et E. Plattner. 1992. Dégradation des polluants organiques industriels: traitement électrochimique, biologique et leur couplage. *Swiss Chem.*, 14, 25-30.
- [24] Calvin P. et C. Poon. 1997. Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Hazard. Mater.*, 55(1-3), 159-170.
- [25] Pillaud J.L. 1987. Application de l'oxydation anodique au traitement de certains effluents industriels. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, Montpellier, France, 202 p.
- [26] Bockris J., L. Kaba et G. Hitchens. 1990. Electrochemical incineration of wastes. *J. Electrochem. Soc.*, 137(5), 1341-1345.
- [27] Garnerone A. 1979. Contribution à l'étude des mécanismes d'action des agents antiseptiques dans les eaux: Application à la désinfection électrochimique indirecte. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 165 p.
- [28] Vernhes M.C., A. Benichou et P. Pernin. 1999. Éradication des amibes libres par l'utilisation de champs électriques pulsés. Journée d'Électrochimie, 1 au 4 juin 1999, Toulouse, France.

PARTIE EXPERIMENTALE

TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE DES EFFLUENTS INDUSTRIELS : APPLICATION AUX EFFLUENTS DES HUILIERIES ET DE L'INDUSTRIE TEXTILE

Chapitre V :

Matériels et méthodes

V.1. Introduction

V.2. Matériels utilisés

V.3. Méthodes et analyses

V.1. Introduction

Dans le cadre de cette étude nous avons effectué le traitement électrochimique de différents effluents des industries de la ville de Fès, C'est ainsi que nous avons réalisé une première étude sur les effluents des huileries, qui représentent l'activité industrielle la plus dominante pendant la période oléicole dans la ville de Fès après les tanneries et une autre partie des essais de traitement a été effectuée sur les effluents de l'industrie textile.

Dans le présent chapitre, nous ferons une présentation du matériel utilisé pour le traitement de ces effluents ainsi que les méthodes des analyses utilisées pour faire le suivi des traitements et évaluer l'efficacité de ce dernier.

V.2. Matériels utilisés

V.2.1. Le réacteur électrochimique

Le dispositif a été monté au laboratoire (figure IV.1), est constitué d'un réacteur muni d'électrodes, un système d'agitation et générateur de courant continu.

Le réacteur en verre de capacité maximale de 5L et à double enveloppe permet de faire des essais à différentes températures ; muni d'un couvercle pour garantir l'étanchéité. Le soutirage des produits se fait par le bas.

Concernant les électrodes, la cathode est constituée d'une tige en titane patinée (métal déposé platiné d'environ $2,5\mu\text{m}$ de platine) et une grille du même matériau constitue l'anode dont la surface est de $0,08\text{ m}^2$. Le rapport entre la surface active de la cathode et la surface active de l'anode est de 5 /100. Ces dernières sont placées verticalement au centre du réacteur, et sont immergées dans le volume de l'effluent à traiter.

Les solutions à traiter sont homogénéisées par un agitateur de type (BIOBLOCK SCIENTIFIC) tournant à une vitesse de (300 tr.min^{-1}) , le mobile

d'agitation est constitué d'un matériau résistant à l'oxydation, et dont le mouvement est assuré par un moteur placé au-dessus du réacteur.

Le générateur de courant continue de type (EA-7015-050), alimente la cellule électrochimique et donne une intensité et une tension maximal de 5A et 15V respectivement.

Afin de travailler à différentes températures, nous avons utilisé un bain thermostaté (fluide caloporteur) de type (ULTRATEMPS 2000, julabo F30).

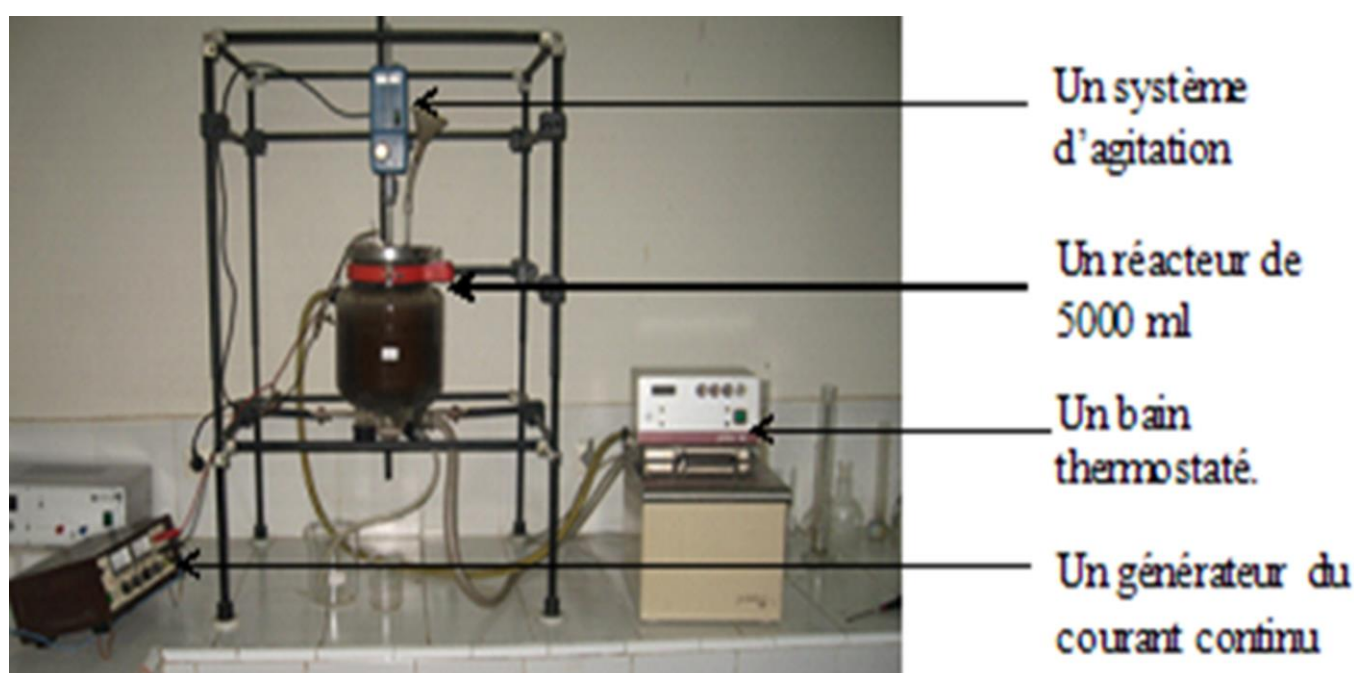


Figure V.1 : *Unité de traitement électrochimique utilisé pour le traitement des effluents industriels*

Une petite quantité du sel NaCl solubilisée dans l'eau distillée est ajoutée à la solution à traiter comme électrolyte support pour assurer la bonne conductivité électrique.

Les prélèvements des échantillons ont été effectués manuellement à l'aide d'une vanne au-dessous du réacteur à intervalle de temps régulière.

V.2.2. Banc de jar-test

Les essais de coagulation floculation ont été réalisés au laboratoire à la température ambiante.

Le principe de cette technique est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection de coagulant et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation. Cette méthode consiste à introduire des doses croissantes du coagulant, dans une série de 6 béchers d'un litre contenant 1000mL de l'échantillon à traiter, sous agitation pendant une courte durée (4 min) mais avec une vitesse très rapide (150 tr/min), permettant ainsi d'assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes. L'agitation rapide est suivie d'une agitation lente (50 tr/min) pendant 15 min par un agitateur à palettes, avec l'ajout d'un flocculant (polymère) dans le but de favoriser la mise en contact des particules contigües. Après 30 minutes de décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45 μm .

Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre UV visible. Le pourcentage d'abattement des concentrations des composés traités, lors des essais en solutions synthétiques, est évalué par le rendement R:

$$R = \frac{(A_0 - A_f)}{A_0} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0}$$

Où C_0 et C_f représentent respectivement les concentrations initiale et finale des composés organiques et sont exprimées en mg/l.



Figure V.2 : Appareil jar test utilisé pour le traitement des effluents industriels

V.3. Méthodes et analyses

La caractérisation physico-chimique et minéralogique ainsi que le suivi de traitement sont basées sur l'étude des paramètres suivants: acidité (pH), la conductivité, oxygène dissout, turbidité, absorbance, demande chimique en oxygène (DCO), taux de polyphénols, alcalinité, recherche chlorures, calcium, magnésium, sodium et potassium.

V.3.1. Détermination des caractéristiques physico chimiques :

a. Mesure du pH

Le pH représente la concentration des ions hydrogènes dans une solution. Cette mesure est importante car le pH régit un grand nombre d'équilibres physico-chimiques. Le pH est défini comme étant le logarithme négatif de l'activité de l'ion hydrogène:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre dont le potentiel varie en fonction de la concentration des ions hydrogène selon l'équation de Nernst. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre à haute impédance communément appelé pH-mètre.

La température, les gaz dissouts les matières organiques, les matières en suspension peuvent interférer la mesure du pH pour les MES. Il convient d'attendre la sédimentation et n'introduire les électrodes que dans la partie limpide de l'eau ou faire une ultra filtration [1,2].

b. Turbidité :

La turbidité est une propriété qui renseigne sur la limpidité d'une eau. Elle dépend des matières colloïdales dans l'eau (limons, argiles, micro-organismes...).

La turbidité est l'un des paramètres de contrôle de la qualité des eaux et s'exprime en NTU (Unité de Turbidité Néphélométrie). Le principe de la néphélométrie consiste à mesurer la lumière dispersée par les particules en suspension présentes dans une cellule en verre à 90° par rapport au faisceau de lumière incident. Nous avons utilisé un appareil de type « **HACH 2100 N turbidimètre** » à lecture directe. La mesure est basée sur l'absorption ou la diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension.

Les interférences connues sont : la présence de bulles d'air, une coloration intense, la présence de graisse ou d'huile à la surface de l'échantillon et les traces de doigts sur la cuve. La présence de bulles d'air peut être corrigée en ajoutant une goutte de triton X-100 dans la cellule avant d'y introduire l'échantillon. L'interférence causée par la couleur peut être minimisée par une dilution appropriée. L'huile ou les graisses sont écumées avant d'effectuer la détermination. Les traces des doigts peuvent être corrigées en lavant la cuve par une solution de détergent puis de l'eau distillée et en l'essuyant avec un chiffon

doux non pelucheux tout en appliquant un film d'huile de silicone pour masquer les imperfections et rayures éventuelles de cuve [3,4].

c. Matière en suspension (MES)

Les matières en suspension sont des substances responsables en particulier, de la turbidité et de la couleur de l'eau, et sont liées à la nature de la charge rejetée. Le principe de cette méthode est basée sur la filtration d'une portion de l'échantillon au travers d'un filtre préalablement pesé. Lorsque la filtration est terminée, le résidu est séché à 105 °C et pesé à nouveau. Le poids des solides en suspension est obtenu par la différence entre les poids, avant et après le séchage.

La quantité de solides en suspension volatils est obtenue par la différence entre le poids du résidu calciné à 550°C et celui séché à 105°C. Mais une eau fortement minéralisée dont le contenu est hygroscopique requiert un temps de séchage prolongé. Une autre interférence est la perte de certaines matières volatiles à 105°C. Dans le cas des solides en suspension volatils, l'interférence la plus importante est causée par la matière inorganique instable à 550°C [5].

d. Analyse de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est un dosage largement utilisé pour estimer la qualité de la matière organique dans les eaux résiduaires. C'est une mesure de l'équivalent en oxygène des matières organiques et inorganiques présentent dans les effluents qui peuvent être oxydées par un oxydant chimique puissant, qui est le bichromate de potassium. La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage pendant deux heures en milieu acide, avec une quantité connue de bichromate de potassium et de sulfate d'argent jouant le rôle de catalyseur d'oxydation et le sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions chlorures.

La consommation de l'oxygène par l'échantillon provoque un changement de coloration dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduite en chrome Cr^{3+} .

Dans le cas du dosage colorimétrique, la quantité de chrome Cr^{3+} produite est mesurée à l'aide du spectrophotomètre UV à la longueur d'onde de 420 nm (Gamme : 15 à 150 mg/l) et 600 nm (Gamme : 150 à 1500 mg/l).

Ces analyses sont effectuées selon la norme française AFNOR et selon la norme standard américaine SMEWW[6,7].

L'étalonnage du DCOMètre a été réalisé avec une solution d'acide hydrogénophthalate de potassium séchée à l'étuve à 103°C pendant deux heures. Nous avons préparé plusieurs solutions de concentrations maximales connues de 1500, 750 et 150 mg.l^{-1} . La précision sur les mesures est estimée à $\pm 5\%$. Les étalons utilisés ont les concentrations suivantes de 0 à 150 mg.l^{-1} , de 0 à 750 mg.l^{-1} et de 0 à 1500 mg.l^{-1} .

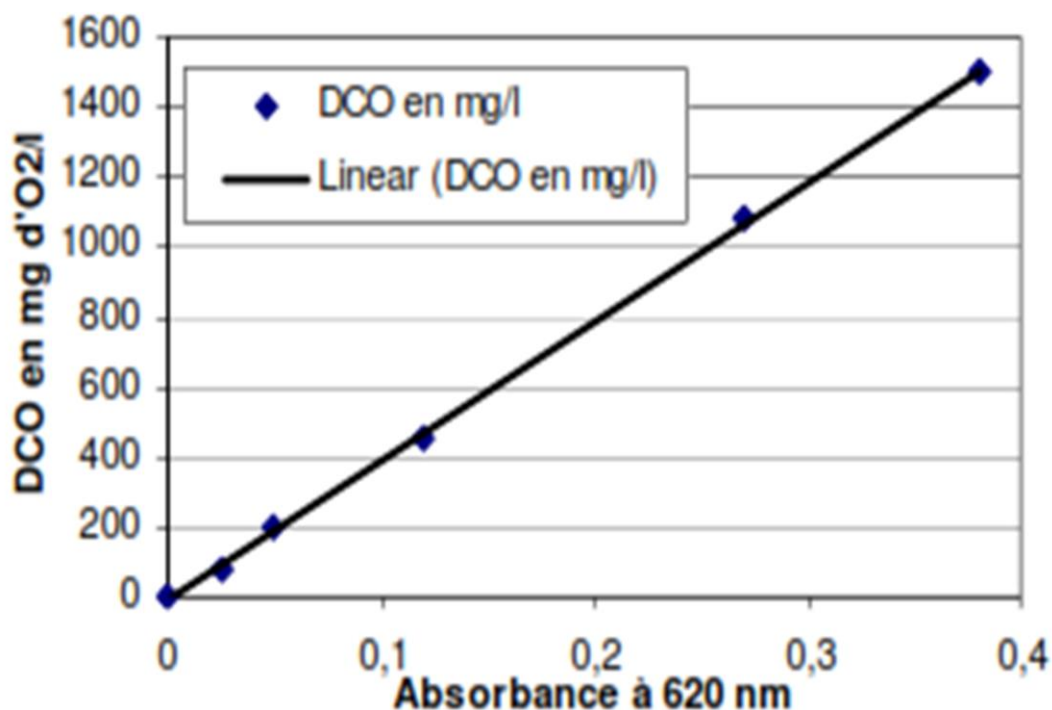


Figure V.3 : Courbe d'étalonnage du DCOMètre HACH DR/2000 utilisant une solution d'hydrogénophthalate de potassium à différentes concentrations

Cette courbe d'étalonnage a été établie pour les concentrations les plus élevées de limite maximale de 1500 mg O₂/l.

La présence d'éléments connue difficilement oxydables tels que les hydrocarbures paraffiniques et cycloparaffiniques, les sels ammoniacaux et l'urée peuvent abaisser les résultats.

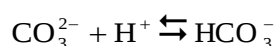
e. La conductivité électrique:

La conductivité d'une solution est la mesure de la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif. Ce dernier est utilisé afin d'atténuer la perturbation due à la polarisation des électrodes résultant du passage d'un courant électrique. Les électrolytes peuvent être considérés comme des conducteurs métalliques et ils obéissent à la loi d'Ohm. En appliquant une force électromotrice constante entre les électrodes, la variation de l'intensité de courant est inversement proportionnelle à la résistance de la solution. La conductivité d'une solution dépend de la concentration des ions présents et de leur vitesse de migration sous l'influence de la force électromotrice appliquée. Plus l'électrolyte est dilué, plus la conductivité diminue, car il y a moins d'ions par volume de solution pour assurer le transport du courant. La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre des électrodes métalliques de 1cm² de surface séparées entre elles de 1cm. Elle est l'inverse de la résistivité électrique et dépend de la température. L'unité de la conductivité est $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou mS/cm .

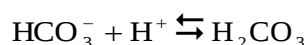
Il est conseillé de ne pas trop agiter les échantillons lors de l'analyse, car le gaz carbonique de l'air tend à se dissoudre et la conductivité serait ainsi augmentée [9].

f. Titre alcalimétrique complet (TAC).

T.A: Le titre alcalimétrique ou T.A correspond à la neutralisation des ions hydroxydes et à la transformation des ions carbonates en hydrogénocarbonates par un acide fort.



T.A.C: Le titre alcalimétrique complet ou T.A.C. correspond à la neutralisation par acide fort des ions hydroxydes, carbonates et hydrogénocarbonates.



L'échantillon est titré à l'aide d'une solution d'acide étalonnée à des valeurs fixes en présence d'indicateur coloré de pH spécifiques (Phénolphthaléine, méthylorange) et de points de virage de 8,3 et 4,5. Les points de virage, qui sont déterminés visuellement, sont les points d'équivalence sélectionnés pour les déterminations des trois composants principaux: hydrogénocarbonate (HCO_3^-), carbonate (CO_3^{2-}) et hydroxyde (OH^-). Le point de virage pH à 8,3 s'approche approximation des concentrations équivalentes de carbonates et de dioxyde de carbone, représentant ainsi le titrage d'environ de tous les ions hydroxyde et de la moitié des ions carbonates présents. Ceci est exprimé par l'équation suivante:

$$\text{Alcalinité composite} = [\text{OH}^-] + 1/2 [\text{CO}_3^{2-}] = \text{TA}$$

Le point de virage à pH 4,5 s'approche approximation du point d'équivalence pour les ions hydrogène et hydrogène carbonate et permet la détermination de l'alcalinité totale de l'échantillon. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\text{Alcalinité totale} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = \text{TAC}$$

Les matières en suspension sous forme de carbonate peuvent interférer avec l'analyse. Cette interférence peut être réduite par filtration avant le titrage [10,11].

g. Les ions ammoniums :

Les ions ammoniums sont dosés par la méthode d'indophénol. En milieu alcalin et en présence de nitroprussiate de sodium comme catalyseur, ils réagissent avec le phénol et l'hypochlorite de sodium, et forment le bleu d'indophénol susceptible d'un dosage colorimétrique. La lecture de la densité optique au spectrophotomètre UV se fait à une longueur d'onde de 630 nm. La concentration des ions ammoniums est déduite à partir d'une gamme étalon d'une solution de NH_4Cl à des concentrations comprises entre 1 et 10 mg de $\text{NH}_4^+.\text{l}^{-1}$.

h. Les éléments de trace (Fe, Zn, Na, Al,..) :

Le dosage de ces éléments en traces a été effectué à l'aide de la spectrométrie d'Emission couplée à un plasma induit (ICP-AES) à la cité de l'innovation de l'Université sidi Mohammed Ben Abdellah de Fès. Ils sont exprimés en g.l^{-1} .

V.3.2. La quantification des polyphénols totaux

A l'aide d'une micropipette, 100 μl de chaque solution est introduite dans des tubes à essai, suivi de l'addition de 500 μl du réactif de Folin-Ciocalteu (10 fois dilué dans l'eau), après 2 minutes 2 ml de carbonate de sodium Na_2CO_3 à 20% ont été ajoutés (favoriser un milieu alcalin pour déclencher la réaction d'oxydoréduction), par la suite ces solutions sont maintenues à l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante. La lecture de l'absorbance de chaque solution est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de

725nm. Les résultats sont représentés par la courbe d'étalonnage ci-dessous, ils sont exprimés en équivalent d'acide gallique.

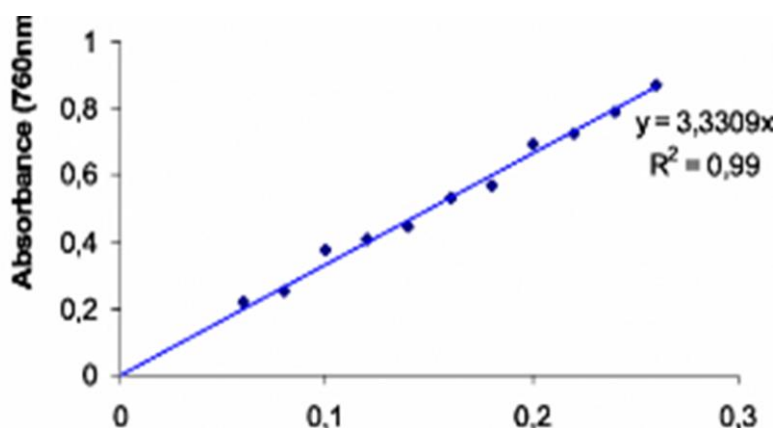


Figure V.4 : Courbe d'étalonnage du taux des polyphenols utilisant une solution de l'acide gallique à différentes concentrations

IV.3.3. Spectrométrie d'absorption

a. Principe du spectromètre et lois générales

La spectrométrie d'absorption, qu'elle soit atomique ou moléculaire est basée sur la loi de Beer-Lambert

b. Dosages : application de la loi de Beer-Lambert)

Deux cas sont possibles :

- (1) Si la substance à doser possède un pic d'absorption caractéristique dans le visible (substance colorée) ou dans l'UV; le dosage directement est effectuée.
- (2) Si la substance à doser ne possède pas de pic d'absorption caractéristique; il faut alors effectuer une réaction transformant le composé à doser en substance colorée; on effectue alors un dosage indirect.
Substance incolore + réactifs de coloration → produit coloré

➤ **Méthode directe**

Elle consiste à mesurer l'absorbance A et à calculer sa concentration C ; mais nécessite de connaître le coefficient d'extinction molaire de la substance à doser à la longueur d'onde choisie.

➤ **Méthodes indirectes**

• **Méthode par comparaison avec un étalon unique :**

Elle consiste à mesurer dans les mêmes conditions l'absorbance A_d de la solution à doser et l'absorbance A et d'une solution "étalon" ou "standard" de concentration connue C , et calculer la concentration de la solution à doser C_d .

Elle suppose mais ne vérifie pas la linéarité de la relation entre A et C .

• **Méthode avec une gamme d'étalonnage**

Elle consiste à préparer une gamme de dilutions d'une solution étalon "mère", à mesurer l'absorbance de chacune de ces solutions étalons "filles", puis à tracer la courbe d'étalonnage $A=f(C)$. L'absorbance de la solution à doser est mesurée dans les mêmes conditions, puis reportée sur la courbe d'étalonnage; on fait ainsi une détermination graphique de la concentration de la solution à doser (la gamme doit encadrer la valeur probable de la solution à doser); la linéarité doit être vérifiée, et tient compte des éventuelles erreurs de manipulation (tracé d'une droite statistique).

c. Spectrométrie d'absorption infrarouge

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des différents types mouvements (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ nm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 nm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1})
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 nm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

➤ Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées en mode de réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr (70 mg d'échantillon pour 370 mg de KBr) pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Brucker IFS 55) ; muni d'un laser He-Ne et équipé d'un détecteur de type MCT (Tellurure de Mercure et de Cadmium) à large bande (6000-600 cm^{-1}) et à haute sensibilité. Les mesures ont été réalisées au laboratoire de la cité de l'innovation de l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah de Fès.

V.3.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse :

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la

spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport (masse sur charge).

Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, et ça se fait après l'extraction de polyphénols par de l'acétate d'éthyle.

Dans le cadre de notre étude nous avons identifié les composés des margines avant et après traitement à l'aide de CPG/SM à la cité de l'innovation de l'université Sidi Mohammed Ben Abdellah de Fès.

Références bibliographiques

- [1] Norme Marocaine, Détermination du pH, NM ISO 105235 (2001).
- [2] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2^{ème} édition, 1998, methods 4500-H+ A et B.
- [3] Norme Marocaine, Détermination de la turbidité, NM 03.7.010 (1989).
- [4] Standard methods 20^{ème} édition 1998: 2130 B
- [5] Norme Marocaine, Détermination des matières en suspension, NM 03.7.052 (1996). QUALITE DES EAUX "AFNOR NF EN 872 " 1996.
- [6] Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium.
- [7] Méthode d'analyse du fournisseur WTW –Analyse du DCO160 (gamme de 15 à 150mg O₂/l) et Analyse de la DCO1500 (gamme de 150 à 1500mg O₂/l).
- [8] Makkar H.P.S., Blümmel M., Borowy N.K. and Becker K. 1993.Gravimetric determination of tannins and their correlations with chemical and protein precipitation methods. *Journal Science Food Agricultur*, 61: 161–165
- [9] Norme Marocaine, ISO 7888 (2001).
- [10] Norme Marocaine, Détermination de l'alcalinité, partie1: détermination de l'alcalinité totale et composite, NM ISO 9963-1(2001)].
- [11] Qualité de l'eau AFNOR NF T 90-008 ,1953.

Chapitre VI :

Traitements des effluents des huileries: les margines

VI.1.Introduction

VI.2. Traitement des effluents d'huileries par voie électrochimique et par coagulation floculation

VI.2.1. Caractéristiques des margines utilisés

VI.2.2.Traitement des margines par voie électrochimique

VI.2.3. Extraction des polyphénols totaux et leurs identifications

VI.2.4.Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique

VI.2.5. Calcul de l'énergie consommée (kWh/l)

VI.2.6. Discussion

VI.1. Introduction

Dans ce travail nous avons fait le traitement de deux types d'effluents industriels ;

Dans une première partie nous avons fait le traitement des margines par voie électrochimique dans un réacteur électrochimique, dans des conditions de traitement différents en étudiant suite à l'influence de dilution, de l'intensité de courant, de température et de concentration en sel sur le pourcentage de réduction de DCO de taux de polyphénols et de l'absorbance et aussi sur la conductivité et le pH.

Nous avons aussi combiné le traitement des margines par la coagulation floculation comme prétraitement, et le traitement par voie électrochimique comme procédé d'affinage. Les essais de coagulation ont été réalisés à l'aide d'un banc de jar-test constitué d'une série de six béciers soumis à des doses croissantes du coagulant (le sulfate d'aluminium), après le prétraitement on effectue le traitement par voie électrochimique dans le réacteur à des conditions opératoire optimum qui sont conclu dans la première partie.

Dans une deuxième partie nous avons procédés au traitement des effluents de l'industrie de textile et synthétique à base de noir de soufre par procédés électrochimique.

Nous nous sommes aussi intéressés à l'étude de la diminution de la charge organique d'un effluent composé de bleu de méthylène en utilisant le voie électrochimique et en procédant par un traitement de coagulation-floculation et suivi du traitement électrochimique en prenant en considération l'enjeu économique.

