

Nancy-Université

The logo for INPL (Institut National de la Bibliothèque et de l'Édition) is positioned below the university name. It features a red stylized graphic element resembling a bracket or a stylized 'N' that underlines the 'Nancy' part of the name and extends to the right, framing the letters 'INPL' which are in a black, sans-serif font.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL : scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 - L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

N°
d'ordre :
221



UNIVERSITÉ CADI AYYAD
FACULTÉ DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

Nancy-Université
INPL

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE - CNRS
ENSIC - NANCY – FRANCE

THÈSE (en cotutelle)

présentée à la Faculté pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National
Polytechnique de Lorraine**

Discipline : Génie des procédés et des produits

Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico- Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile

par :

Farida HARRLEKAS

Soutenue le : 09 Février 2008

Devant la commission d'examen :

Président :

Prof. Naaila OUZZANI (Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech)

Examineurs :

EI-Khadir LAKHAL (Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech)

Marie-Noëlle PONS (Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy)

Abdelrani YAACOUBI (Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech)

Nicolas ROCHE (Université d'Aix-Marseille, Marseille)

Christophe DAGOT (Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de Limoges)

Ahmed BENHAMMOU (Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech)

Farida HARRLEKAS

Couplage des procédés membranaires aux
techniques physico-chimiques ou biologiques
pour le traitement des rejets liquides de
l'industrie de textile

2008 (P)

RESUME

Le traitement des rejets textiles se fait habituellement via une filière physico-chimique couplée à un traitement biologique. La qualité de l'effluent obtenu obéit difficilement aux normes de recyclage ou de rejet dans le milieu naturel. Dans cet objectif, différentes combinaisons sont proposées: la coagulation floculation (CF) et/ou l'adsorption sur charbon actif (CAP) en poudre couplée aux techniques membranaires (microfiltration (MF) ou ultrafiltration (UF)), la photocatalyse couplée à un traitement aérobie biologique (système membranaire (BRM) ou réacteur discontinu séquentiel (RDS)) ou au traitement anaérobie par voie biologique ou chimique. Une comparaison générale a été réalisée pour optimiser le traitement adéquat. La combinaison CF-CAP-UF est un traitement efficace pour la réduction de la DCO, de la couleur et de la turbidité. La dégradation de deux colorants textiles (azoïque et phthalocyanine) a été étudiée par photocatalyse simple ou combinée à un BRM. Le traitement photocatalytique a été réalisé en présence de dioxyde de titane fixé sur un support en fibres de cellulose dans un réacteur à film tombant en présence d'irradiation UV. Pour les deux types de réacteurs biologiques, bien que la biomasse ait été influencée par la variation de la concentration en colorant et par le mode de fonctionnement continu pour le BRM, elle a pu résister. Après le pré-traitement nous avons obtenu une complète décoloration mais les sous produits photocatalytiques demeurent toxiques et peuvent empêcher l'abattement de la DCO. Dans une dernière partie, nous avons testé le couplage de la photocatalyse à un traitement chimique par hydrogénation catalytique ou biologique par boues granulaires. Cette dernière possibilité s'avère être efficace puisque des taux de décoloration supérieurs à 90% ont été atteints pour différents types de colorants et qu'aucune toxicité des produits obtenus lors du pré-traitement photocatalytique n'a été détectée.

Mots clefs : Rejets textiles, colorant azoïque, phthalocyanine, techniques membranaires, photocatalyse, bioréacteur membranaire, réacteur discontinu séquentiel, hydrogénation catalytique.

ABSTRACT

The treatment of textile wastewater is usually done by a set of physicochemical processes coupled with a biological treatment. The effluent quality abides with difficulty the norms for reuse or discharge in environment. Various treatment combinations have been tested such as coagulation-flocculation (CF) and adsorption on activated carbon (PAC) coupled with membrane technologies (microfiltration (MF) or ultrafiltration (UF)), photocatalysis coupled with a biological treatment (membrane bioreactor (MBR) or a sequential batch reactor (SBR) or a biological and chemical anaerobic treatment. A general comparison was made to optimise the appropriate treatment. The combination CF-PAC-UF is the most effective of non-biological systems in terms of COD, absorbance and turbidity removal. The degradation of an azoic and a phthalocyanine textile dyes by simple photocatalysis or combined to a membrane bioreactor has been investigated. Photocatalysis was achieved in a falling film reactor containing titanium dioxide fixed on cellulose fibres under UV irradiation. For both biological systems, although biomass was influenced by the variation of dyes concentration and the continuous operating mode for the MBR, it could resist to the applied conditions. However, even after pre-treatment where full decolouration was achieved, photocatalytic by-products were toxic and could inhibit COD removal. Chemical and biological anaerobic treatment have been applied to textile dyes and combined with a photocatalytic process. Photocatalysis was able to remove more than 90% color from crude as well as autoxidized reduced dye solutions. The photocatalytic end-products were not toxic toward methanogenic bacteria.