VI.2. Traitement des effluents des huileries par voie électrochimique et par coagulation floculation

VI.2.1. Caractéristiques des margines utilisées

Les margines utilisées proviennent d'une unité de production d'huile d'olive par centrifugation à trois phases, située dans la région de Fès (BAB FTOUH), pendant la campagne oléicole 2012/2013. Les échantillons ont été prélevés le 27 Décembre 2012 à partir du bassin de stockage des margines et transportés dans des flacons de 5 litres, puis conservés à l'abri de la lumière à 4°C pour une utilisation ultérieure.

La caractérisation physico-chimique et minéralogique et le suivi du traitement ce sont basé sur l'étude des paramètres suivants : Acidité (pH), la conductivité, l'oxygène dissout, la turbidité, l'absorbance, demande chimique en oxygène (DCO), taux de poly phénols, l'alcalinité, chlorures, calcium, magnésium, sodium et potassium.....

Avant de procéder au dosage des différents paramètres physico-chimiques, les échantillons de margines sont décantés, le surnageant est filtré sur filtre sous vide en utilisant des disques filtrants (Whatman) de porosité 2,7 µm avant le traitement.

Pour la détermination de MES, les échantillons des margines sont utilisés sans filtration.

L'analyse de ces résultats (Tableau VI.1) montre que l'effluent est acide et son pH est de 5,02. Cette faible valeur de pH est due à la richesse des margines en acides organiques (acides phénoliques, acide gras, etc) ; ce qui rend le traitement biologique des margines brutes très difficile vues les conditions de développement des micro-organismes [1].

La composition minérale des margines étudiées montre que ces eaux résiduelles présentent une forte charge saline due particulièrement aux chlorures de sodium, liée probablement au salage pratiqué pour conserver les olives

jusqu'à leur trituration, en plus de la richesse naturelle des olives en sels minéraux. Ceci pourra expliquer les valeurs élevées de la conductivité électrique (7,89 mS/cm), d'où l'intérêt de traiter les margines par voie électrochimique.

La matière polluante exprimée en termes de demande chimique en oxygène (DCO) est de l'ordre de 32,71 g/L. Enfin, la teneur en composés phénoliques est de l'ordre de 1,22g/L. Cette valeur est dans la fourchette (0,4-7,1) rapportée par **DI GIOVACCHINO et al. ,1988 [2]**

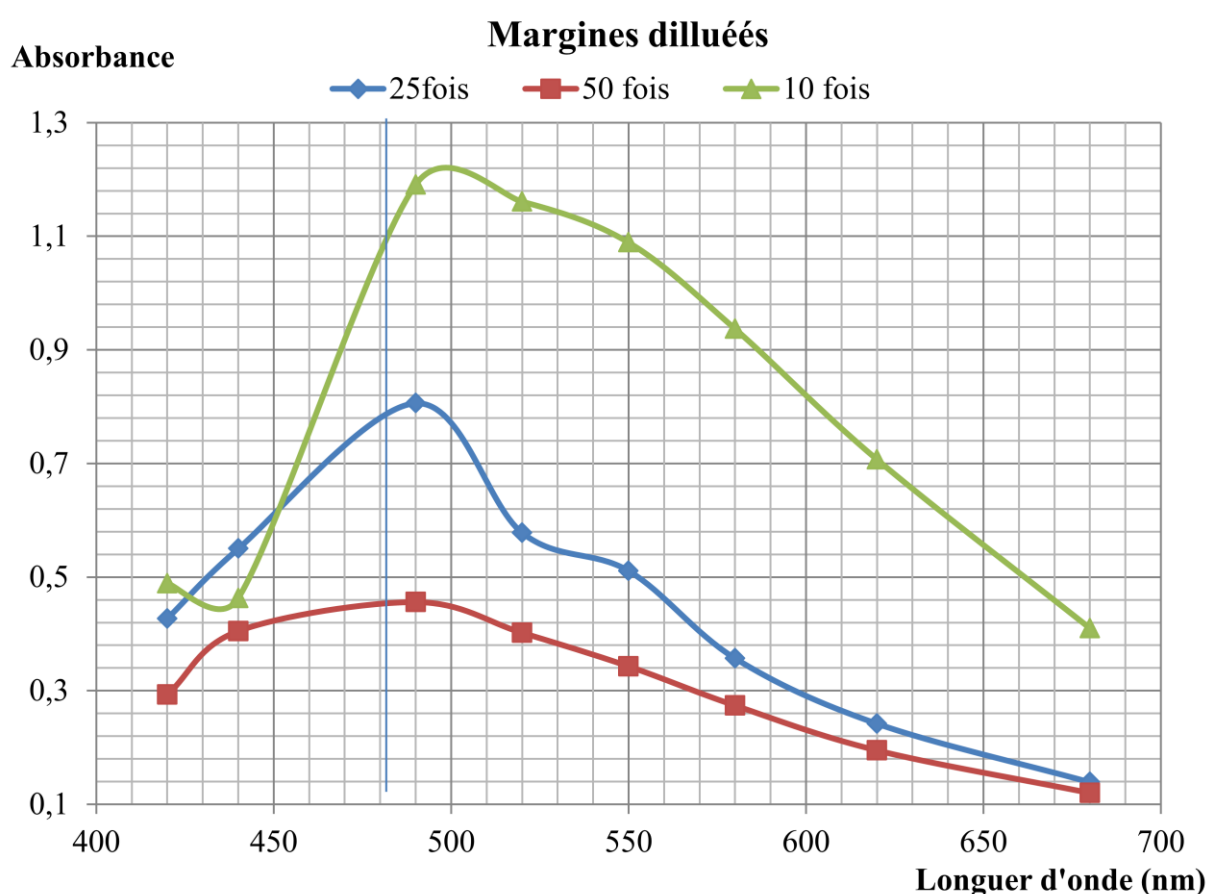


Figure VI.1 : Variation de l'absorbance des margines dilués 10, 25 et 50 fois en fonction de la longueur d'onde

La longueur d'onde maximale des margines est déterminée d'après la figure VI.1.

Tableau VI.1 : Caractéristique des effluents utilisé

Paramètres	Margine brute	Margine filtrée	Margine filtrée Dilué 10 fois
pH	5,02	4,20	6,7
MES (g/l)	26,67	-	-
Conductivité (ms/cm)	7,89	5,86	1,24
Teneur en eau %	15	17	-
O₂ dissout (mg/l)	0,50	0,89	4.39
Polyphénols (g/l)	1,22	0,89	0,23
λ_{max} (nm)	-	490	490
Absorbance	-	-	1,191
Alcalinité (meq/l)	63	61	20.1
Turbidité (NTU)	436	332	167
DCO (g O₂/l)	32,71	31,02	27,16
Ammonium (mg/l)	118	-	-
Chlorure (mg/l)	163	-	-
Fer (mg/l)	-	12,74	-
Zinc (mg/l)	-	4,68	-
Potassuim (g/l)	-	2,15	-
Calcuim (g/l)	-	0,72	-
Soduim (g/l)	-	0,42	-

La comparaison entre les caractéristiques des margines brutes et celles filtrées, montre que la concentration des matières sèches totales a diminué (Tableau VI.1), alors que les autres caractéristiques restent pratiquement similaires, avec un faible abattement dans le cas de la DCO.

VI.2.2. Traitement des margines par voie électrochimique

a. Effet de dilution

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale des margines lors du traitement par voie électrochimique, nous avons réalisé des expériences en gardant tous les autres paramètres constants, à savoir: l'intensité de courant 4.5A, la température 30°C, la concentration en sel 2 g/l. On fait varier la dilution des margines: 10 fois, 25 fois et 50 fois. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage de réduction de DCO, pourcentage de réduction de taux de poly phénols, pourcentage de réduction de l'absorbance, pH, et conductivité (pour chaque dilution) en fonction de temps de traitement en heure.

On peut conclure que le meilleur taux de réduction de la DCO est celui d'une dilution de 25 fois. La figure VI.2 montre que le taux de réduction de la DCO après 12heures de traitement est 77,3 % pour la dilution 25 fois, 50,89 % après 12 heures pour la dilution 50 fois, et pour la dilution 10 fois le taux de réduction de DCO après 12h de traitement est 64,73 %

Pour le pourcentage de réduction de taux de poly phénols, on obtient une meilleure réduction de taux de poly phénols à une dilution de 25 fois (figure VI.3).

D'après la figure VI.3 on obtient :

- 62,38 % le taux de réduction de taux des poly phénols après 8h de traitement ;
- 66,79 % après 12 h pour une dilution de 25 fois ;
- 54,66 % comme taux de réduction des poly phénols après 4 h de traitement pour une dilution de 10 fois.
- 63,98 % après 12h pour la dilution 10 fois,
- et pour une dilution de 50 fois, le taux de réduction des poly phénols après 12 h de traitement de l'ordre de 58,87 %.

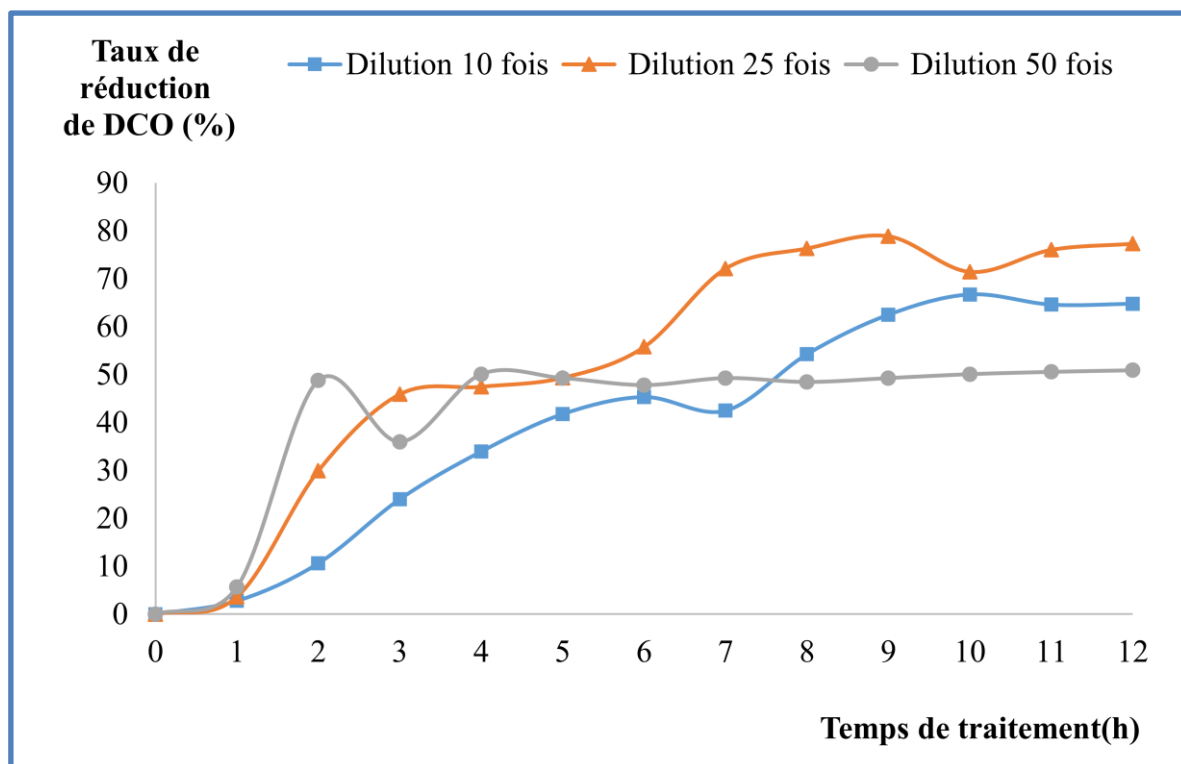


Figure VI.2 : Evolution de taux de réduction de DCO des margines dilués 10 fois, 25 fois et 50 fois en fonction de temps de traitement

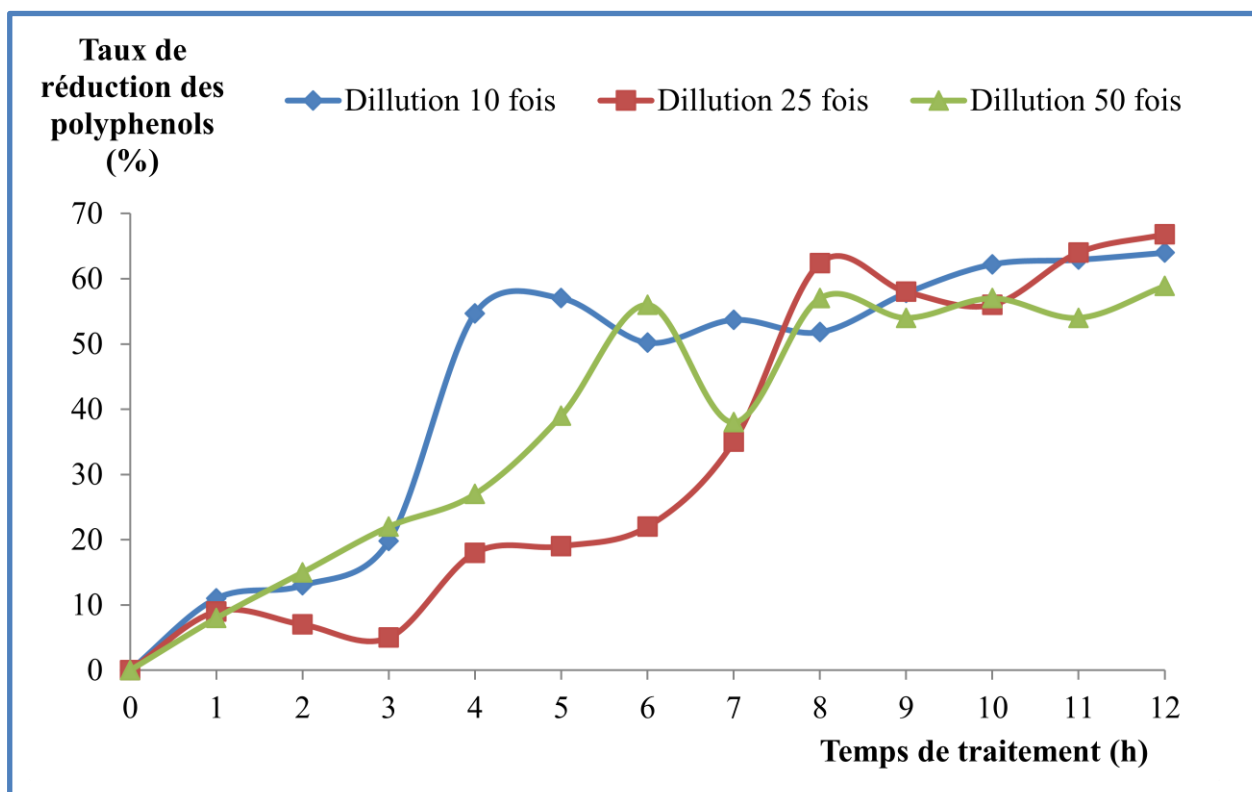


Figure VI.3 : Evolution de taux de réduction de taux des polyphénols en fonction de temps de traitement à des dilutions différentes

Le suivi de l'évolution de la décoloration des effluents traités par voie électrochimique a donné des résultats satisfaisants, qui se traduisent par la meilleure réduction de l'absorbance pour les trois dilutions utilisé

D'après la figure VI.4 nous constatons que :

La réduction de l'absorbance est de :

- 81,78 %, après 12heures de traitement pour l'effluent diluée 10 fois,
- 58,43% et 88,46% respectivement après 4 heures 12 heures de traitement ,pour une dilution de l'effluent de 25 fois.
- 87,94 % après 12heures de traitemment pour une dilution de 50 fois.

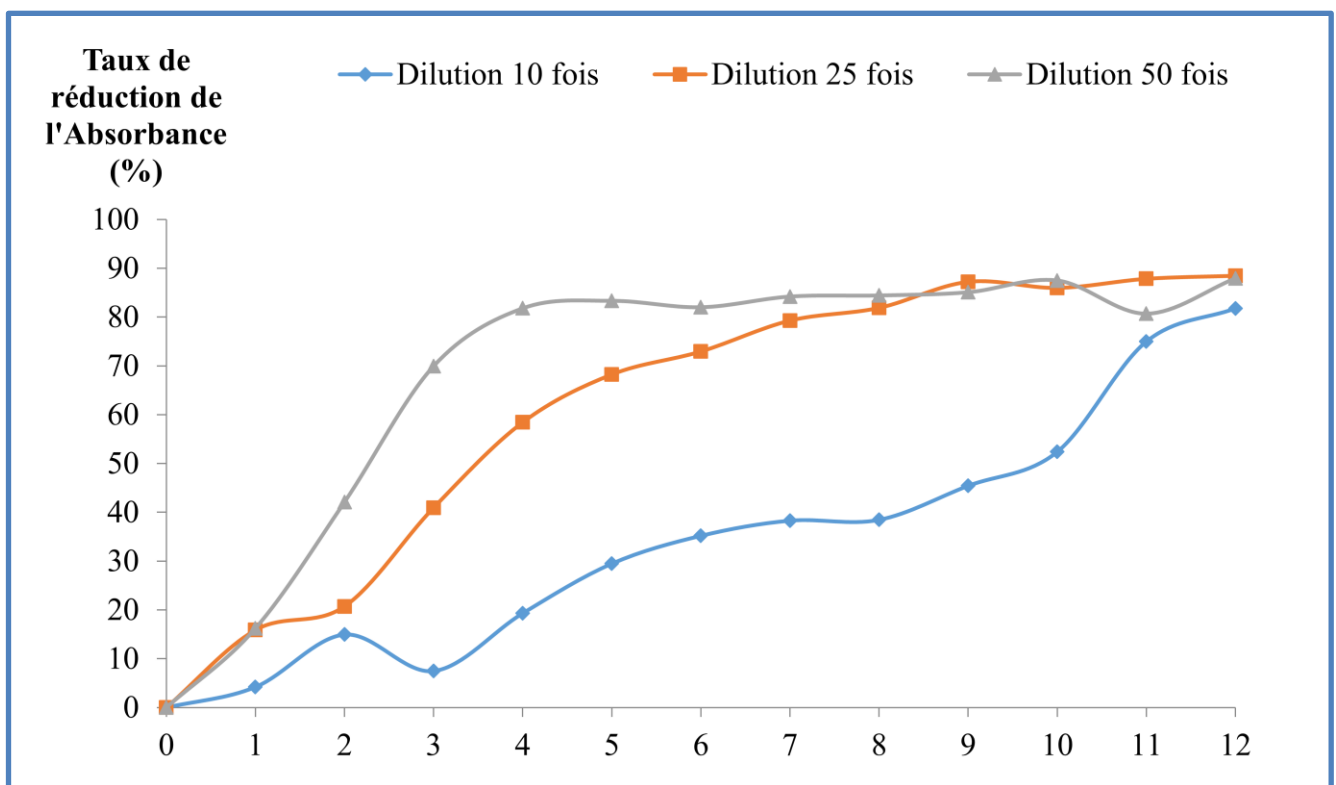


Figure VI.4 : Evolution de taux de réduction de l'absorbance en fonction de temps de traitement à des dilutions différentes

La figure VI.5 montre qu'après 4 heures de traitement, la conductivité décroît d'une manière notable puis augmente progressivement au cours du traitement pour atteindre les valeurs de 6,11 mS /cm; 3,01mS/cm et 4,02

mS /cm respectivement pour les dilutions suivantes: 10 ; 25 et 50 fois en fin de traitement.

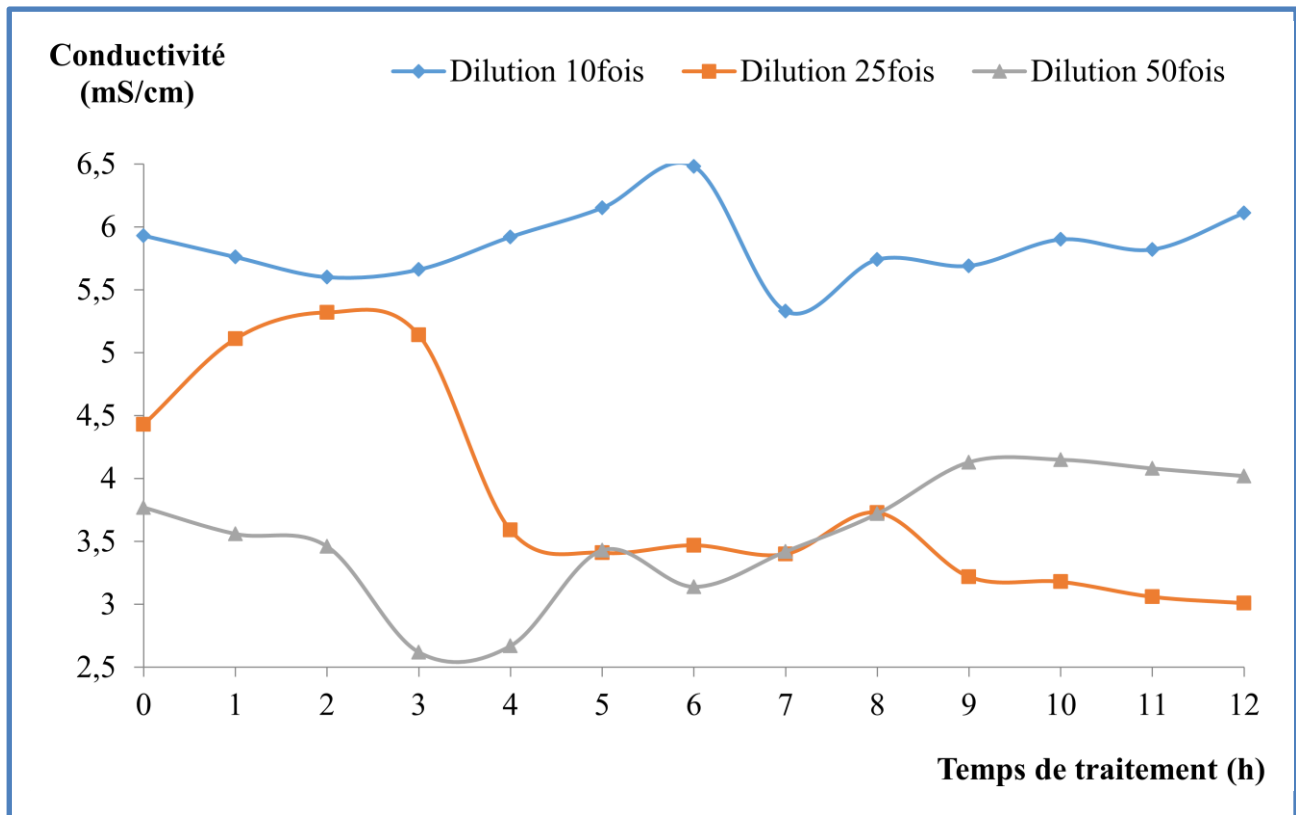


Figure VI.5 : Evolution de la conductivité en fonction de temps de traitement à des dilutions différentes

D'autre part, et comme le montre la figure VI.6, le pH diminue de manière progressive au cours de traitement et se stabilise après 12 heures de traitement aux valeurs de 4,6 ; 5 ; et 5,8 respectivement pour les dilutions de 10 ; 25 et 50 fois.

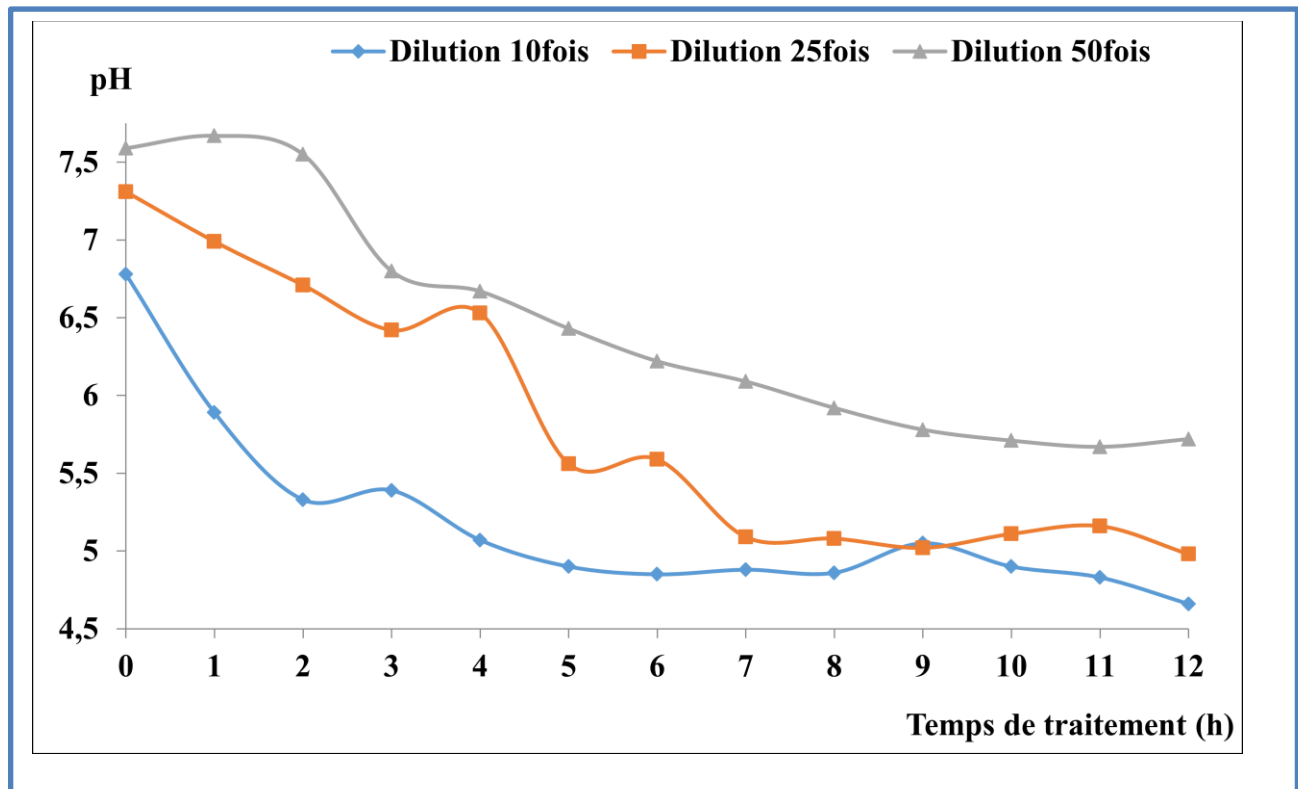


Figure VI.6 : Evolution du pH en fonction de temps de traitement à des dilutions différentes

b. Effet de densité de courant

La densité de courant est jugée comme un paramètre essentiel dans le processus de traitement électrochimique, spécifiquement pour l'abattement de la DCO, du taux de poly phénols et de décoloration. Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue.

Il en résulte donc d'avantage de déstabilisation des particules du polluant; par ailleurs le taux de production des gaz augmente lorsque la densité de courant augmente. Tous ces effets sont bénéfiques pour un traitement efficace des margines.

La densité de courant qui est traduite par l'intensité est un paramètre critique en traitement électrochimique, étant donné qu'il est le seul paramètre qu'on peut contrôler directement.

L'effet de la densité de courant sur le traitement a été évalué en répétant le même essai dans les mêmes conditions opératoires mais à différentes intensités.

L'intensité appliquée varie entre 3,5 A et 4,5 A suivant la capacité du générateur utilisé.

Il apparait donc que l'application des valeurs d'intensité de courant ascendantes améliore le taux de réduction de DCO de taux de polyphénols ainsi que la cinétique de décoloration.

En effet, pour une solution des margines diluées 25 fois, en 7 h de traitement nous avons déjà atteint 72,11 %, de réduction de DCO, sous une intensité de 4,5A. Et une réduction de DCO de l'ordre de 58,70% après 12h de traitement sous une intensité de 3,5 A (figure VI.7).

Selon la figure VI.8 nous observons que le meilleur taux de réduction des polyphénols est atteint pour une intensité de 4,5 Ampère.

Cette figure montre que le taux de réduction des polyphénols commence à augmenter dès les premières heures d'électrolyse. Il augmente progressivement, et atteint 62,38 % après 8h de traitement et 66,79 % après 12 h, pour une intensité de 4,5 A. et 48,45 % après 12 h de traitement pour intensité de 3,5 A.

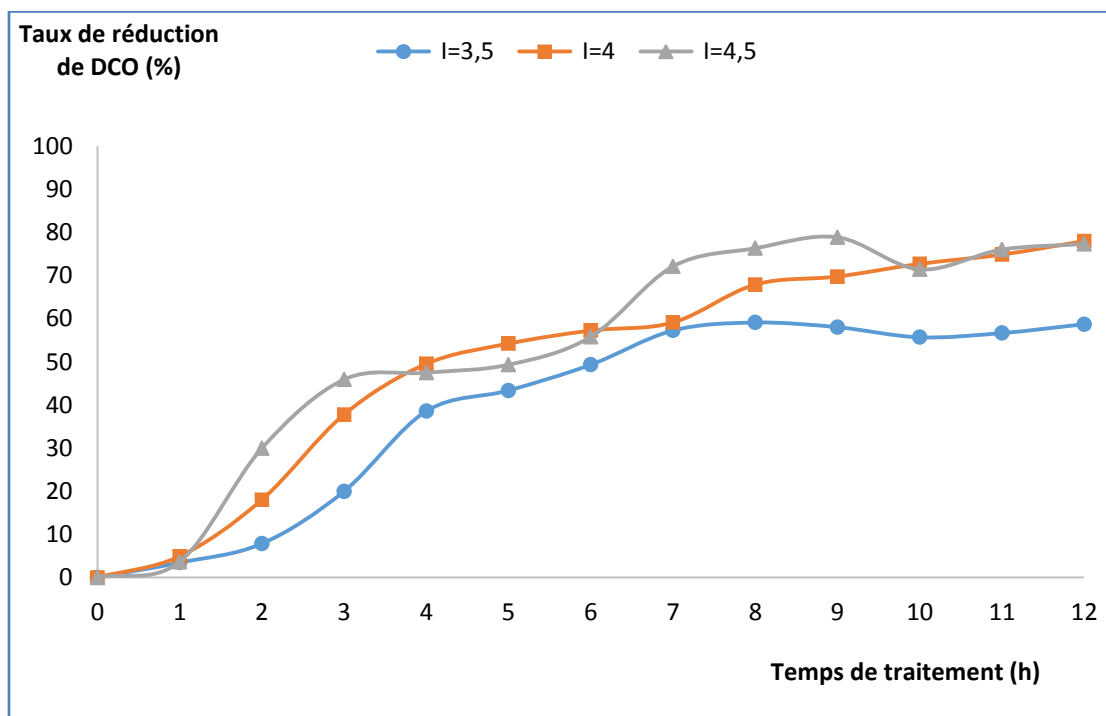


Figure VI.7 : Evolution du taux de réduction de la DCO en fonction du temps de traitement à différentes intensités

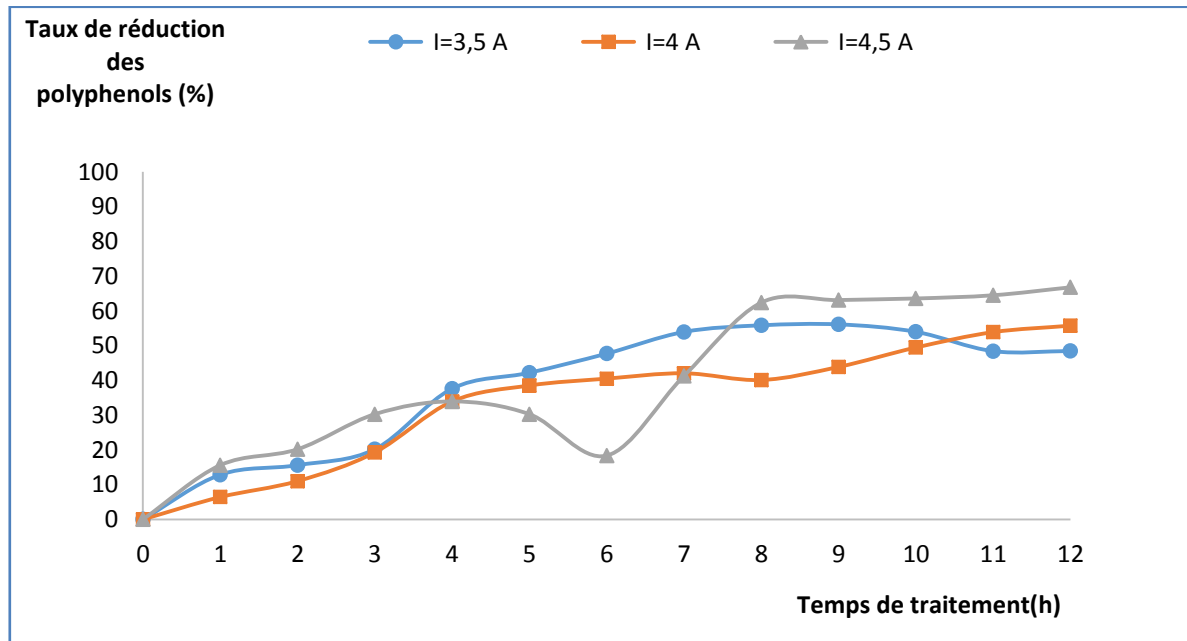


Figure VI.8 : Evolution du taux de réduction des poly phénols en fonction de temps de traitement pour différentes intensités

En ce qui concerne le pourcentage de réduction de l'absorbance; en 6 heures de traitement nous avons atteint 73 % sous une intensité de 4,5 A ; 74% sous une intensité de 3,5 A après 12h de traitement.

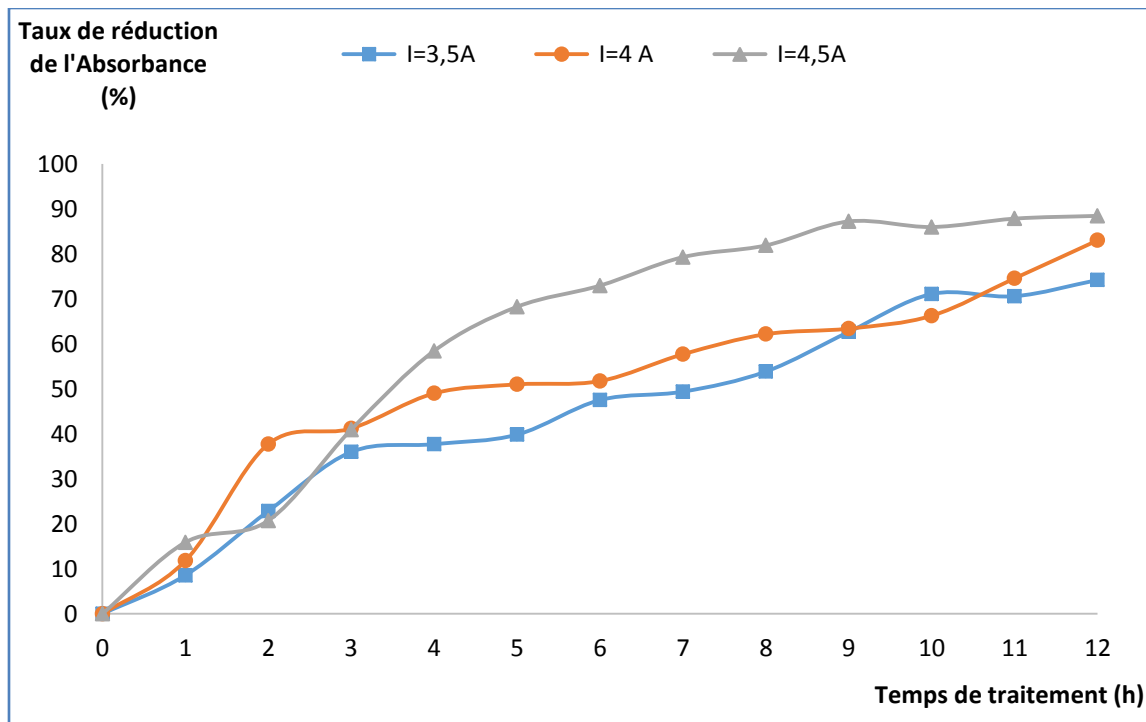


Figure VI.9 : Evolution du taux de réduction de l'absorbance en fonction du temps de traitement à différentes intensités

Les figure VI.10 et VI.11 montrent qu'après la moitié de temps de traitement, la conductivité et le pH diminuent progressivement puis augmentent légèrement au cours du reste de temps de traitement.

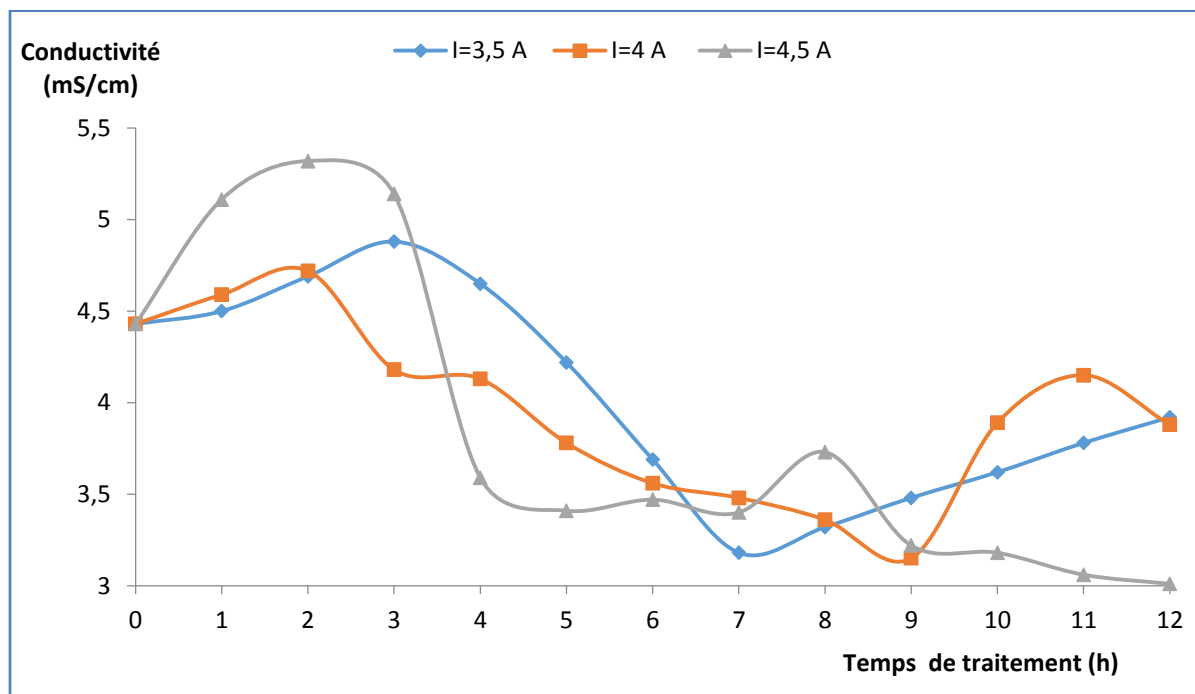


Figure VI.10 : Evolution de la conductivité en fonction de temps de traitement à différentes intensités

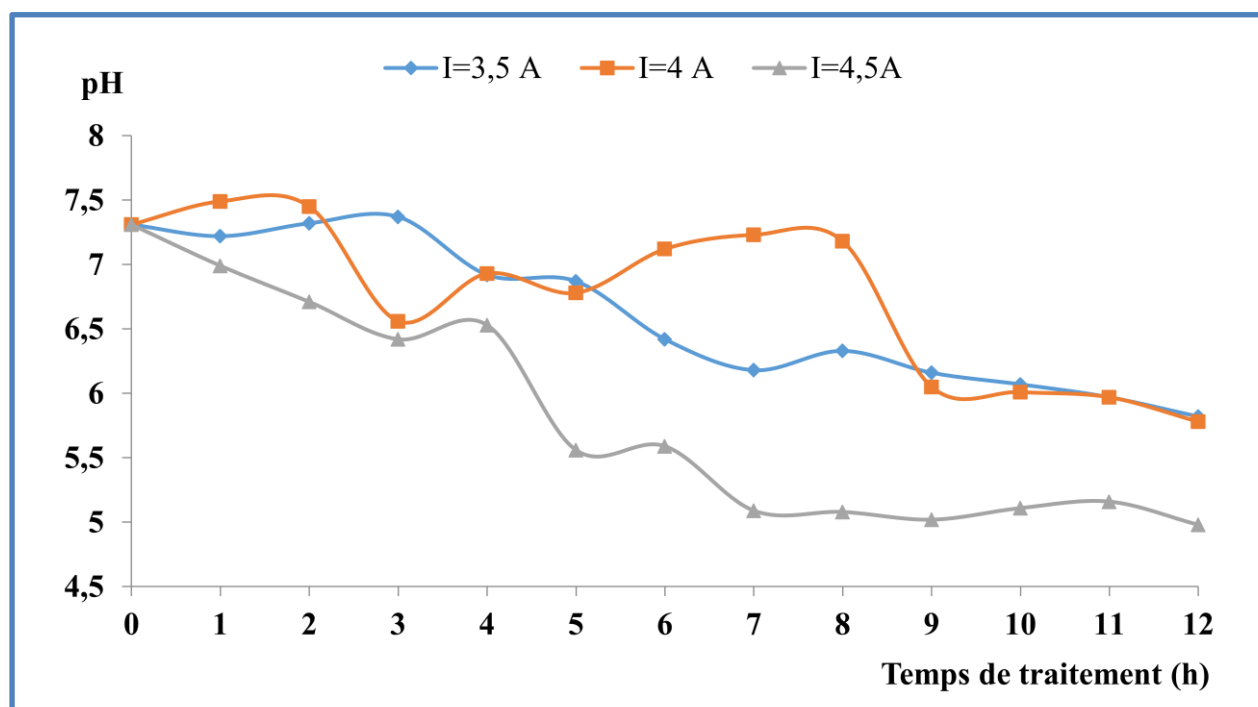


Figure VI.11 : Evolution de pH en fonction de temps de traitement à différentes intensités

C. Effet de température

L'importance de l'influence de la température sur la performance du procédé électrochimique a été mise en évidence. Nous avons fait varier la température dans une gamme allant de 20°C à 40°C tout en maintenant les autres facteurs constants pour un temps réactionnel de 12h.

Sur les figures VI.12 à VI.16 sont représentés les variations des taux de réduction de la DCO, des polyphénols, de l'absorbance, ainsi que la conductivité et le pH en fonction de temps. D'après les résultats obtenus, on trace les courbes donnant le pourcentage de réduction de la DCO, taux de polyphénols et l'absorbance, ainsi que la conductivité et le pH en fonction du temps de traitement. Les résultats sont donnés sur les figures de VI.12 à VI.16.

En ce qui concerne les taux de réduction de la DCO, il apparaît que pour des températures supérieures à 30°C on observe un effet négatif sur ces composantes. C'est ainsi qu'on obtient après 12h de traitement un taux de réduction de la DCO de l'ordre de 77,30% à une température de 30°C; 64% à une température de 20°C ; et 46,57% à une température de 40°C.

Les taux de réduction des poly phénols les plus élevés (plus 60%) sont enregistrés à une température entre 30 et 40°C.

Le taux de réduction des polyphénols augmente progressivement au cours du traitement pour atteindre: 42,57% après 12 heures à une température 20°C; 62,38 % après 8 heures de traitement, 66,79 % après 12 heures de traitement pour une température 30°C; et 51,92 % après 6 heures de traitement, 72,18% après 12 heures de traitement pour une température 40°C.

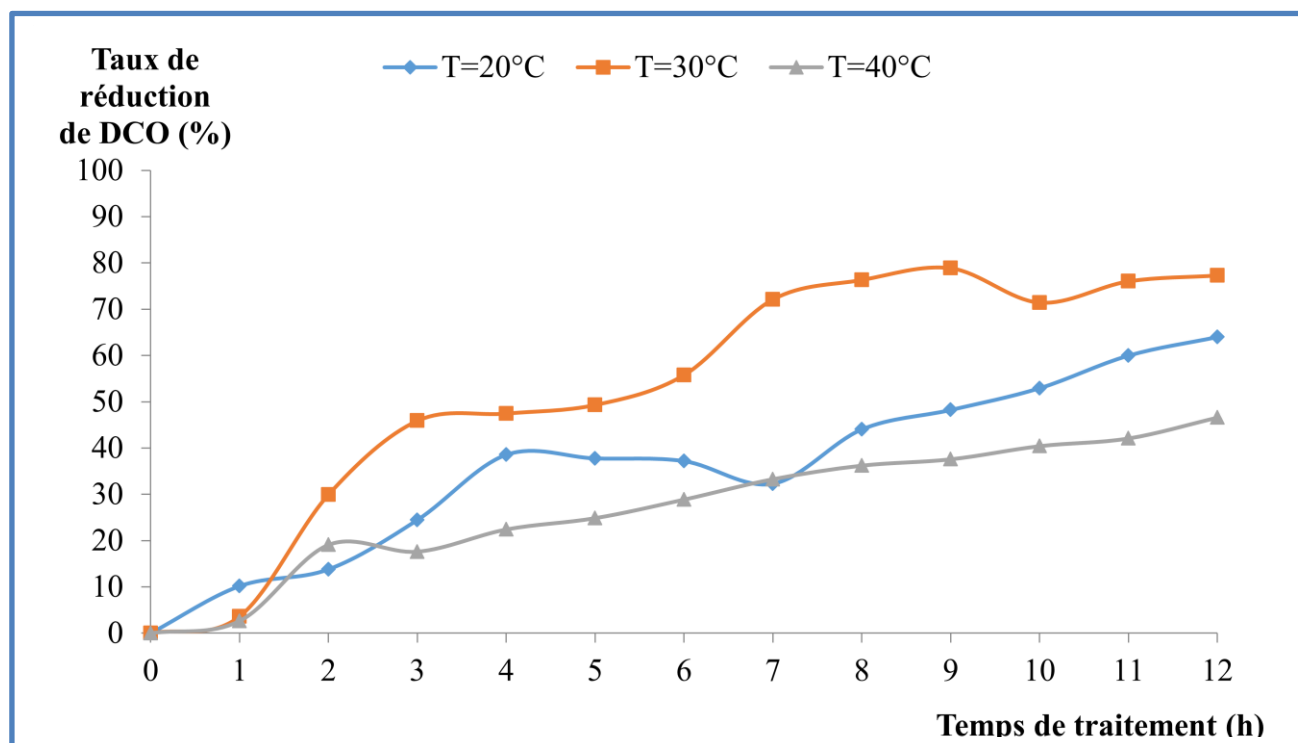


Figure VI.12 : Evolution de taux de réduction de DCO en fonction de temps de traitement à différentes températures

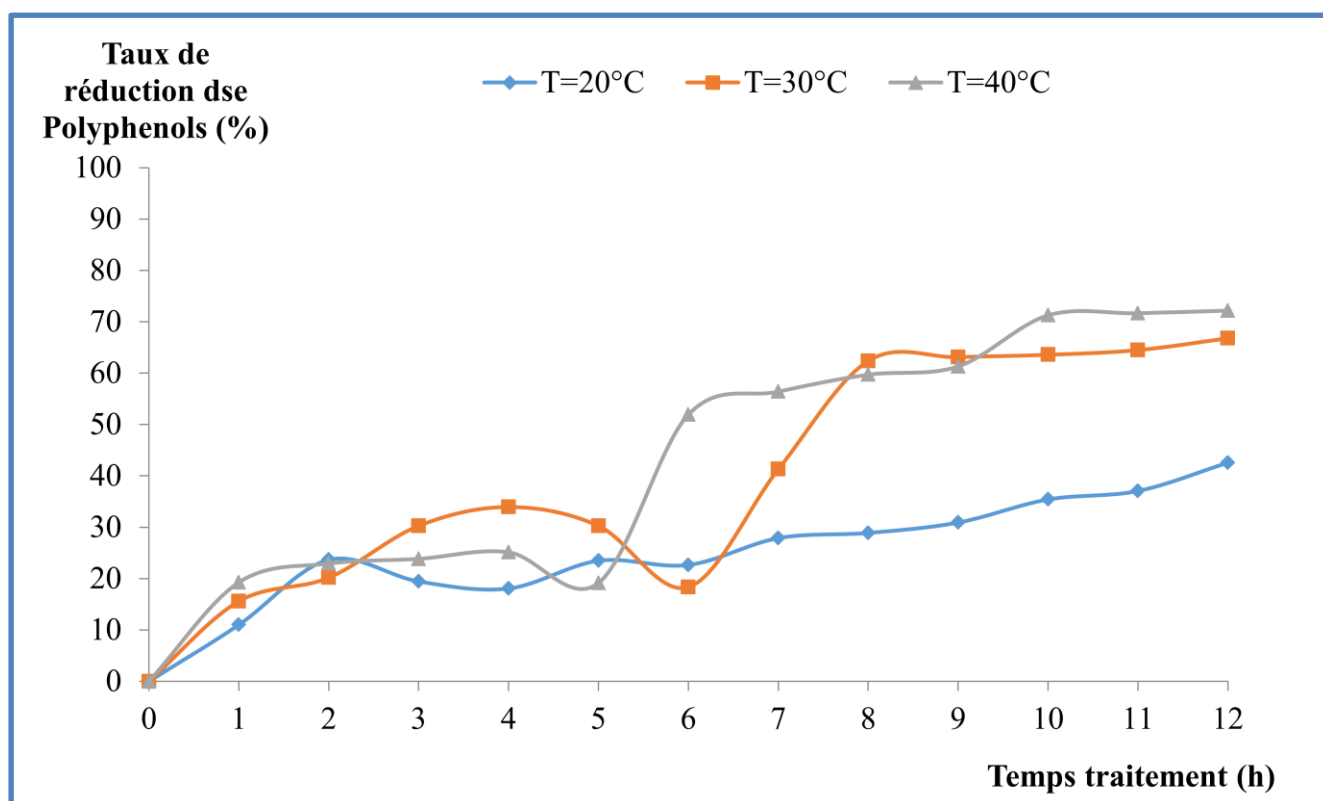


Figure VI.13 : Evolution du taux de réduction des poly phénols en fonction du temps de traitement à différentes températures

Il paraît que le traitement s'avère très efficace et aboutit à des taux de réduction de l'absorbance dépassant les 85% à des températures supérieures ou égales à 30°C.

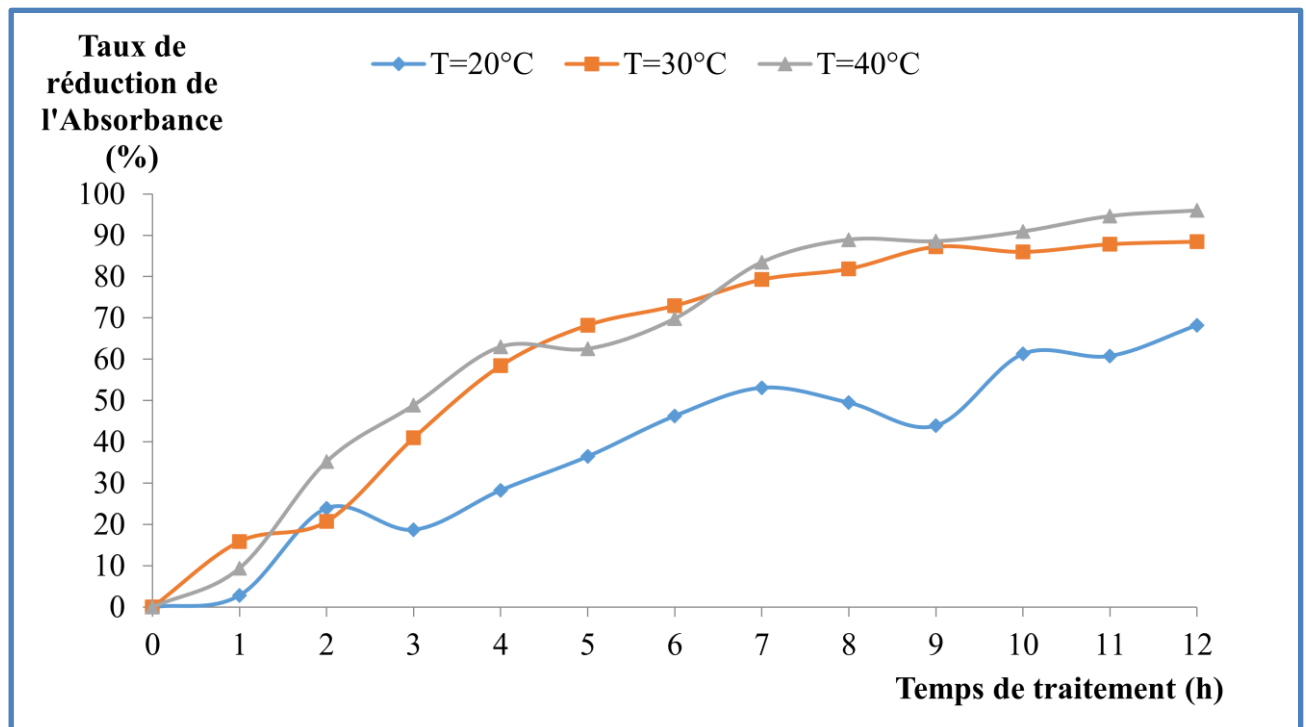


Figure IV.14: Evolution du taux de réduction de l'absorbance en fonction du temps de traitement à différentes températures

La conductivité augmente en même temps que la température suite à la dissolution du chlorure de sodium ajouté dans le réacteur à des températures élevées. Après 4 heures de traitement; la conductivité diminue et prend des valeurs à peu près stables au cours du traitement.

Selon la figure VI.16 on observe que la température a une faible influence sur le pH; comme on le constate sur les courbes de pH à différentes températures en fonction du temps de traitement qui sont très voisines.

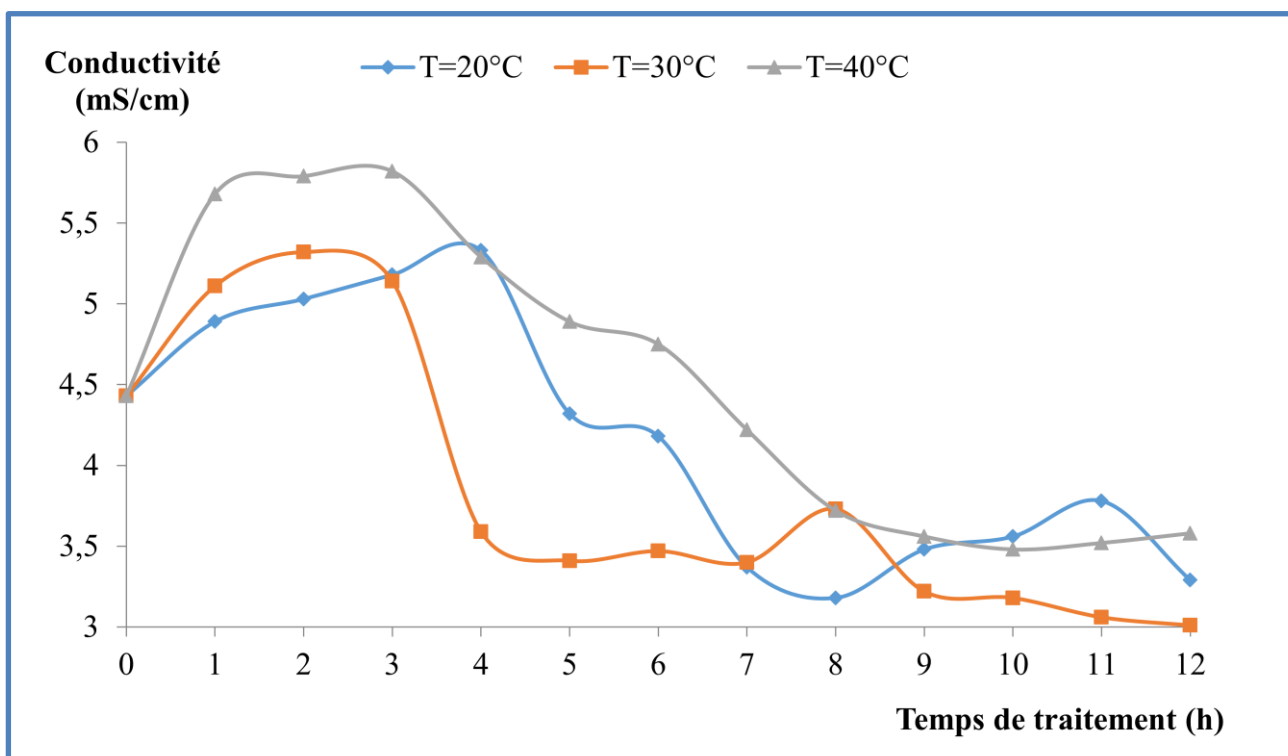


Figure VI.15: Evolution de la conductivité en fonction du temps de traitement à différentes températures

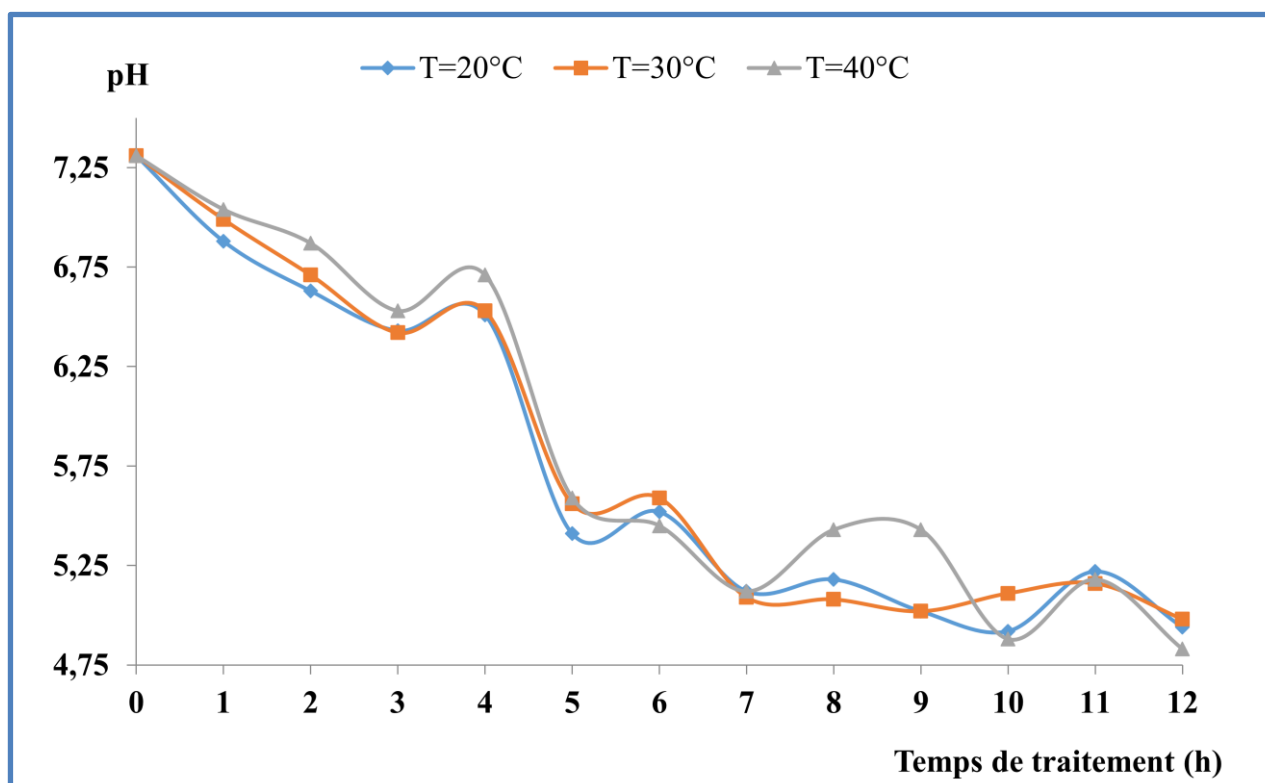


Figure VI.16 : Evolution du pH en fonction du temps de traitement à différentes températures

d. Effet de la concentration du chlorure de sodium:

L'augmentation de la conductivité par l'ajout de chlorure de sodium utilisée pour réduire la tension U entre les électrodes à une densité de courant constante, en raison de la diminution de la résistance de l'eau polluée [3,4]. La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes ($E=U.I.t/V$), devrait donc diminuer. Le choix du chlorure de sodium découle du fait que les ions chlorure réduisent de manière significative les effets indésirables des autres anions.

Ainsi, l'influence du sel a été étudiée en faisant varier sa concentration (g/l) dans un litre de solution à traiter ; les autres paramètres ont été maintenus constants. On a utilisé une intensité de courant de 4,5A et une température de 30°C, pour l'effluent brute dilué 10 fois.

L'ion Chlorure Cl^- est considéré l'élément le plus réactif, il s'oxyde facilement en solution aqueuse [5]. Les résultats obtenus sont exprimés en taux de réduction de DCO, de poly phénols, et du taux de réduction de l'absorbance, pH, et conductivité (pour chaque dilution) en fonction de temps de traitement exprimé en heure.

Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure VI.17, on constate que pour une dose de sel de 4 g/l il y a une amélioration de l'efficacité de réduction de DCO à 41,76 % après 3h et 71,30 % après 12h de traitement. Après 12 h de traitement, il y a 64,73 % de taux de réduction de DCO pour une concentration en sel de 2g/l, et 30,13 % pour une concentration en sel de 1 g/l.

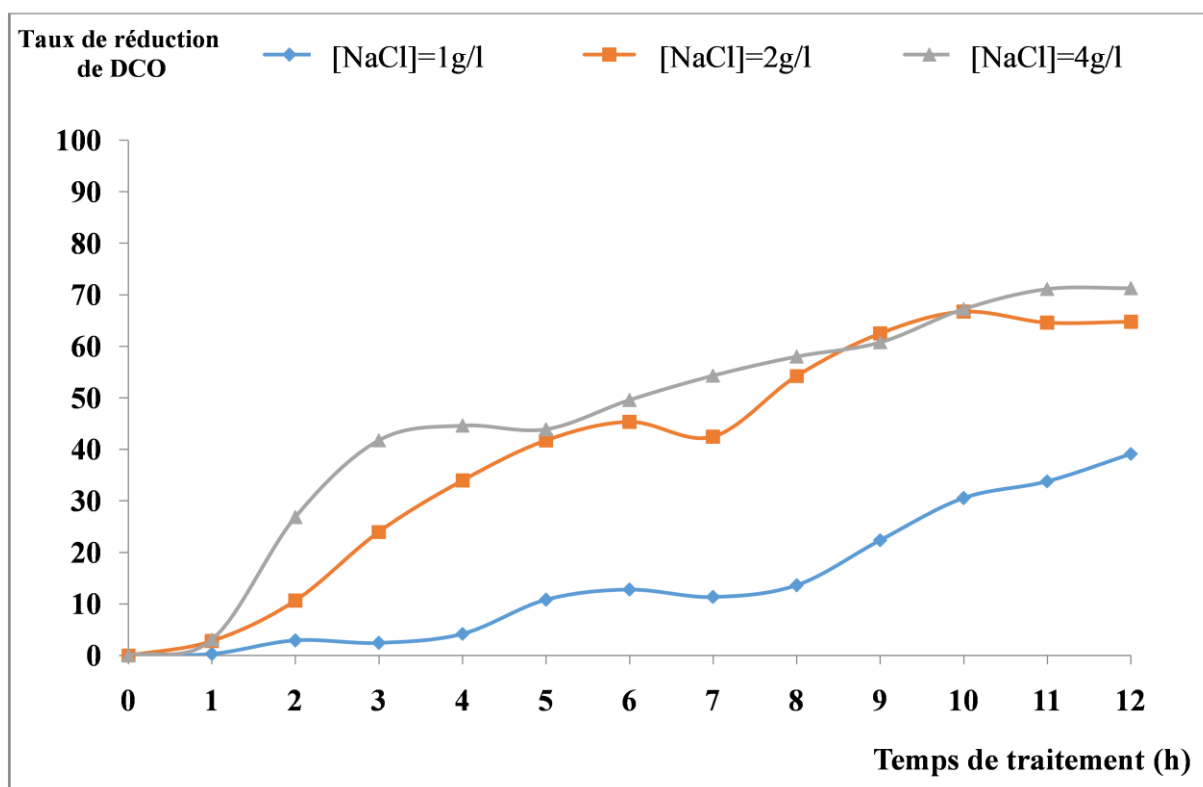


Figure VI.17: Evolution du taux de réduction de la DCO en fonction du temps de traitement à différentes concentrations en NaCl

Le meilleur taux de réduction des polyphénols, est obtenu pour une concentration en sel de 4g/l.

D'après la figure VI.18, on constate que :

Le taux de réduction des polyphénols passe de 52,37% après 5 heures de traitement à 73,51 % après 12 heures de traitement pour une concentration en chlorure de sodium de 4g/l. Pour une concentration en chlorure de sodium de 2 g/l, le taux de réduction des polyphénols passe de 54,66% après 7 h de traitement à 63,98% après 12h. Le taux de 59,74% de réduction des polyphénols est atteint après 12 h de traitement pour une concentration en sel de 1 g/l. Le taux de réduction des polyphénols augmente de manière concordante avec la concentration en chlorure de sodium et le temps de traitement.

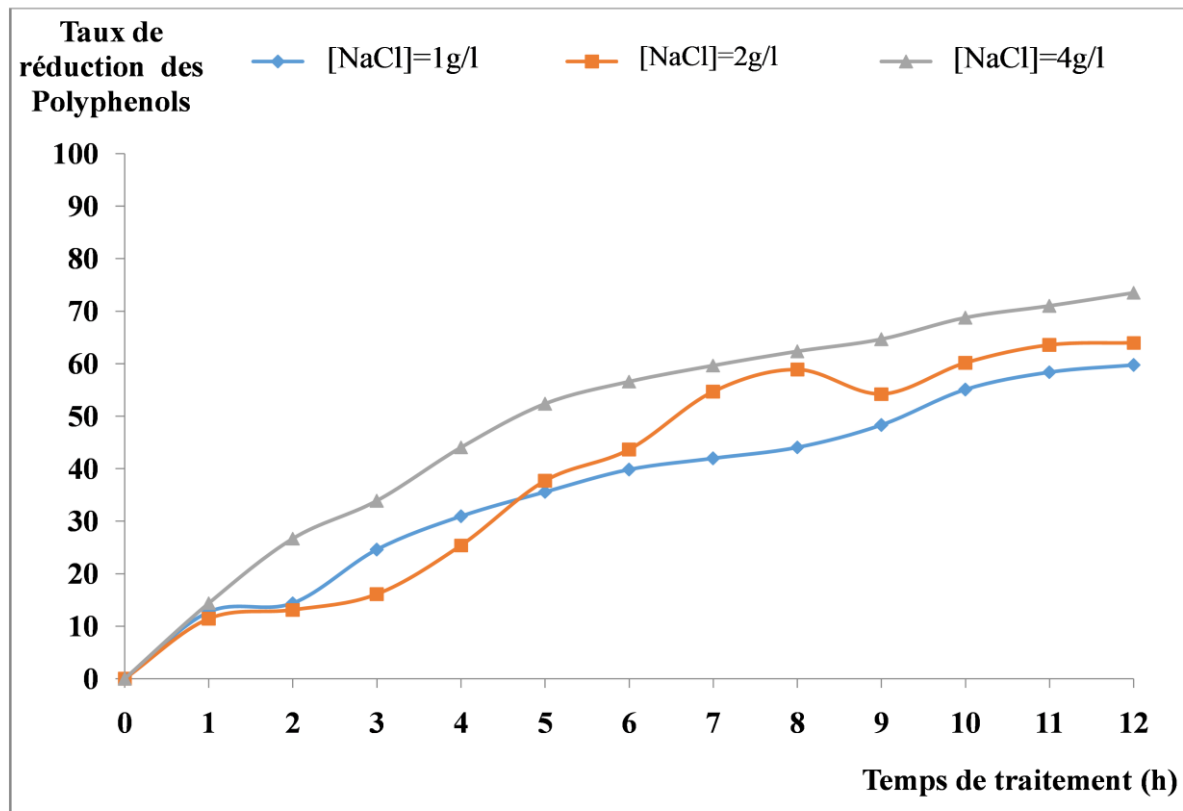


Figure VI.18: Evolution du taux de réduction des polyphénols en fonction de temps de traitement à différentes concentrations en NaCl

Le taux de réduction de l'absorbance en 12 h de traitement atteint 86,65 %, avec une concentration en sel de 4g/l. 81,78% pour une concentration en sel de 2 g/l, et 52,98 % pour une concentration en sel de 1 g/l.

Les résultats de ces essais de traitement sont représentés sur la figure VI.19

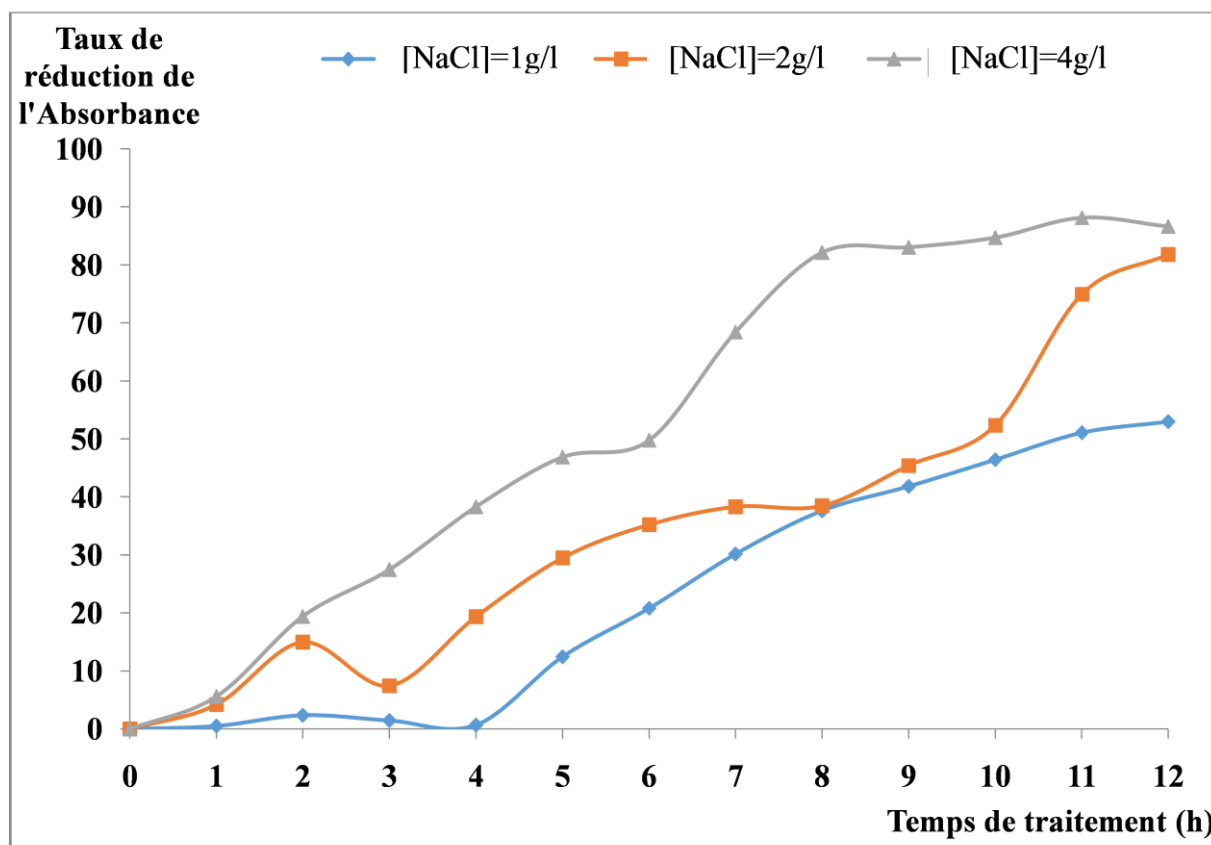


Figure VI.19: Evolution du pourcentage de réduction de l'absorbance en fonction du temps de traitement à différentes concentrations en NaCl

D'une manière globale, le traitement par voie électrochimique a donné des résultats excellents avec l'utilisation d'une concentration en sel de l'ordre de 4g/l. Des effets similaires de l'amélioration de l'efficacité du traitement de l'effluent sont observés par augmentation de la conductivité.

La figure VI.20 montre que la conductivité augmente avec l'augmentation de la concentration en sel et pourrait atteindre une valeur de l'ordre de 10,19 mS/cm; alors que la valeur de la conductivité initiale pour chaque concentration en sel ne connaît qu'une très faible variation au cours de traitement.

A partir de ces essais de traitement on peut dire que les meilleures conditions de traitement sont pour une concentration en NaCl plus élevée.

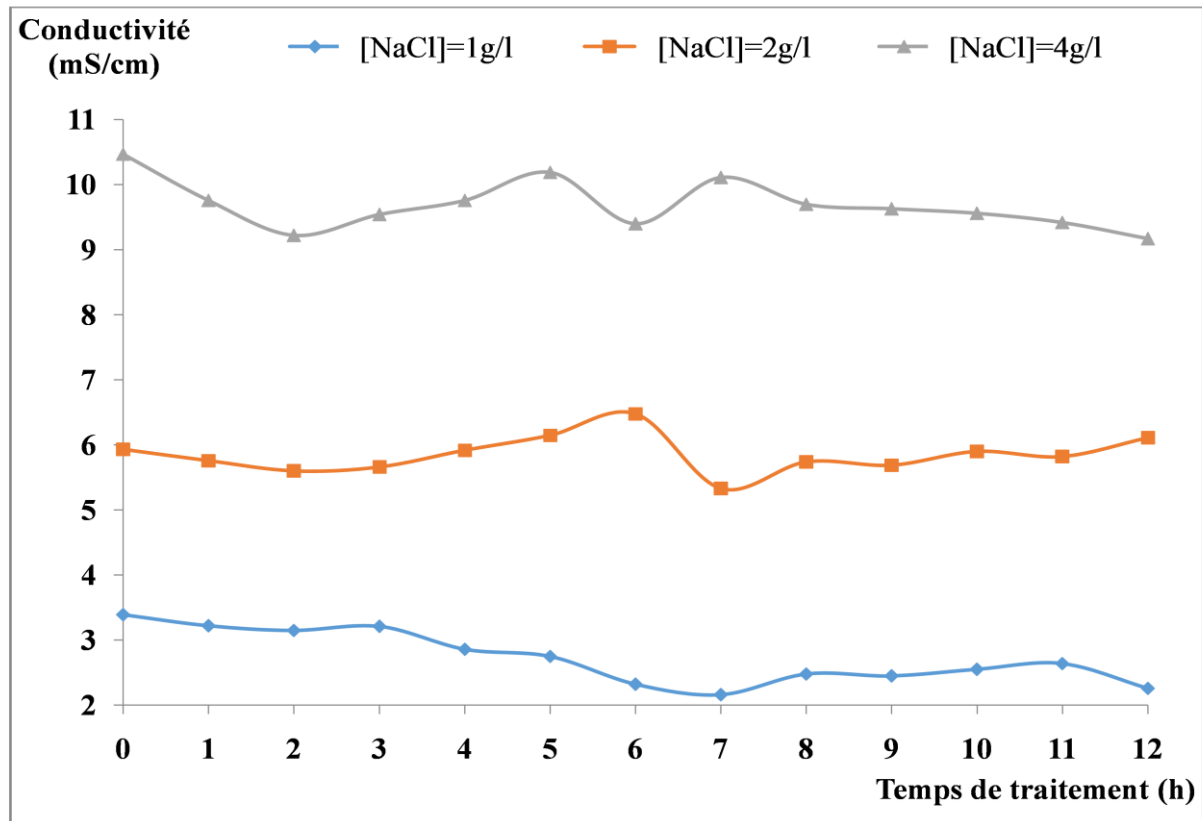


Figure VI.20: Evolution de la conductivité en fonction de temps de traitement à différentes concentrations en NaCl

Selon la figure VI.20, on constate que le pH de l'effluent diminue au cours du traitement pour toutes les concentrations en NaCl, pour la concentration en sel de 1g/l, il varie de 6,75 à 4,18; pour la concentration en sel de 2g/l, il prend une valeur de pH initial de 6,7; qui diminue d'un seul coup jusqu'à une valeur de 4,9 puis reste constant le reste du temps de traitement. Pour une concentration en sel de 4 g/l le pH diminue de 7,05 à une valeur minimale de l'ordre de 4,12 après 6h de traitement puis reste stable.

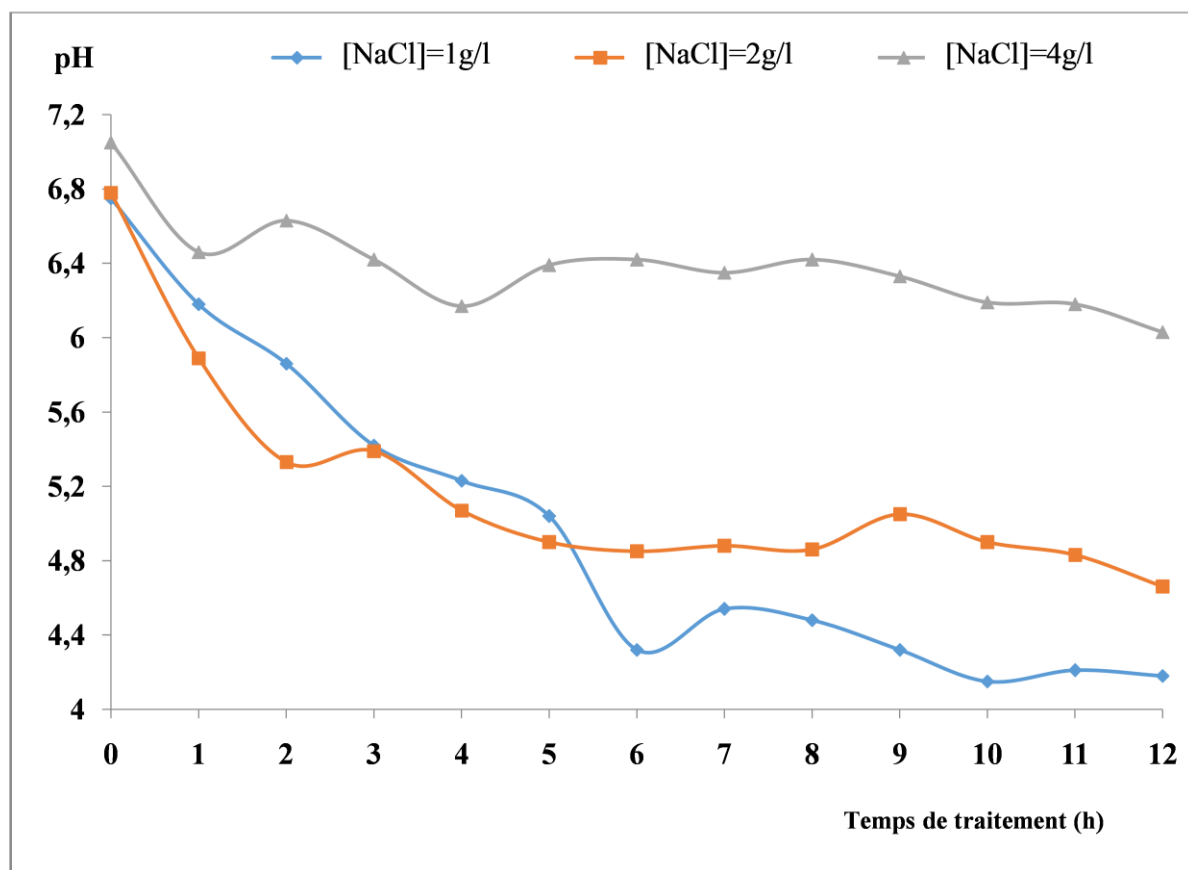


Figure VI.21 : Evolution de pH en fonction de temps de traitement à différentes concentrations en NaCl

VI.2.3. Extraction des polyphénols totaux et leurs identifications :

a. Extraction des polyphénols totaux :

Les composés phénoliques contenus dans les margines sont déterminés en utilisant de l'acétate d'éthyle [6,7]. Les margines doivent, au préalable, subir un prétraitement par l'hexane pour éliminer les lipides.

➤ Délipidation des margines

20 ml de margines sont centrifugées pendant 10 min à 3200 tr/min. Deux phases sont obtenues : une phase aqueuse et un culot précipité. 10 ml de la partie aqueuse sont ajoutés à 20 ml d'hexane. La solution est mélangée à l'aide d'un mixeur électrique (Ultra-Turax), pendant 3 min à une vitesse de 13.500 tr/min.

Après 15 min, les margines sont recueillies après séparation complète en deux phases: l'hexane (surnageant) et les margines délipidées (culot) sont prêtes à une extraction liquide-liquide.

➤ **Extraction à l'acétate d'éthyle**

1,5ml d'acétate d'éthyle sont additionnés à 2ml de margines délipidées, l'ensemble est homogénéisé à l'aide d'un mixeur électrique (Ultra-Turax) pendant 3 min à une vitesse de 13.500 tr/min. Après 15 min, le mélange est complètement séparé en deux phases: l'acétate d'éthyle riche en polyphénols (surnageant) et les margines (culot) [8].

b. L'identification des composés avant et après traitement par CPG/SM

Après l'extraction des polyphénols, l'acétate d'éthyle qui contient les polyphénols extraits est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectroscopie de masse.

La comparaison des chromatogrammes des extraits phénoliques des margines brutes et traitées (Figure VI.22) montre :

- La disparition de 4 composés
 - 1,1-diméthoxypropan-2-one au $T_r = 4,21$ min
 - triéthoxyméthane au $T_r = 4,57$ min
 - 1-Hydroxypropan-2-one au $T_r = 4,82$ min
 - 1-éthoxybutane au $T_r = 10,79$ min
- Une stabilité face à l'oxydation avec une légère diminution en intensité des pics :
 - pentaoxacyclohexadécane au $T_r = 7,6$ min et l'acide 3-(4-(2-methoxy) phenyl) acrylique au $T_r = 8,05$ min.

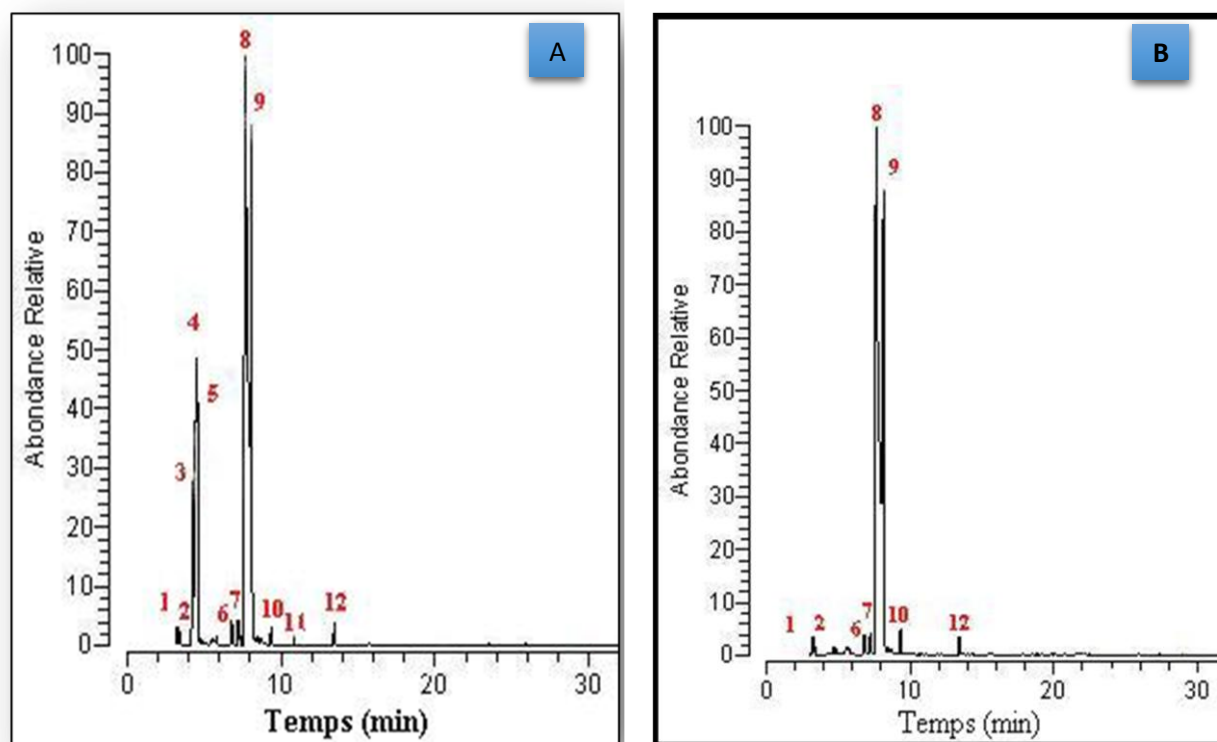


Figure VI.22 : Les Chromatogrammes des extraits phénoliques purifiés des margines brutes (A) et des margines traitées (B) par voie électrochimique

VI.2.4. Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique :

a. Essai de prétraitement des margines par coagulation-floculation:

Les essais de coagulation ont été réalisés au laboratoire à une température ambiante avec des échantillons de margines diluées de la campagne oléicole 2012. Ces essais ont été effectués en utilisant un matériel d'essai constitué par un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher) munis d'une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béciers remplis chacun de 1000 ml. Cette méthode consiste à introduire un coagulant dans une série de 6 béciers d'un litre contenant 1000 ml de margines filtrées et diluées 10 fois sous agitation pendant une courte durée (15 min) mais avec une vitesse très rapide (150 tr/min) permettant ainsi d'assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes. L'agitation rapide est suivie

d'un ajout de floculant (polymère) avec une agitation lente (50 tr/min) pendant 15 min par un agitateur à pales dans le but de favoriser la mise en contact des particules contigües et éviter de briser les floccs formés. Après 30 min de décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité $0.45\mu\text{m}$, afin d'être analysé. Les doses de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) (solution 2 %) utilisées varient de 0 à 3,5 g/l, en utilisant la même dose de polymère (0,3g/l ou une solution 0,1%). Et sans ajustement du pH .

Achak et al [9], ont obtenu des réductions de 41% et de 75% en polyphénols, en utilisant respectivement des sulfates d'aluminium et de la chaux comme coagulants. La coagulation par la chaux a donné une réduction de DCO de l'ordre de 38% tandis qu'avec les sels d'aluminium l'abattement était de 43%.

Avant de commencer le prétraitement des margines par coagulation floculation, nous avons déterminé la dose optimum de sulfate d'alumine pour atteindre une meilleure élimination de la matière organiques et de la matière en suspension. Les résultats des essais de coagulation utilisant le sulfate d'aluminium sont illustrés par les Figures VI.23 et VI.24.

D'après la figure VI.23, on constate que l'addition progressive de sulfate d'aluminium aux margines diluées 10 fois puis filtrées, a provoqué une baisse notable du pH de 6,70 à 4,34; et une augmentation de conductivité de 1,24 à 2,02 mS/cm (Figure VI.24).

La Figure VI.25 montre deux phases de variation: une phase d'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante suivie d'une phase de diminution de ce taux.

L'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante dans le domaine du pH obtenu (4,67-6,7) est expliquée par le phénomène de neutralisation de charge par les espèces cationiques de l'aluminium (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$) qui prédominent dans ce domaine de pH. Tandis

que la diminution du taux d'abattement pourrait être due à l'inversion de la charge des colloïdes qui devient positive lorsqu'on augmente la dose du coagulant. La dose de 1,5 g/l de sulfate d'aluminium permet une élimination de la DCO (42 %) ; et l'élimination des poly phénols (22 %), des MES (58 %), de la turbidité (83 %) et de la coloration (42 %).

On conclut d'après les figures VI.23 et VI.24 que le domaine de pH obtenu ne permet pas d'avoir de très bonnes éliminations des charges polluantes, notamment pour les polyphénols. Cette faible élimination dans ces conditions (faible concentration en Al^{3+} et un pH entre 4,67 et 4,54) pourrait être attribuée soit à l'absence de la forme floculante du coagulant $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui emprisonnerait les espèces neutralisées, soit à la fonction des ions OH^- liés aux polyphénols qui semblent avoir tendance à diminuer le pouvoir complexant vis-à-vis de l'aluminium à pH=4,6. **FEDERICO et al[10]**, ont attribué cette faible élimination aux conditions de répartition des ions Al^{3+} .

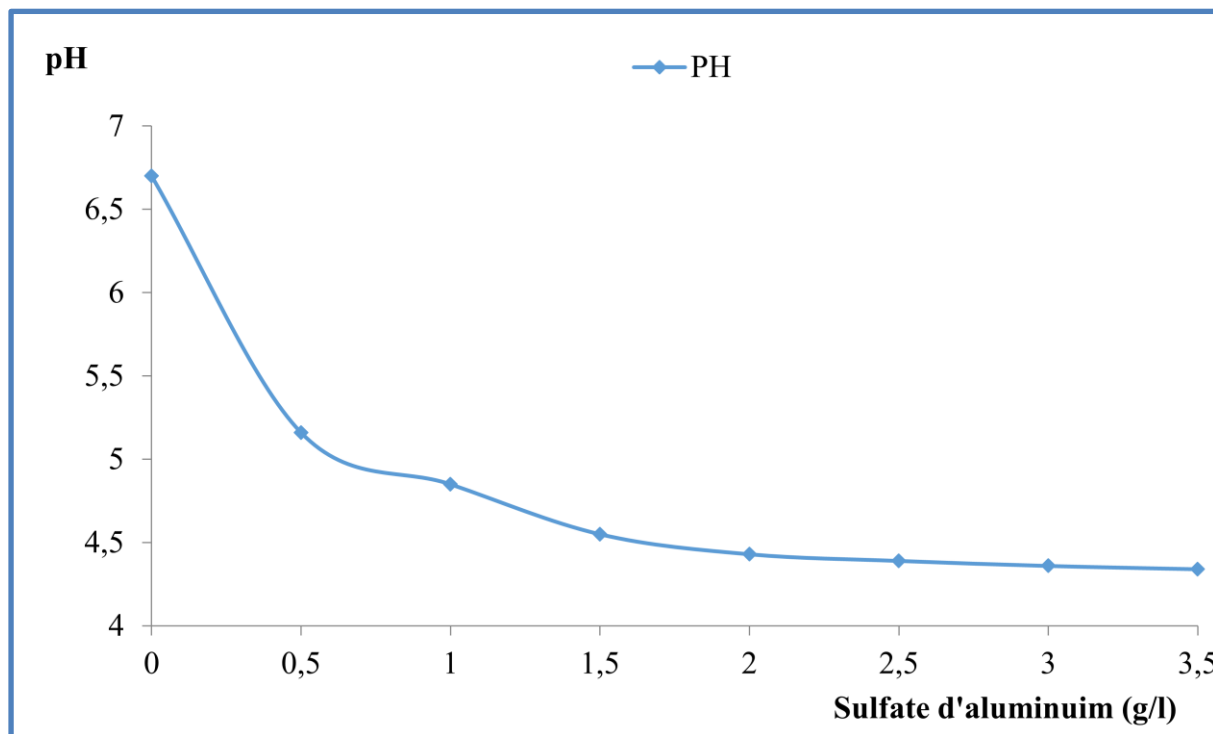


Figure VI.23 : Variation du pH en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium en g/l.

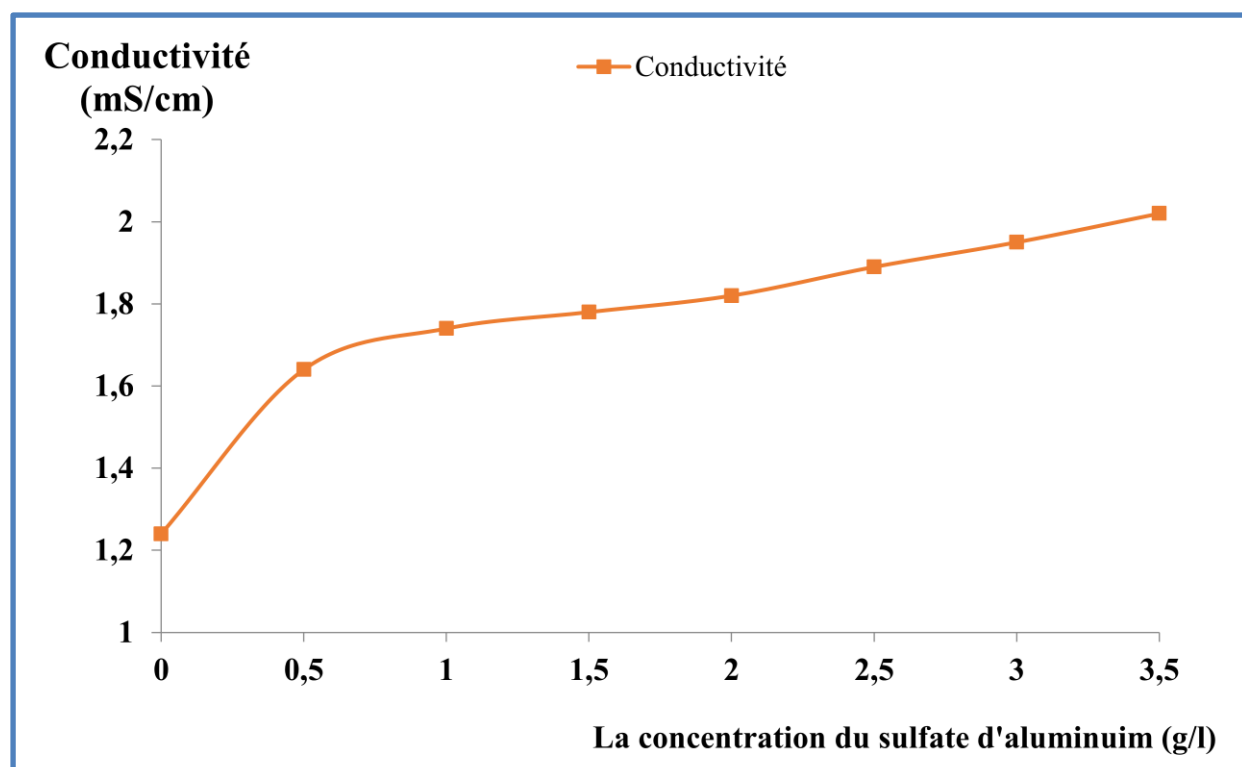


Figure VI.24 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium en g/l

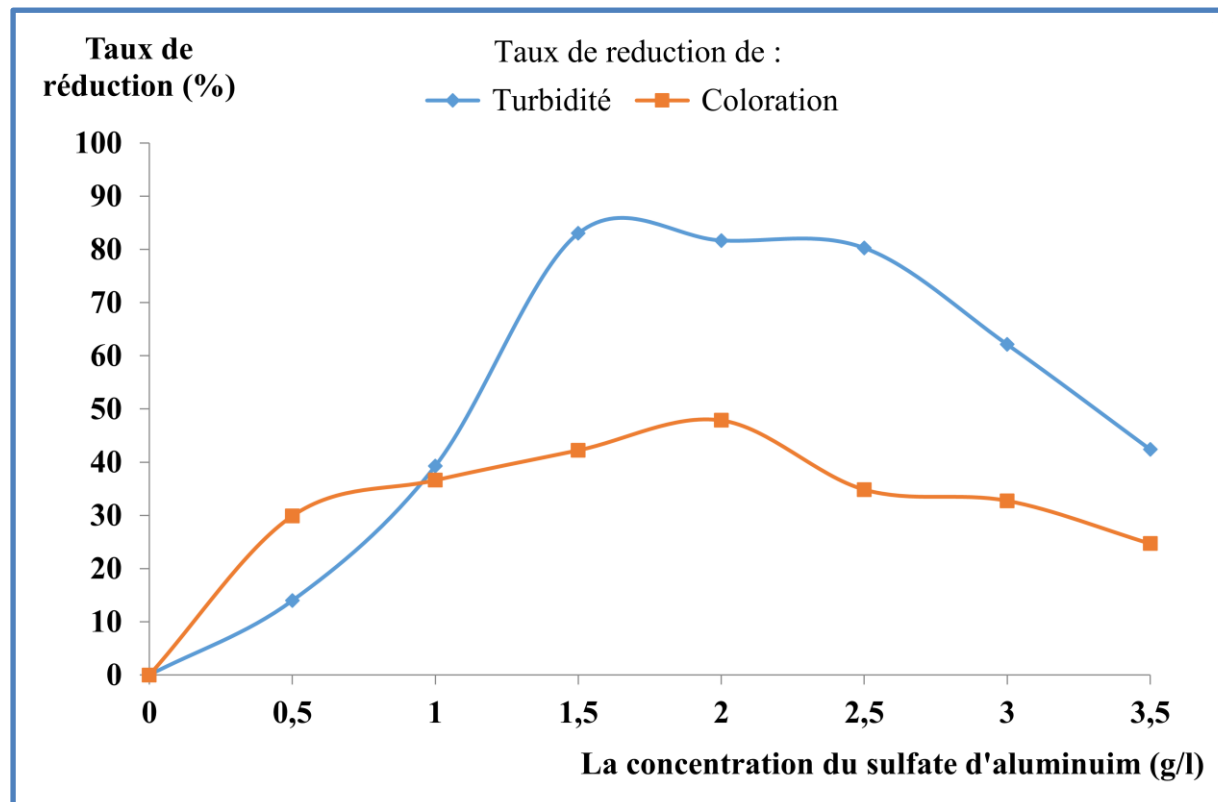


Figure VI.25 : Evolution du taux de réduction de la turbidité, et de la coloration en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium

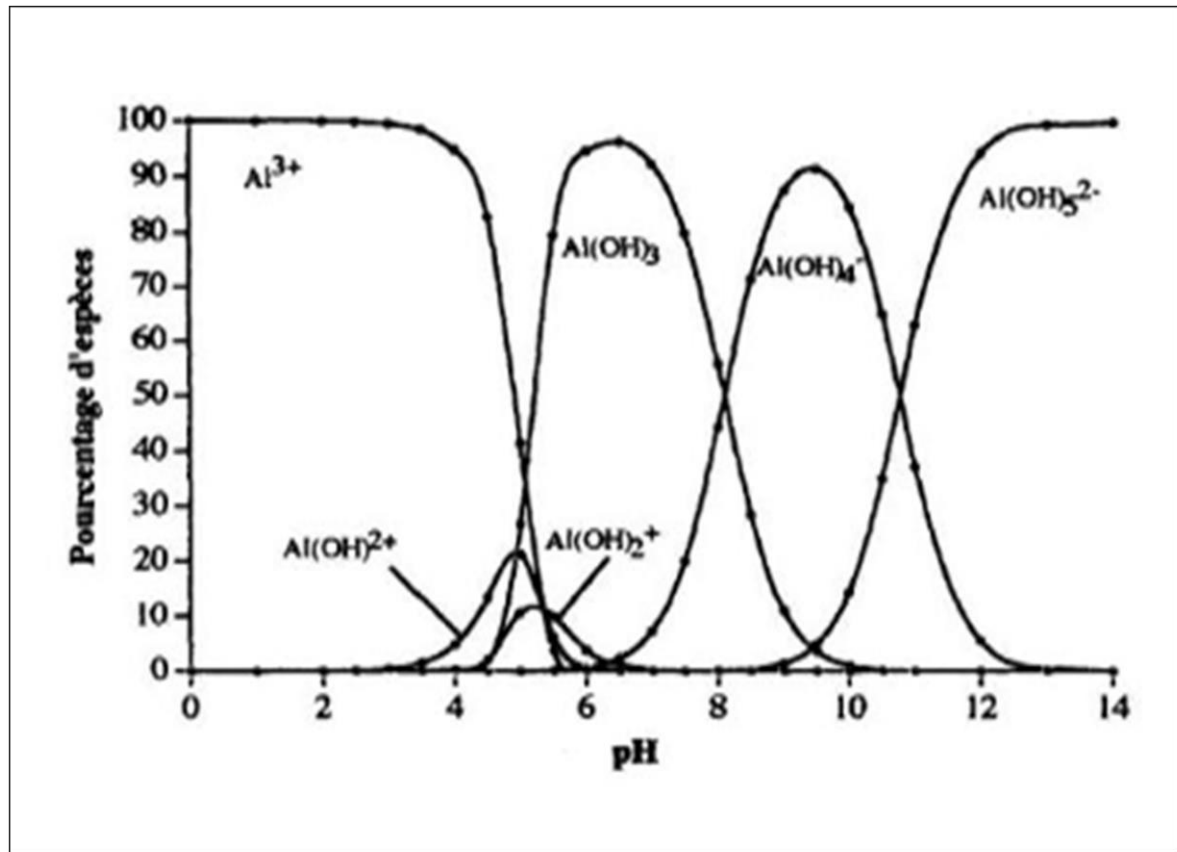


Figure VI.26 : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH, Concentration totale en $Al^{3+} = 1,85 \cdot 10^{-6}$ mol / l (0,5 mg/l) [22]

b. Essai de traitement des margines par voie électrochimique

Lors des traitements des margines par voie électrochimique nous avons gardé la valeur initiale du pH des margines après prétraitement par coagulation floculation (pH=4,55) et nous avons fixé la valeur de l'intensité à 5 A, la tension 14V; la température 30°C, la vitesse d'agitation 300 tr/min, et la salinité à 0,5g/l.

La Figure VI.27 et VI.28 montre que le pH décroît progressivement au cours du traitement pour atteindre une valeur de l'ordre de 3,78 après 5 heures de traitement. D'autre part, il y a une augmentation de conductivité après 2 heures de traitement pour atteindre une valeur maximal de 7,26 mS/cm, après il y a une

diminution pour atteindre sa valeur initiale. Et au cours du traitement on observe la formation d'une mousse à la surface du réacteur due à l'oxydation de des matières organiques et changement de couleur du marron foncé au jaune pâle.

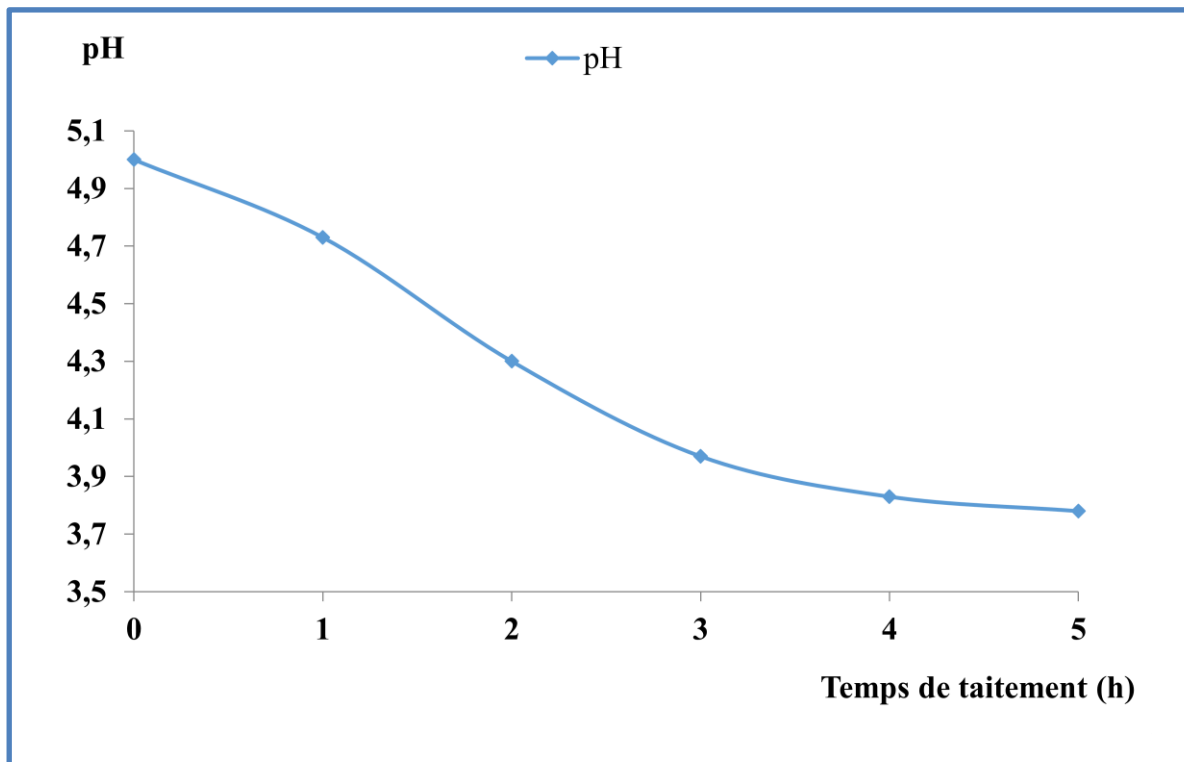


Figure VI.27 : Variation du pH en fonction de temps de traitement

La Figure VI.29, représentant les pourcentages d'élimination de la coloration et de turbidité, cette dernière montre que la couleur de l'échantillon traitée a diminué de 86 % après 5 heures de traitement, alors que la réduction de la turbidité dépasse 41%, et se stabilise à ce taux après cette durée de traitement. La valeur maximale de ce pourcentage est enregistrée pour un temps d'électrolyse de 5 heures.

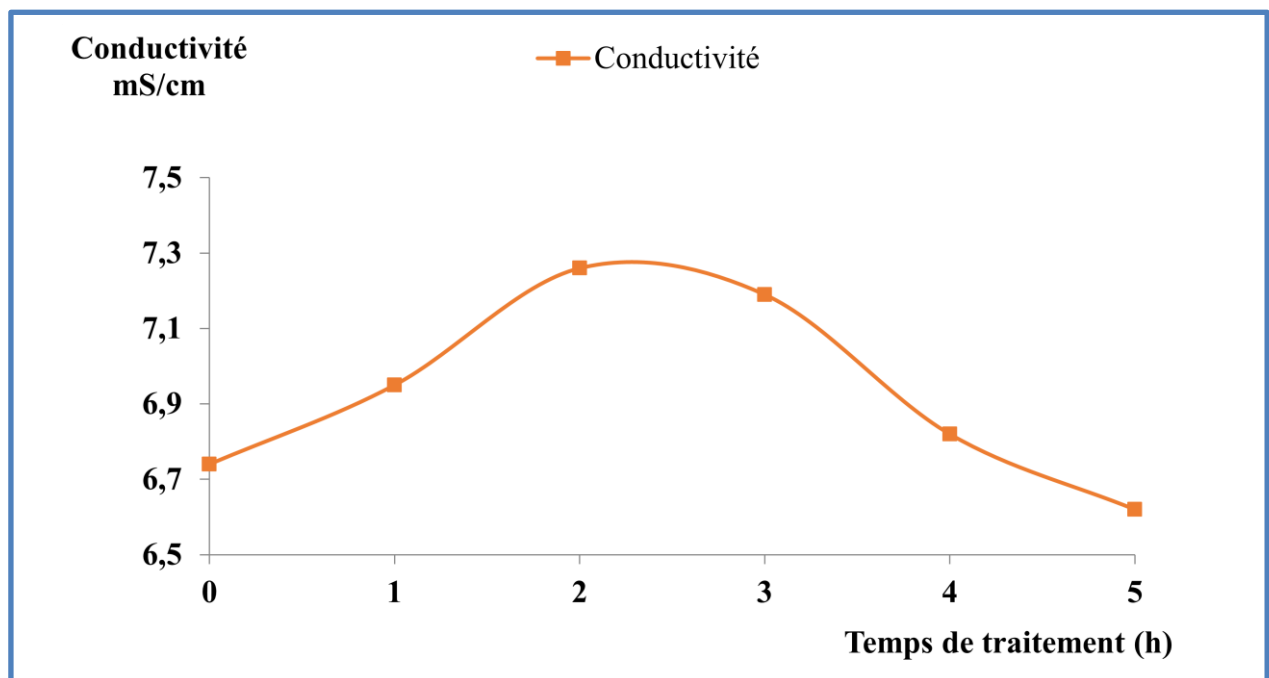


Figure VI.28 : Variation de la Conductivité en fonction de temps de traitement

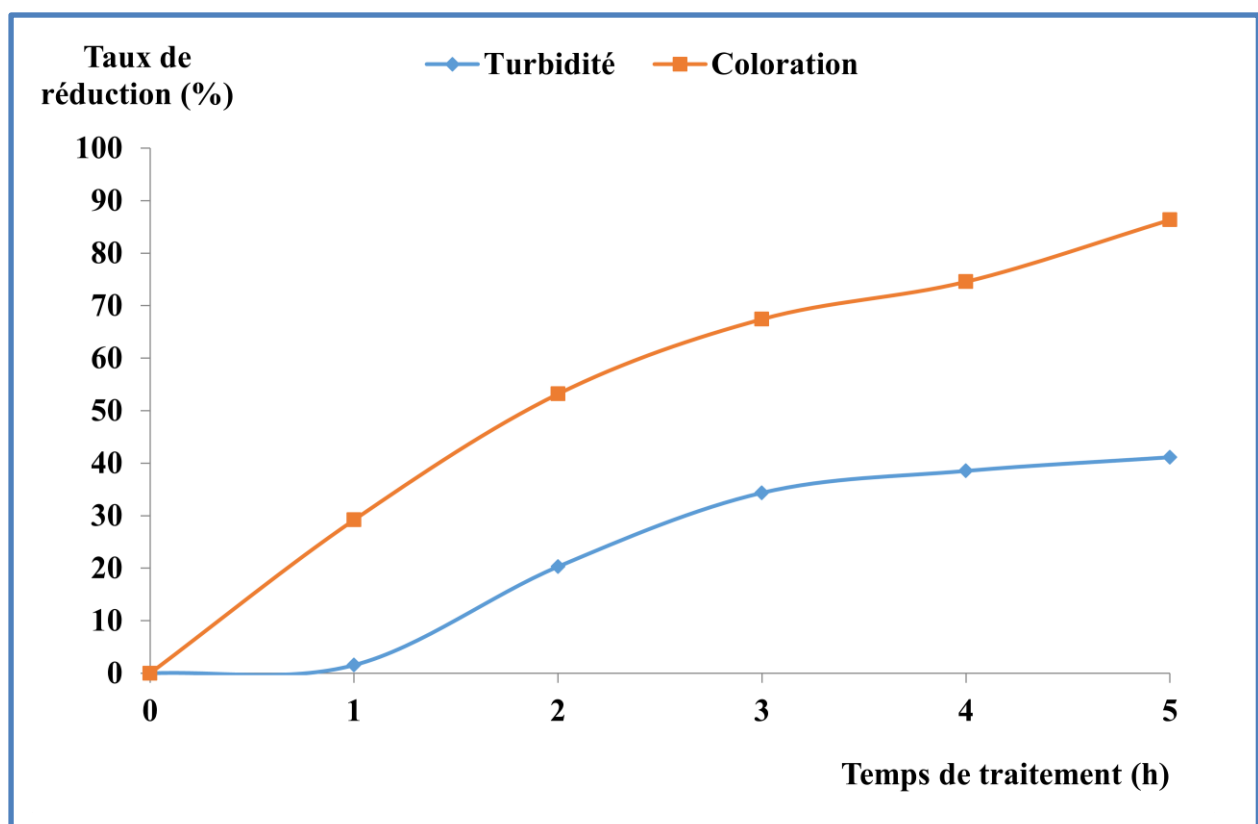


Figure VI.29 : Evolution de taux de réduction de turbidité, et de la coloration en fonction de temps de traitement

D'après ces résultats, on constate que le traitement électrochimique est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de la couleur (86 %), de la demande chimique en oxygène (30%), des polyphénols (54 %) et de la turbidité (41%) (Tableau VI.2) pour des margines diluées 10 fois et prétraitées par coagulation floculation et un temps d'électrolyse de 5 heures.

Le bilan en termes d'efficacité du traitement est présenté dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Caractéristiques des effluents traités

Paramètres	Avant traitement	Après coagulation-floculation	Après traitement électrochimique
pH	6,7	4,55	3,78
Conductivité (mS/cm)	1,24	1,78	7,26
MES (g/l)	10,5	4,4	0
Absorbance (490 nm)	1,191	0.688	0,094
O₂ dissout (mg/l)	4 ,39	5.21	7,16
Polyphénols (g/l)	0,89	0,69	0 ,32
Turbidité (NTU)	167	19,2	11,3
DCO (g O₂/l)	27,16	13,03	9,11
Chlorure (mg/l)	131	-	25,4

VI.2.5. Le calcul de l'énergie consommée (kWh/l)

Nous avons réalisé une étude de l'estimation de la quantité d'énergie consommée pour traiter un effluent des margines de volume de 5 par les deux techniques :

- Le traitement électrochimique dans un réacteur.
- Traitement des margines par un procédé couplant la coagulation floculation et le traitement électrochimique.

Le tableau VI.3 donne les conditions expérimentales des essais effectués lors de notre étude. La charge théorique à circuler est obtenue à l'aide de la Loi de Faraday. On constate d'après les résultats obtenus que la quantité d'électricité (KWh/l) pour le traitement électrochimique est de l'ordre de **4,07 kWh/l** pendant 12 h de traitement pour obtenir une DCO finale de 2,32g O₂/l, sachant que nos margines diluées 25 fois présentaient une DCO de l'ordre de 10,22g O₂/l, c'est-à-dire un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 77,30 %. Alors que si on utilise un prétraitement par coagulation floculation suivis par un traitement électrochimique de 5 heures on obtient une DCO finale de 9,11 g de O₂/l, sachant que nos margines diluées 10 fois présentaient une DCO de l'ordre de 27,16 g O₂/l, c'est-à-dire un taux d'abattement de DCO de l'ordre de 66,45 % avec une quantité d'électricité consommée de l'ordre de 0,7 KWh/l. Sachant que la quantité d'électricité consommées pour 100 m³ et de l'ordre de 70.10³ KWh.

VI.2.6. Discussion :

À l'issue de ce travail relatif à la caractérisation et au traitement des margines prélevées d'une huilerie de la ville de Fès, nous pouvons retenir qu'il s'agit d'effluent à pH acide (6,7), représentant une teneur élevée en matières organiques, en matière en suspension et en polyphénols. Ces teneurs dépassent largement les teneurs des éléments chimiques des rejets des eaux usées domestiques ou urbaines.

L'analyse de la fraction minérale des margines a montré une dominance du chlorure de sodium, et ce, à cause de l'utilisation excessive du sel commercial, très riche en chlorure de sodium, pour la conservation des olives avant leur trituration.

L'application du couplage de deux procédés de traitement la coagulation floculation et l'électrolyse permet de réduire considérablement le taux d'abattement de la DCO des margines. En effet un abattement supérieur à 66,45% a été obtenu lors de nos expériences atteignant une valeur de DCO des margines de 9,11 g O₂/l. Il assure aussi une réduction de 92% pour la couleur de 80% pour chlorure, 64 %pour les poly phénols, et (93%) pour la turbidité.

L'utilisation d'un prétraitement par coagulation floculation permet d'économiser le temps de traitement (7heures de traitement) c'est-à-dire économiser l'énergie et le cout du traitement.

Tableau VI. 3 : Les conditions opératoires de traitement

Conditions expérimentales	Traitement électrochimique	Couplage de la coagulation floculation et le traitement électrochimique
Dilution	25 fois	10 fois
Volume des margine (l)	0,2	0,5
Intensité (A)	4,5	5
Tension (V)	15	14
Température(C)	30	30
Vitesse d'agitation (tr/min)	300	300
Temps de traitement (h)	12	5
Energie consommée (KWh/l)	4,05	0,7

Références bibliographiques

- [1] **KHOUI S., F. ALOUI, S. SAYADI, (2000).** Anaerobic digestion of olive mill waste water after Ca(OH)_2 pretreatment and reuse adapted, Proc.Internat. Conf. On waste water treatment and reuse adapted to Mediterranean area (WATRAMA), 85-89.
- [2] **DI GIOVACCHINO L., A. MASCOLO, L. SEGUETTI (1988).** Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive. Riv. Ital. Sostanze Grasse, 71-587.
- [3] NEEF D. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude de mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France, 2003.
- [4] Edeline L'épuration physico-chimique des eaux. Editions Cebedoc, Liège, 1996.
- [5] Pletcher D., F.C. Walsh. Industrial Electrochemistry, second édition, Chapman and Hall, London, 1990.
- [6] Visioli F., Romani A., Mulinacci N., Zarini S., Conte D., Vincieri F. *et al.* 1999. Antioxidants and other biological activities of olive mill waste waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 3397-3401.
- [7] De Marco E., Savarese M., Paduano A., Sacchi R. 2007. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil. *Food chemistry*, 104: 858-867.
- [8] FAO/IAEA . 2000. Quantification of tannins in tree foliage. A Laboratory Manual. Site web: <http://www.iaea.org/programmes/nafa/d3/index.html>.
- [9] Achak A., Ouazzni N., Yaacoubi A. et Mandi L., 2008. Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essai de leur traitement par coagulation floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Revue des Sciences de l'Eau*. 21 : 53-57.

[10] FEDERICO I.T.A., A. SALVATION, B. MARION (2004). Complexation of organic compound in the presence of Al^{3+} during micellar flocculation. *Wat. Res.*, 38, 1477-1483.

Chapitre VII :

Traitement des effluents de l'industrie textiles par voie électrochimique et par procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique

VI.1.Cas du noir de soufre

- a- Caractéristiques des colorants utilisés
- b- Suivis de traitement de l'effluent réel par voie électrochimique
- c- Suivis de traitement par voie électrochimique de l'effluent synthétique de Noir de soufre à une concentration de 0,5 g/l

VI..2.Cas du bleu de méthylène

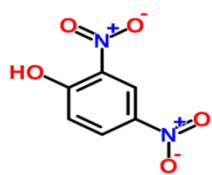
VII.1. Cas du noir de soufre

a. Caractéristiques des colorants utilisés :

➤ L'effluent réel de Noir de soufre

Le premier effluents étudié, c'est un effluent réel prélevé dans une unité traditionnelle de coloration textile (**SEBARIN**) à l'ancien médina de Fès et ceci juste après le procédé de teinture par noir de soufre, et un effluent synthétique de concentration **0.5 g/l** préparé à partir de Noir de soufre sous forme de poudre, les caractéristiques de ce colorant utilisé sont données dans le tableau VI.4 (indications commerciales inscrites sur de l'emballage de ce colorant, c'est un produit en poudre). Pour être sur que ce colorant emballé et le même utilise dans cette unité de coloration on a effectué une analyse du colorant en poudre à l'aide de la spectroscopie infrarouge au laboratoire à la cité d'innovation de l'université Sidi Mohammed Ben Abdellah de Fès.

Tableau VII. 1 : Caractéristiques du colorant chimique (Noir de soufre)

Nom commercial	Noir de soufre
Nom chimique	2,4-Dinitrophenol
Formule moléculaire	$C_6H_4N_2O_5$
Structure	
Masse molaire	184.10636 g/mol
Aspect	poudre noire à grain fin
Utilité	La teinture de textile
Solubilité dans l'eau	Soluble

L'analyse du noir de soufre poudre par spectroscopie infrarouge $\lambda_{\max}$ (nm)

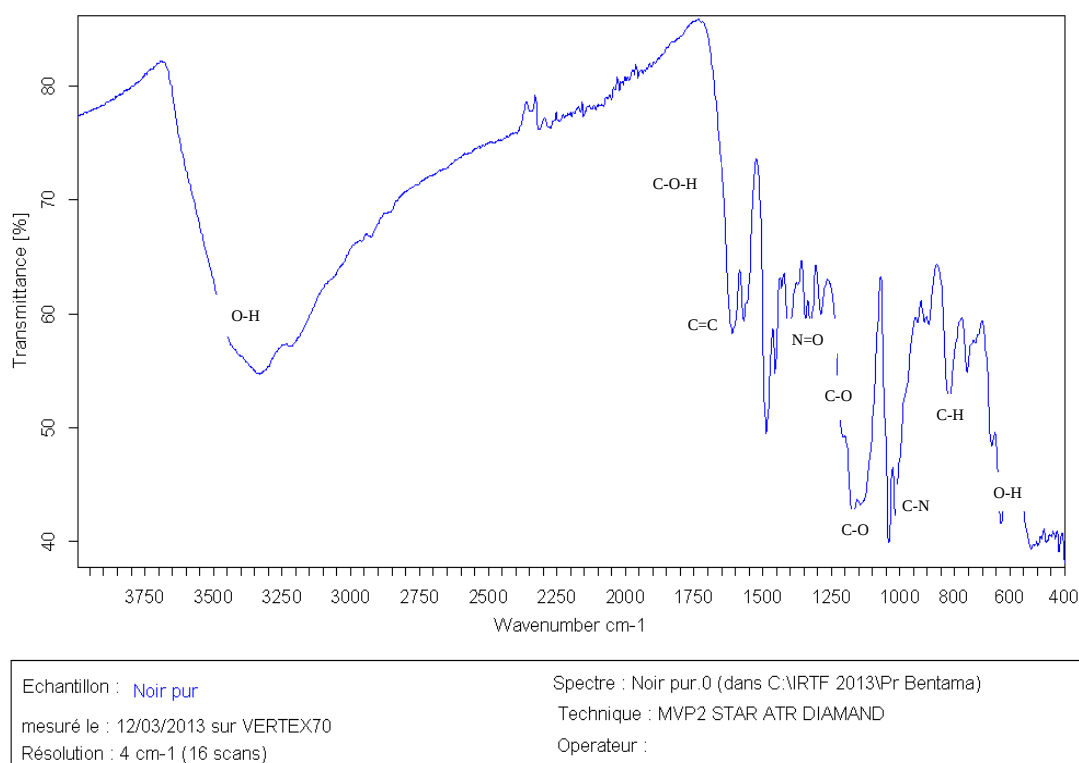


Figure VII.1: Le spectre Infrarouge de Noir de soufre

Le spectre IR permet de mettre en évidence certaines bandes de vibration caractéristiques des fonctions propres à la molécule du Noir de soufre.

Le tableau ci après indique l'attribution de quelques bandes de vibration :
(Les **vibrations de valence** sont notées $\bar{\nu}$ et celles de déformation δ)

L'analyse de ces résultats montre que l'effluent est basique et son pH est de 9,13. Une conductivité de l'ordre de 5,52mS/cm. La matière polluante exprimée en termes de demande chimique en oxygène (DCO) est de l'ordre de 6666,7 mg/l, la teneur en ions chlorures est de l'ordre de 8,14 mg/l. Enfin, la turbidité est de l'ordre de 91,8 NTU.

Tableau VII.2 : L'attribution de quelques bandes de vibration

Bandes d'absorption (cm⁻¹)	Liaison
Epaulement entre 3150cm ⁻¹ et 3450cm ⁻¹	δ O-H
Entre 1600 cm ⁻¹ et 1650 cm ⁻¹	δ C-OH
Deux bandes vers 1600 cm ⁻¹ et 1500 cm ⁻¹	νC=C aromatique
1450 cm ⁻¹	N=O
1320 cm ⁻¹	ν C-O
1170 cm ⁻¹	δ C-O
800 cm ⁻¹	δC-H aromatique trisubstitué
650 cm ⁻¹	νO-H

Tableau VII.3 : Caractéristiques physico chimiques du rejet liquide utilisé

Paramètres	Effluent réel brut	Effluent réel dilué 5 fois
pH	9,13	7,89
Conductivité (ms/cm)	5,52	3,92
Teneur en eau (%)	82	-
Matière sèche (mg/l)	103	-
λ_{max} (nm)	580	580
Absorbance	2,229	1,813
DCO (mg/l)	6666,7	-
Turbidité (NTU)	91,8	34 ,6
TH (meq/l)	25,2	-
TAC (meq/l)	10,1	-
Chlorure (mg/l)	8,14	-
O₂ dissout (mg/l)	8,9	9 ,38

La longueur d'onde maximale de l'effluent réel de noir de soufre est déterminée par le spectrophotomètre UV/visible (UV-1601pc Shimadzu), la figure VII.2 donne la longueur d'onde maximale pour différentes dilutions de l'effluent réel de noir de soufre.

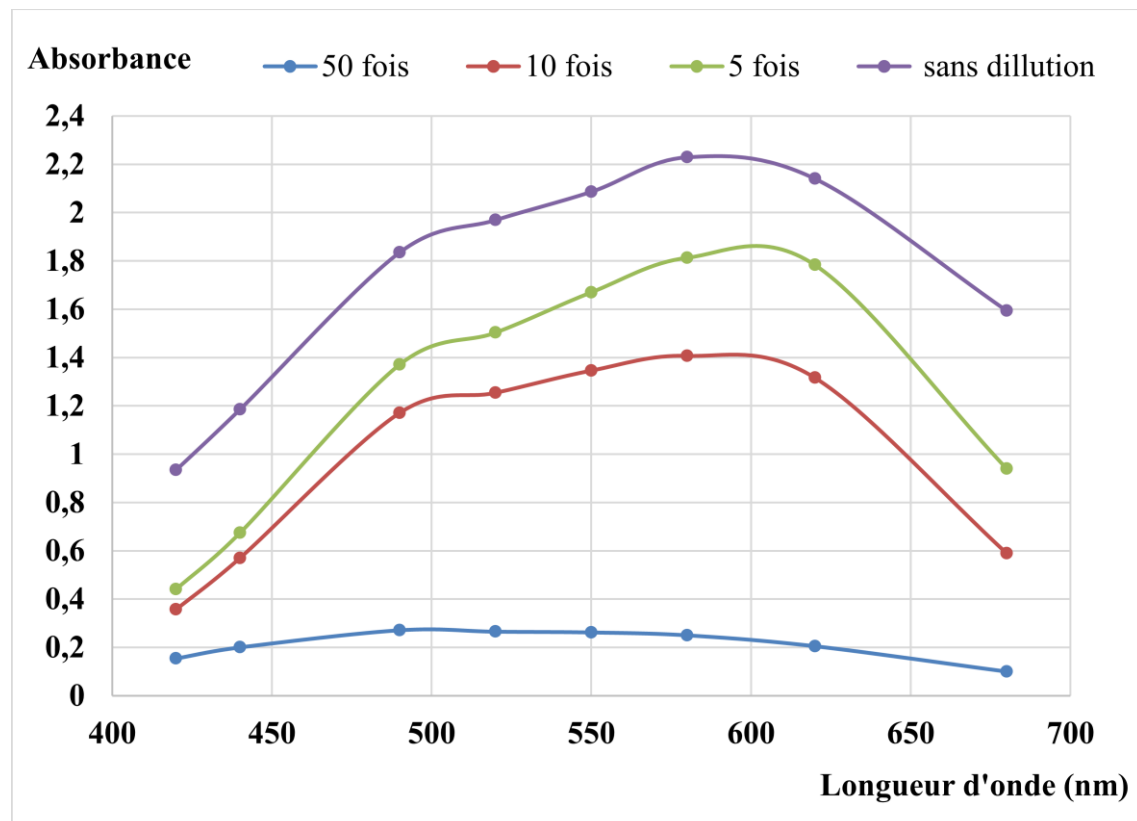


Figure VII.2 : Spectre d'absorption de l'effluent réel de Noir de soufre dilué 10 fois, 25 fois et 50 fois

➤ L'effluent synthétique de Noir de soufre

La solution employée pour notre étude a été préparée au laboratoire à partir du colorant de Noir de soufre non purifié à une concentration de 0,5 g/l.

L'analyse de ces résultats (Tableau VII.4) montre que le colorant préparé est basique avec un pH de 8,15; une conductivité de l'ordre de 3,69 mS /cm et une turbidité est de l'ordre de 68,4 NTU.

Tableau VII.4 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant préparé de Noir de soufre de concentration 0.5g/l

Paramètres	Colorant préparé
Longueur d'onde maximale (nm)	580
Coefficient d'extinction (l/mg.cm)	26,2
Absorbance (580 nm)	1,793
pH	8,15
Conductivité (mS/cm)	3,69
Turbidité (NTU)	68,4

La longueur d'onde maximale et le coefficient d'extinction du colorant noir de soufre sont déterminés à partir des figures VII.3 et VII.4.

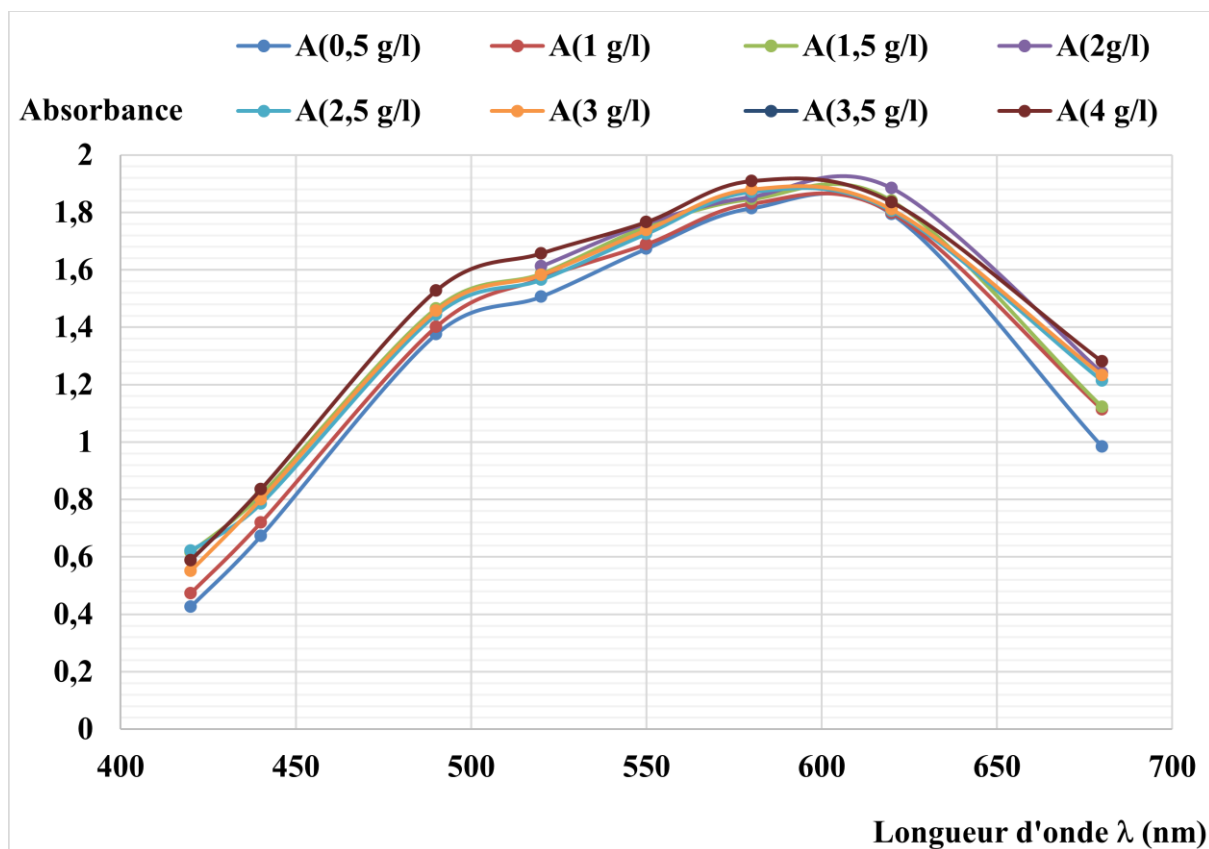


Figure VII.3 : Spectre d'absorption du colorant Noir de soufre dans le domaine visible

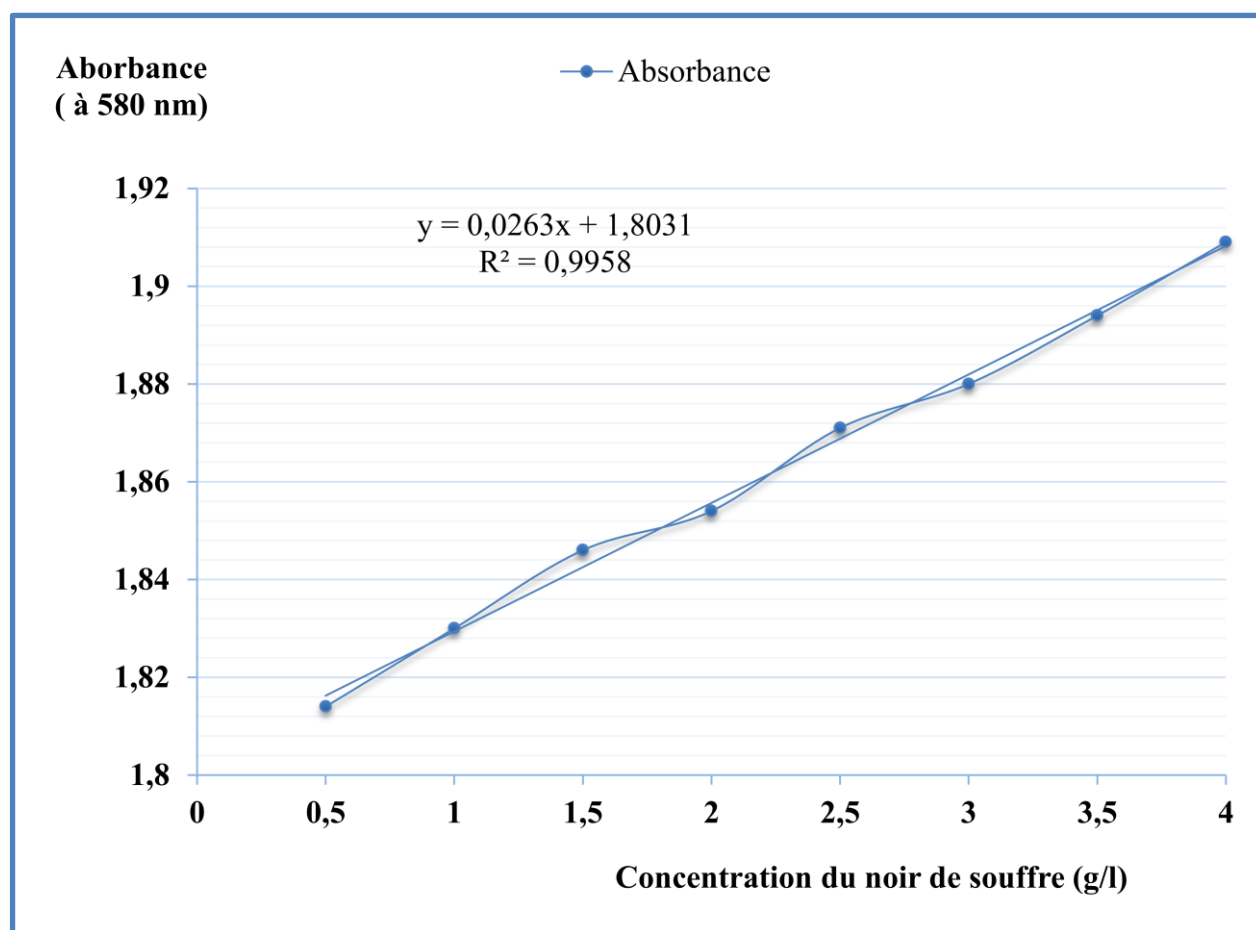


Figure VII.4 : Courbe d'étalonnage du colorant Noir de soufre au maximum d'absorption (660 nm)

b. Suivis du traitement de l'effluent réel par voie électrochimique

➤ Évolution du pH et de la conductivité en fonction de temps

La Figure VII.5 représente le suivi du pH et la conductivité pour un effluent réel de noir de soufre dilué 5 fois au cours du traitement ce qui montre qu'après 3 heures de traitement, le pH décroît progressivement pendant le traitement pour atteindre une valeur de l'ordre de 6,6 ; puis augmente légèrement pour atteindre la valeur initial (pH=7,89). D'autre part, il y a une augmentation de la conductivité après 3 heures de traitement pour atteindre une valeur de maximale de 5,5 mS/cm. A la fin du traitement elle prend une valeur inférieure à celle de l'état initial.

La diminution progressive du pH et l'augmentation de la conductivité au cours du traitement, sont expliquées par le fait qu'il y a production d'espèces actives pendant le traitement dans la solution aqueuse.

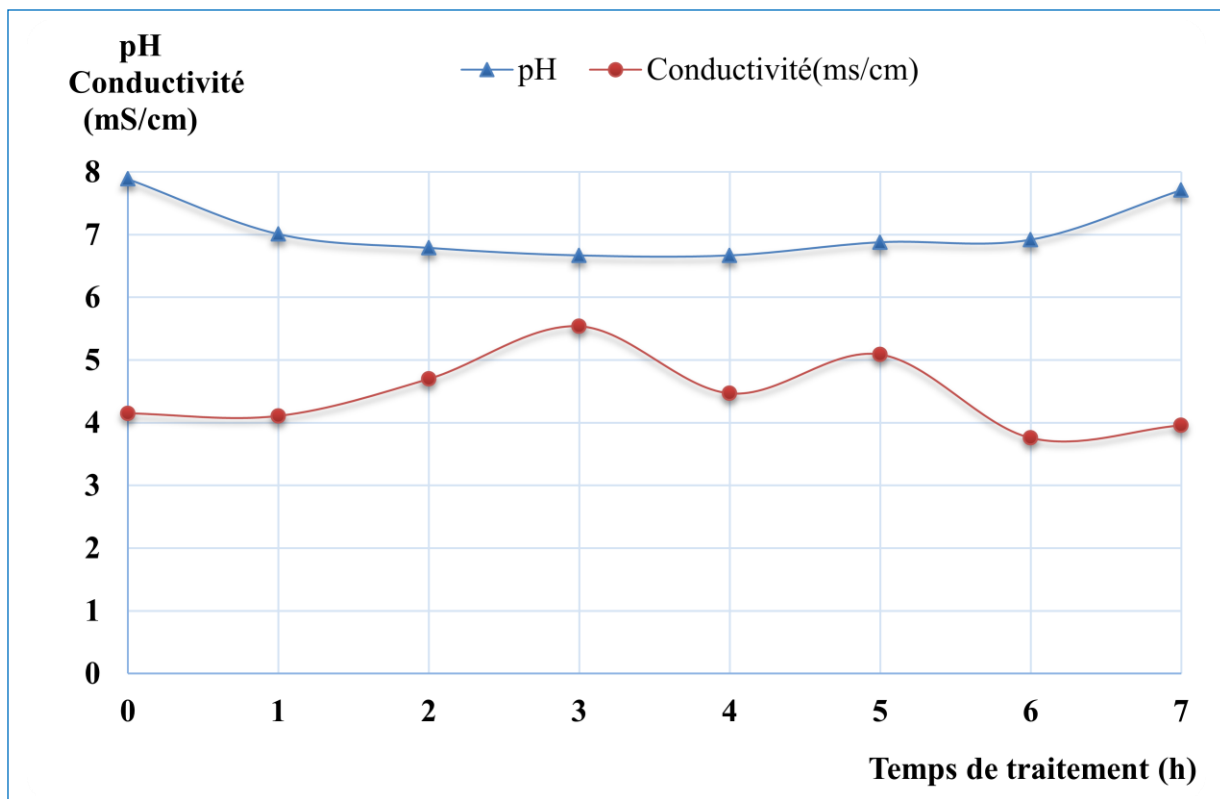


Figure VII.5 : Représentation de la variation des paramètres pH et conductivité en fonction du temps pendant le traitement de l'effluent de noir de soufre par voie

➤ Suivi de la variation de la coloration et de DCO au cours de traitement

L'évolution de la concentration résiduelle de DCO en fonction du temps est utile pour évaluer l'efficacité, et le coût énergétique nécessaire pour le traitement. Pour faire cette cinétique, nous avons traité un effluent de coloration de textile de volume 5l de dilution 5 fois, avec une intensité appliquée de 4 A correspondant à un potentiel de 14 V. L'évolution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) résiduelle au cours du temps montre un abattement de plus de 57,5 % de DCO après seulement 7 heures de traitement.

L'absorbance permet d'estimer la coloration des effluents de façon indirecte. Nous avons procédé au balayage des échantillons bruts afin de trouver la longueur d'onde la plus représentative de l'absorbance de l'effluent, Cette longueur d'onde correspondant à un maximum assez plat de l'absorbance est de 580 nm, La Figure V.35 montre l'évolution de l'absorbance de l'effluent au cours du traitement, nous constatons une diminution de l'absorbance au cours du traitement pour atteindre une valeur de 0,01 après 7 heures de traitement. C'est-à-dire une réduction du pourcentage de coloration atteint presque 99,36 %.

Cela montre une bonne élimination de la coloration et aussi de la DCO de l'effluents, d'où la faisabilité de notre méthode de traitement pour l'élimination des molécules non biodégradables ainsi que la décoloration totale de ce type de rejets.

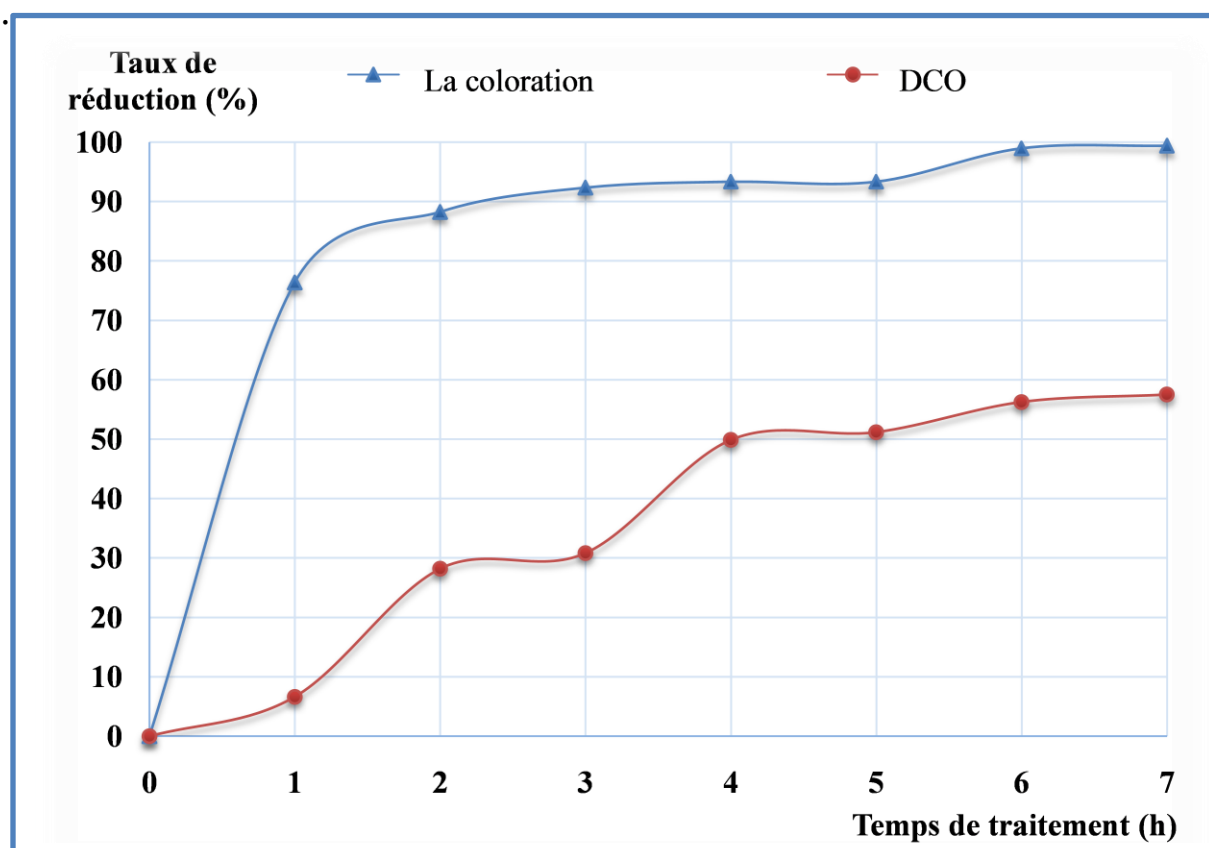


Figure VII.6 : Réduction de la DCO et de la coloration en fonction du temps de traitement de l'effluent du noir de soufre par voie électrochimique

La figure suivante présente la dégradation des colorants contenus dans le rejet utilisé dans l'industrie textile lors du traitement par le procédé électrochimique.



Figure VII.7 : Décoloration de l'échantillon au cours de traitement électrochimique

➤ **Etude des paramètres qui influent sur le traitement électrochimique**

- **Effet de dilution**

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la dilution du rejet du colorant lors du traitement électrochimique, nous avons réalisé des expériences en gardant tous les autres paramètres constants; tel que l'intensité de courant, et la température. Les essais de traitement ont été effectués sur l'effluent dilué 5 fois, 10 et 50 fois. Les résultats obtenus sont exprimés en taux de réduction de la coloration en fonction du temps de traitement (Figure VII.8) On obtient respectivement :

La réduction de l'absorbance après 7 h de traitement pour l'effluent diluée 5 fois atteint la valeur 99,39 %, et 98 % pour l'effluent diluée 10 fois après 4 heures de traitement, et 96,5 % après 2h pour la dilution 50 fois.

Des différences dans la cinétique de décoloration sont observées à la lecture de ce graphe. Il apparait que le traitement de la solution la plus concentrée nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre le taux maximal d'élimination.

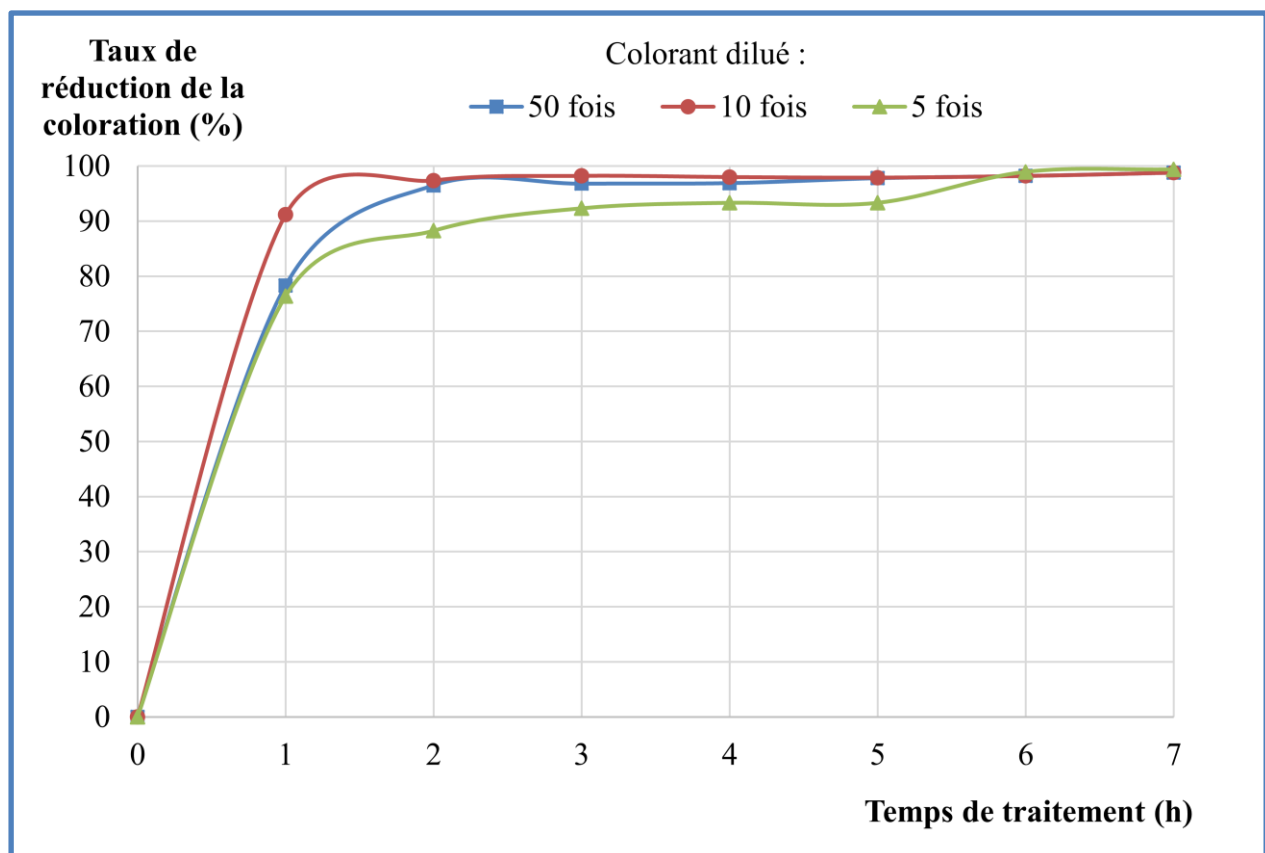


Figure VII.8 : Représentation du taux de décoloration en fonction du temps pendant le traitement de l'effluent réel du noir de soufre à différents dilutions

- **Effet de densité de courant**

La densité de courant est jugée comme paramètre essentiel en électrolyse et spécifiquement pour la cinétique d'abattement de la DCO et celle de la

décoloration, lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue.

L'effet de la densité de courant sur l'élimination de l'effluent a été évalué en répétant le même essai dans les mêmes conditions opératoires mais à différentes intensités, L'intensité appliquée varie entre 2 A et 4 A suivant les capacités du générateur utilisé. Il apparait que l'application des valeurs d'intensité de courant ascendantes améliore le taux d'élimination ainsi que la cinétique de décoloration.

Par exemple pour l'effluent dilué 10 fois, en 2 heures de traitement nous avons atteint 98% d'élimination sous une intensité de 4 A, et le même taux de réduction 98% d'élimination sous l'intensité de 2 A en un temps réactionnel de 6 heures (Figure VII.9)

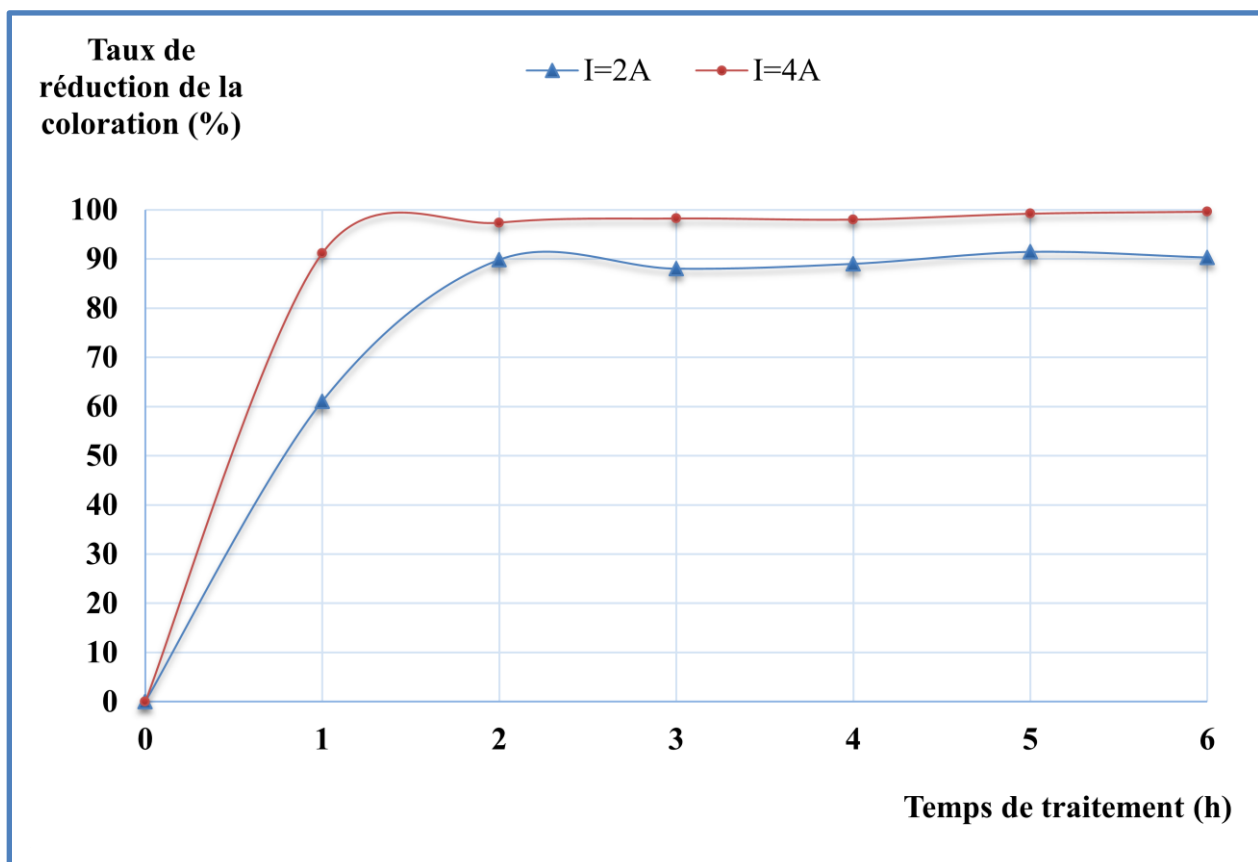


Figure VII.9: Représentation de la variation du taux de la décoloration en fonction du temps pendant le traitement de l'effluent réel du noir de soufre

c. Suivi du traitement par voie électrochimique de l'effluent synthétique de Noir de Soufre à une concentration de 0,5 g/l

➤ Évolution du pH et de la conductivité en fonction du temps

La figure VII.10 montre qu'après la moitié du temps de traitement, la conductivité augmente légèrement puis diminue à une valeur final de 2,9 mS/cm et le pH diminue progressivement puis augmente légèrement au cours du reste de temps de traitement.

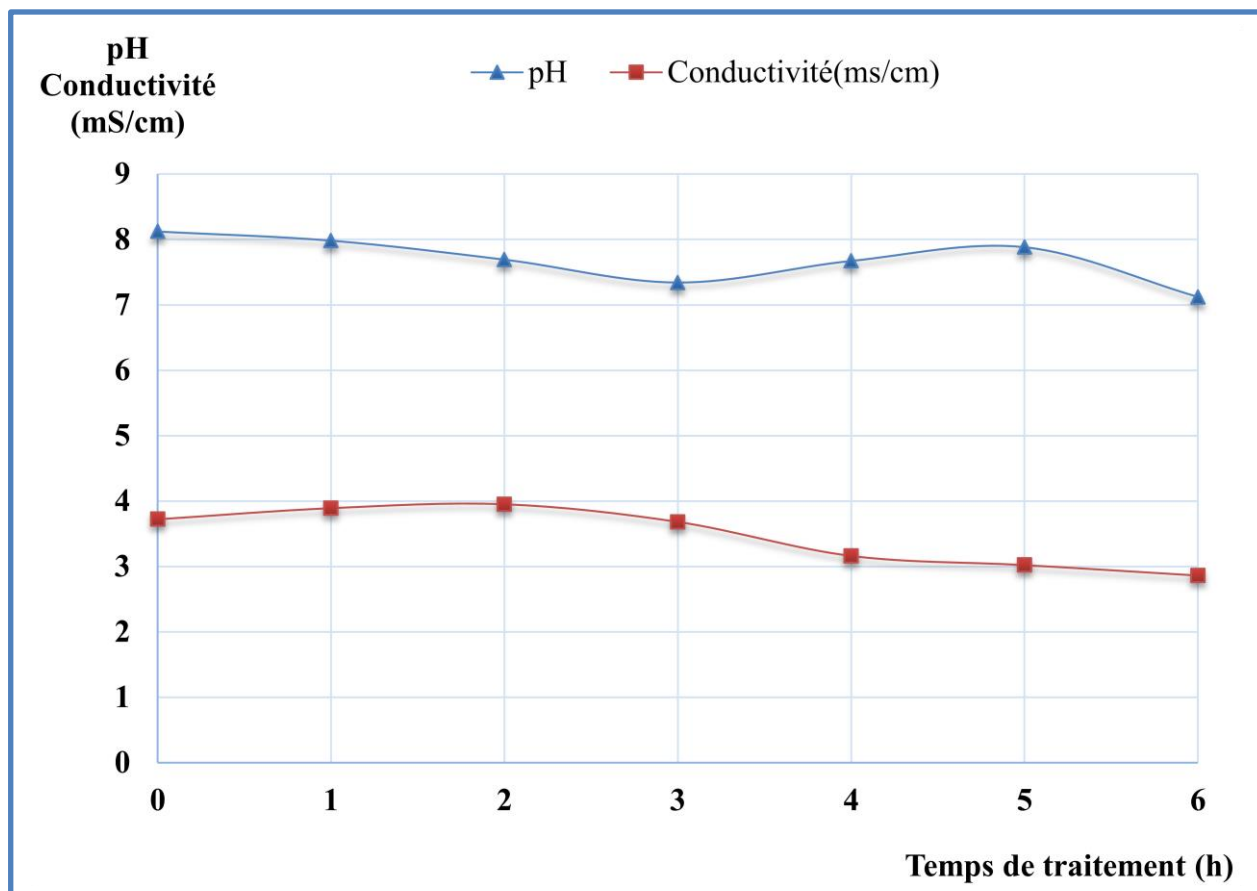


Figure VII.10: Evolution de la conductivité et du pH en fonction de temps de traitement

➤ Réduction de l'absorbance et de la concentration en fonction de temps

Le traitement par voie électrochimique du colorant synthétique de noir de soufre de concentration 0,5 g/l a donné une bonne décoloration de l'effluent

traité qui se traduit par la meilleure réduction de l'absorbance et de la concentration.

D'après la figure VII.11 nous déduisons qu'après 4 h de traitement l'absorbance atteint une valeur de 0,2 et 0,12 après 6 heures de traitement à partir d'une absorbance initial de 1,793.

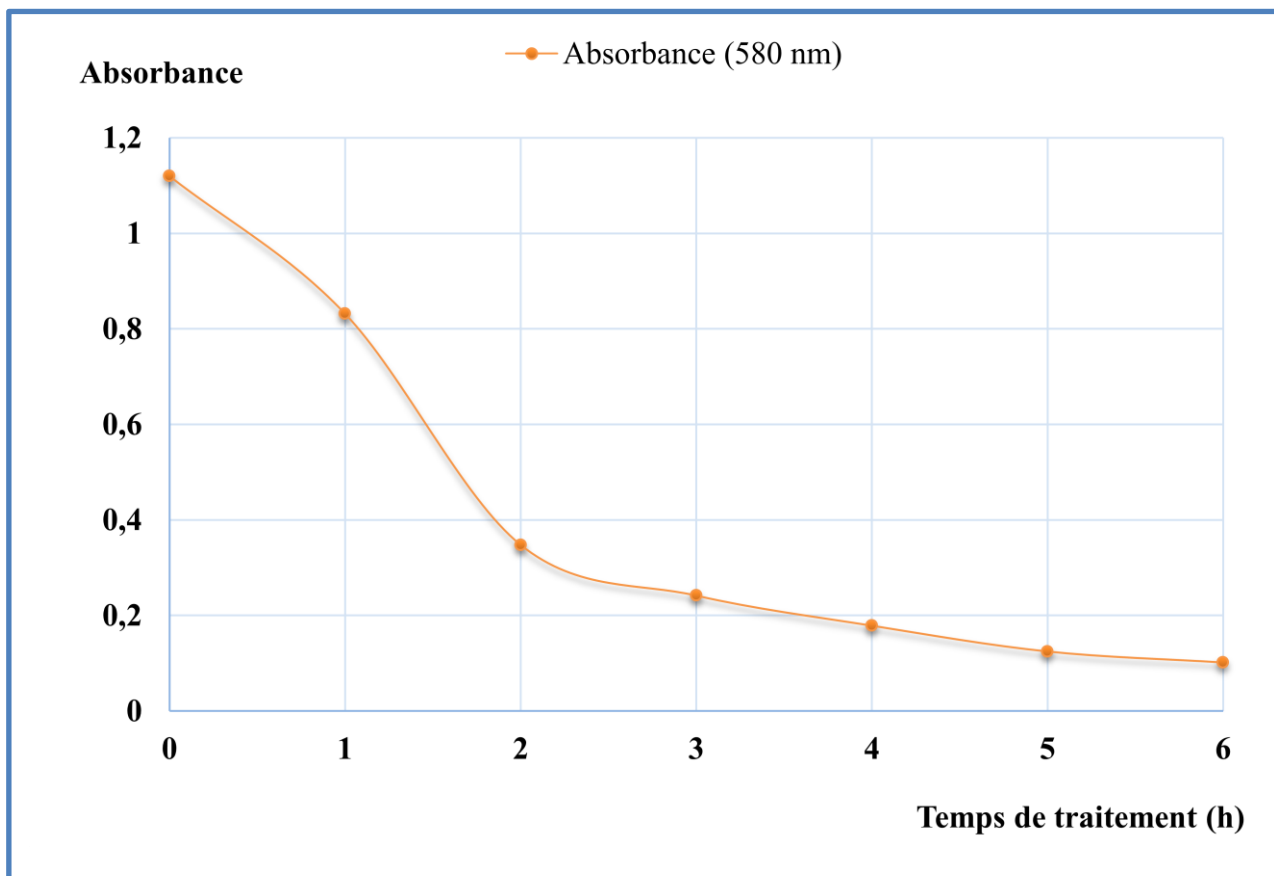


Figure VII.11 : Evolution de l'absorbance en fonction de temps de traitement

d. Discussion

La caractérisation des effluents provenant d'une unité de coloration de textile montre que ces rejets sont très colorés en noir et contiennent des teneurs très élevées en matières organiques difficilement biodégradables, en matières en suspensions et en sels. Le traitement de ces effluents est donc nécessaire avant de les rejeter au milieu récepteur (rivières, mer, etc.).

Dans cette étude, le traitement des ces effluents est réalisé par voie électrochimique. Il en ressort qu'il y a trois facteurs qui influencent la décoloration et le pourcentage d'élimination de la matière organique qui sont : le pourcentage de dilution, le temps d'électrolyse et le courant imposé.

L'électrolyse de ces type de rejets à l'aide dans un réacteur électrochimique est une technique de traitement compact et efficace pour la réduction de la couleur (99,36 %), de la demande chimique en oxygène (57,5%), les chlorures (75 %), et la turbidité (81%), pour un rejet dilué 5 fois , et un courant imposé 4 A, après un temps d'électrolyse de 7 heures, ce procèdes à une bonne efficacité (diminution de la DCO) et avec un coût électrique modéré seulement 0,42 KWh/l.

VII.2. Bleu de méthylène

a. Caractéristiques des colorants utilisés

Le bleu de méthylène (MB), est un dérivé de phénothiazine [1], c'est un colorant cationique [2], et existe sous forme de poudre vert foncé.

Le tableau VII.5 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau VI.I .5 Propriétés physico-chimiques du Bleu de méthylène

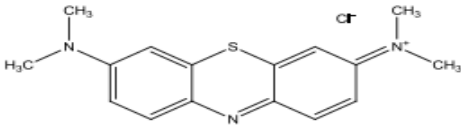
Propriétés		Réf.
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine,	-
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium	-
Famille	Colorant basique	-
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS	-
MM (mg/L)	319,85	-
$\lambda_{\max}$ (nm)	665	[3]
Structure		[4]

Tableau VII.6 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant préparé de Bleu de méthylène de concentration 0.5g/l.

Paramètres	Colorant préparé
Longueur d'onde maximale (nm)	660
Coefficient d'extinction (l/mg.cm)	22,66
Absorbance (660 nm)	1,856
pH	7,2
Conductivité (mS/cm)	3,23
Turbidité (NTU)	89

La solution employée pour notre étude a été préparée au laboratoire à partir du colorant Bleu de méthylène sous forme de poudre non purifié à une concentration de 0,5 g/l. Le tableau VII.6 montre que le colorant préparé est neutre avec un pH de 7,2 ; une conductivité de l'ordre de 3,23 mS /cm et une turbidité est de l'ordre de 89 NTU.

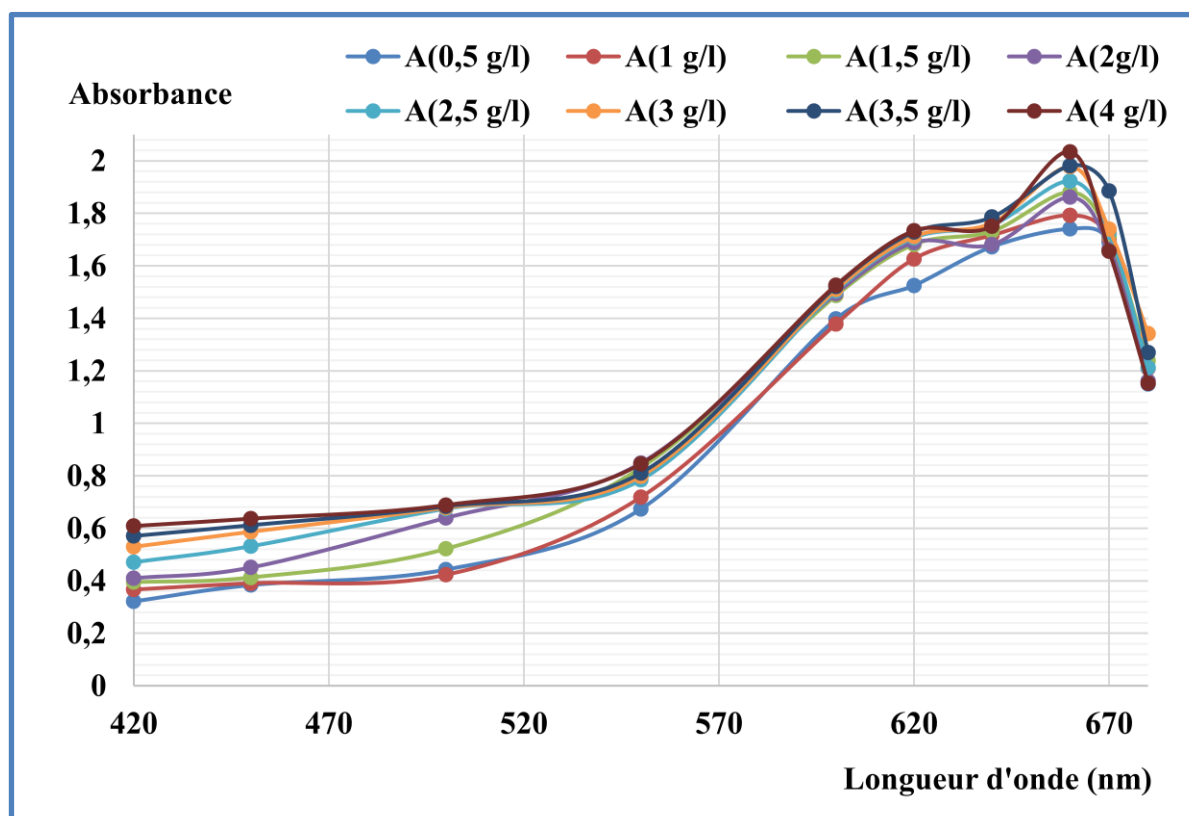


Figure VII.12 : Spectre d'absorption du colorant bleu de méthylène dans le domaine du visible

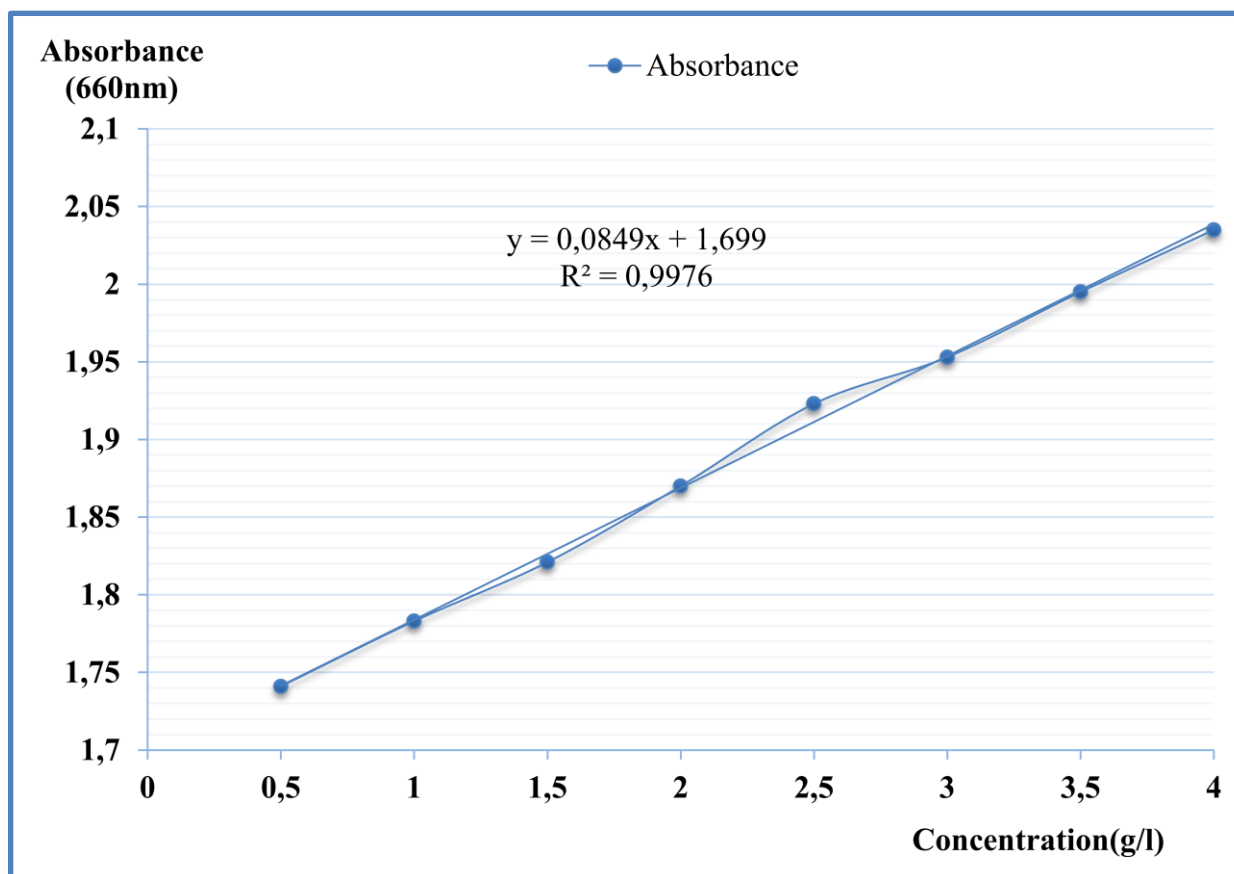


Figure VII.13 : Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de méthylène au maximum d'absorption (660 nm)

b. Le traitement du Bleu de Méthylène

➤ Essai de traitement du colorant par voie électrochimique

Lors du traitement du colorant bleu de méthylène par voie électrochimique, nous avons fixé la valeur de l'intensité à 4,5 A, la tension prend la valeur 15 V; la température 30°C, la vitesse d'agitation 200 tr/min, et la salinité à 0,5g/l.

La Figure VII.14 montre que le pH augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale de 7,48 après 2heures de traitement puis décroît pour atteindre une valeur minimale de 6,95 après 5 heures de traitement. D'autre part, il y a une stabilisation de la conductivité au cours du traitement. On observe ainsi un changement de la couleur du bleu foncé au bleu pâle.

La figure VII.14 représente les taux d'élimination de la coloration et de la turbidité, cette dernière montre que la couleur de l'échantillon traité a diminué de 98% après 5 heures de traitement, alors que la réduction de la turbidité dépasse 49 %, et se stabilise à ce taux après cette durée de traitement. La valeur maximale de ce pourcentage est enregistrée pour un temps d'électrolyse de 5 heures.

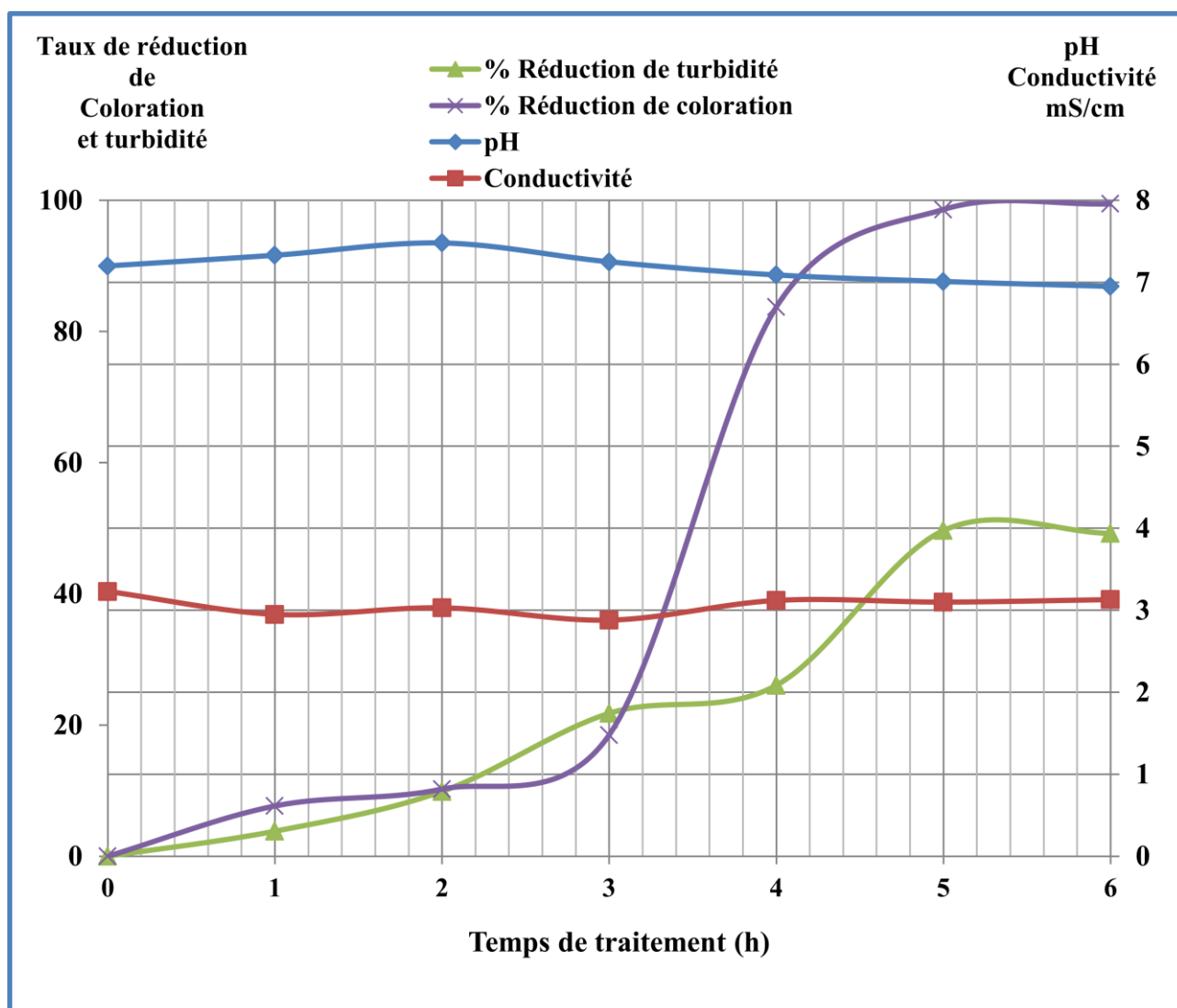


Figure VII.14 : Variation du pH, de la conductivité, taux de réduction de la turbidité, et de la coloration en fonction de temps de traitement

L'utilisation de l'électrolyse de ce colorant à l'aide dans réacteur électrochimique est un procédé de traitement compact et efficace pour la

réduction de la couleur (99%), et de la turbidité (49%) pour un colorant de concentration 0,5g/l à un temps d'électrolyse de 5 heures.

➤ **Traitement du colorant par un procédé couplant la coagulation floculation et la voie électrochimique**

• **Essai du prétraitement du colorant par coagulation-floculation**

Avant de commencer le prétraitement du colorant par coagulation floculation, nous avons déterminé la dose optimum du sulfate d'alumine pour atteindre une meilleure élimination de la matière en suspension.

Les résultats des essais de coagulation utilisant le sulfate d'aluminium sont illustrés par la Figure VII.15; d'après cette figure, on constate que l'addition progressive de sulfate d'aluminium à l'effluent a provoqué une baisse notable du pH de 7,2 à 5,4; et une augmentation de conductivité de 3,23 à 4,32 mS/cm .

La Figure VII.15 montre deux phases de variation: une phase d'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante suivie d'une phase de diminution de ce taux. L'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante dans le domaine du pH obtenu (7,2-6,15), et la diminution de ce taux dans l'intervalle de pH entre (6,15 et 5,39).

La dose de 1,5 g/l de sulfate d'aluminium permet une élimination de la coloration (18 %), et de turbidité (83 %).

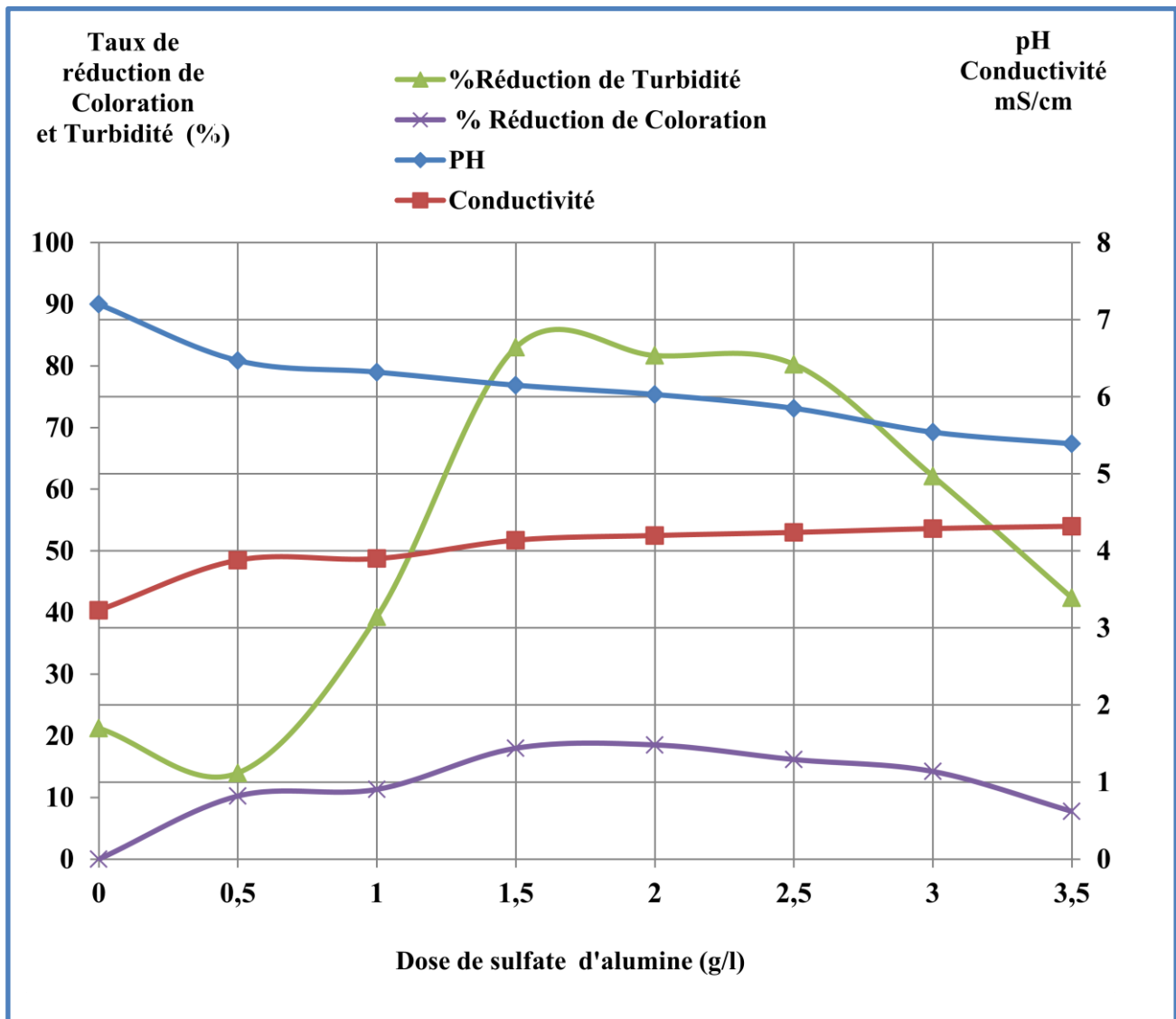


Figure VII.15 : Evolution du taux de réduction du pH, conductivité, de la turbidité et de la coloration en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium employé sans ajustement de pH.

- **Essai de traitement du colorant par voie électrochimique**

Après le prétraitement du colorant par coagulation floculation avec la dose optimum de sulfate d'alumine (1,5g/l), nous avons procédé au traitement électrochimique tout en gardant sans correction des valeurs de pH et de la conductivité.

Les conditions de traitement sont les suivantes: la valeur de l'intensité est 4,5 A, la tension 14V; la température 30°C, la vitesse d'agitation 200 tr/min, et la salinité à 0,5g/l.

La Figure VII.16 montre que le pH décroît progressivement au cours du traitement pour atteindre une valeur de l'ordre de 3,41 après 3 heures de traitement. D'autre part, il y a une augmentation de la conductivité après 3 heures de traitement pour atteindre la valeur maximale de 5,45 mS/cm, Nous constatons une disparition progressive de la couleur.

La Figure VII.16, représente les pourcentages d'élimination de la coloration et de turbidité, cette dernière montre que la couleur de l'échantillon traité a diminuée de 98 % après 3 heures de traitement électrochimique.

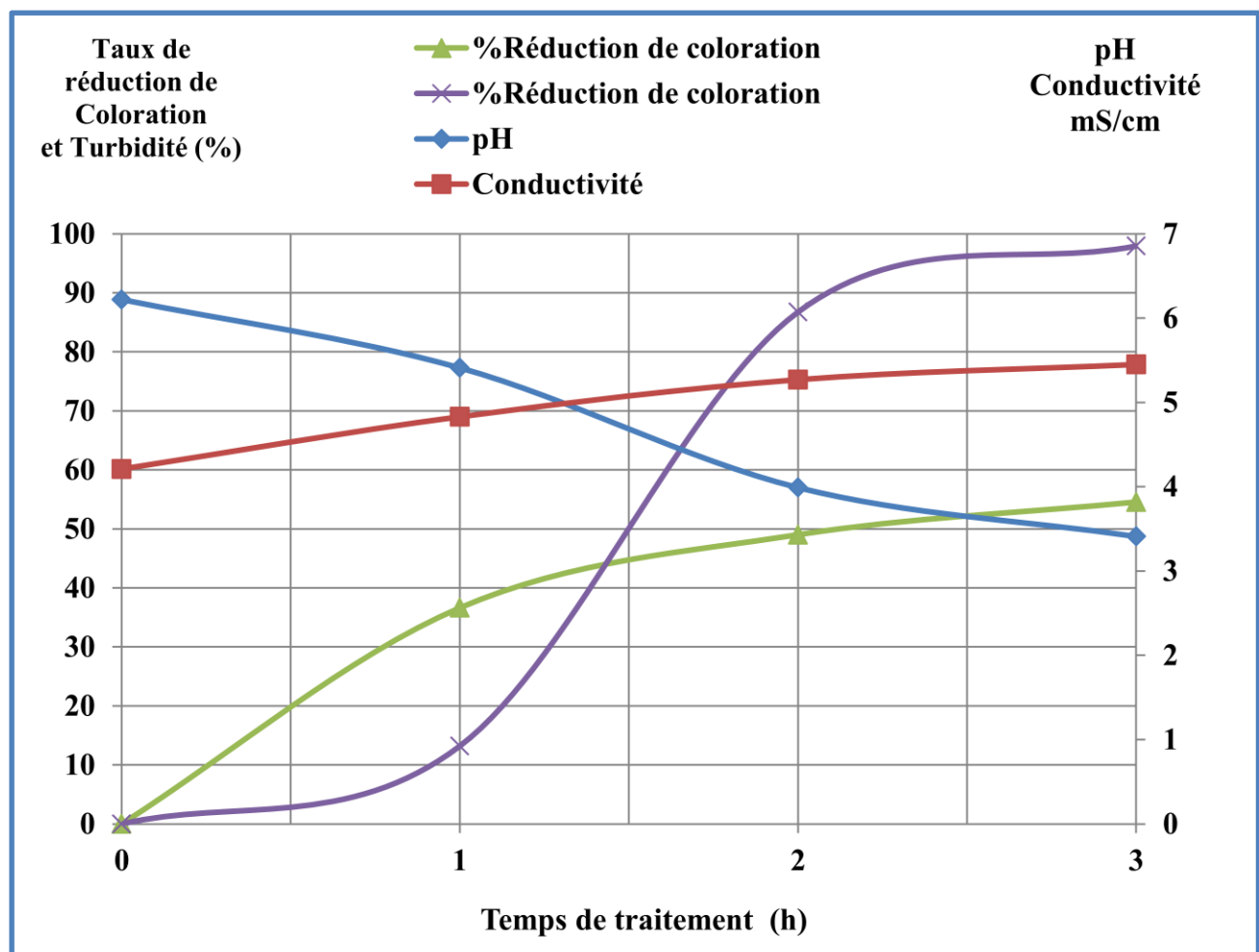


Figure VII.16 : Evolution du taux de réduction de la turbidité, de la coloration, du pH et de la conductivité en fonction de temps de traitement

L'utilisation de l'électrolyse du colorant comme procédé d'affinage à l'aide d'un réacteur électrochimique est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de la couleur (98,3%), et de la turbidité (89,7 %) pour un colorant de bleu de méthylène 0,5 g/l prétraités par coagulation floculation et un temps d'électrolyse de 3heures.

c. Discussion

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination du bleu de méthylène, qui est un colorant synthétique présent dans les effluents d'industrie du textile par voie électrochimique et par le couplage de ce dernier avec la coagulation floculation.

Les expériences effectuées montrent que l'électrolyse de ce colorant à l'aide d'un réacteur électrochimique est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de la couleur (99 %), et (42,9 %) de turbidité pour un colorant préparé de concentration 0,5 g /l après un temps d'électrolyse de 5 heures, avec un coût électrique de 0,0675 KWh/l. L'utilisation d'un pré traitement par coagulation floculation suivi par électrolyse comme procédé de raffinage permet d'atteindre une réduction de la coloration de l'ordre de 98,3 %, et 89,7% pour la turbidité, avec un coût électrique modéré seulement 0,0392KWh/l. Le prétraitement par coagulation floculation permet d'économiser 0,028 KWh/l.

Références bibliographiques

- [1] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.
- [2] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224.
- [3]- K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57–71.
- [4]- T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670.

Conclusion générale

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le procédé d'oxydation anodique est efficace pour le traitement des effluents liquides chargés en, colorants, matières organiques et poly phénols. Cette dégradation est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques vu leur pouvoir oxydant très élevée et leur grande réactivité.

L'étude du traitement des margines par le procédés d'oxydation anodique montre que le traitement est largement influencé par les paramètres expérimentaux. Une élévation de l'intensité de courant engendre une augmentation de la vitesse de dégradation, alors qu'une augmentation de la concentration en NaCl, diminue le temps d'électrolyse. Ainsi le taux de réduction de DCO, des polyphénols, et de l'absorbance augmentent avec la diminution de dilution de l'effluent à traiter. La température joue aussi un rôle important sur la vitesse de dégradation des margines. Et l'utilisation d'un prétraitement par coagulation floculation permet d'économiser le temps de traitement (7 heures de traitement au lieu de 12 heures) c'est-à-dire économiser l'énergie.

Les résultats de l'étude de la dégradation des deux colorants (Noir de soufre et Bleu de méthylène) ont montré que l'absorbance diminue exponentiellement au cours du traitement par le procédé d'oxydation anodique, ce qui montre l'efficacité de cette technique pour traiter les effluents chargés en matières organiques et entre autre, les colorants de l'industrie textile.

Dans le cas du traitement du colorant du bleu de méthylène, l'application du couplage de deux procédés de traitement à savoir la coagulation floculation et l'électrolyse permet de réduire considérablement le taux d'abattement de l'absorbance.

Toutefois, Le traitement des margines et des effluents de l'industrie de textile dans un réacteur électrochimique avec des électrodes de platine a permis d'obtenir un traitement efficace. Et ce procédé peut être ainsi appliqué à l'échelle industrielle soit pour ce type d'effluents ou aussi pour d'autres effluents industriels telle que les tanneries.

Les rejets liquides ainsi obtenus peuvent être directement déversés dans les cours d'eaux ou mélangés aux eaux urbaines pour être traités dans des stations d'épuration sans risquer de perturber le fonctionnement de ces dernières.