Keywords: Textile wastewater, azo dyes, phthalocyanine, membrane process, photocatalysis, membrane bioreactor, sequential batch reactor, chemical anaerobic treatment.

A mes parents pour leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragement. Eux qui ont supporté mon stress et mes coups de colère tout au long de ce périple.

AVANT PROPOS

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Automatique et Etude des procédés de transfert (LAEPT) à la Faculté des sciences semlalia (FSSM) de Marrakech en collaboration avec le Laboratoire des sciences de génie chimique (LSGC) à l'école nationale des sciences l'industrie chimique (ENSIC) de Nancy et l'usine TENMAR de teinture de textile à Marrakech.

Je tiens à remercier Monsieur Ahmed BENHAMMOU ancien directeur du LAEPT de m'avoir accueilli pour réaliser ce travail, pour le soin qu'il a apporté à la direction de ce travail et pour la confiance qu'il a su me témoigner.

Je remercie Monsieur Michel SARDIN directeur du LSCG de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Mes remerciements respectueux s'adressent à Monsieur A. KABBAJ, président directeur général de l'usine TENMAR, de m'avoir accordé un stage et réaliser l'ensemble de mes expériences au sein de son organisme industriel.

Un grand Merci à mon directeur de thèse au LSGC Mademoiselle Marie-Noëlle PONS, Docteur à l'INPL, pour les conseils et l'aide qu'elle m'a apporté au cours de cette thèse sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'elle soit assurée ici de mon entière gratitude pour tout ce qu'elle a fait pour moi au cours de ces quatre années. Merci également d'avoir mis à ma disposition les outils et appareils nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier vivement Monsieur Abdelrani YAACOUBI, professeur et membre du Laboratoire de chimie organique et appliquée à la faculté des Sciences Semlalia, pour sa permanente disponibilité, son encouragement, la pertinence de ces conseils et avis sur les travaux que j'ai pu mener. Qu'il veuille accepter toute ma reconnaissance.

J'adresse ma sincère gratitude à Monsieur ElKhadir LAKHAL, nouveau directeur du LAEPT, pour son intérêt, ces encouragements, ces fructueuses discussions et ces conseils qui m'ont été de grande aide.

Je remercie également Monsieur Nicolas ROCHE, professeur à l'IUT de Marseille de m'avoir accueillir au sein du laboratoire des procédés propres en environnement (LPPE) à l'Europole d'Arbois à Aix en Provence et qui m'a fait l'honneur d'accepter être rapporteur de ce mémoire.

Je remercie Madame Naaila OUZZANI, professeur à la faculté des sciences semlalia et Monsieur Christophe DAGOT, professeur à l'ENSIL de Limoges d'avoir pris le temps de juger et rapporter ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier Madame Madalena Alves, professeur à l'institut de biotechnologie et la technologie biologique (IBB) à l'université de Minho à Braga (Portugal) de m'avoir accordé un séjour au sein du laboratoire de la biotechnologie environnementale (LBA) pour réaliser une partie de mon travail. Ainsi je remercie Monsieur Orfan ZAHRAA, maître de conférence à l'ENSIC pour ses remarques et conseils précieux soit au cours de mon séjour à Nancy ou bien à Braga.

Je voudrais également remercier tous les permanents et doctorants du LSGC-ENSIC surtout les membres du groupe GP2E (Maria, Denis, Ali, Mehdi, Jean-François, Brahim) et tous ceux que j'oublie, pour leur bonne humeur et leurs blagues pendant les pauses déjeuner. Merci à tous pour les différents coups de main qu'ils m'ont apporté pour mener à bien ce travail.

Un grand merci aux membres du LBA à l'université de Minho à Braga et bien précisément Frank Van der Zee et Ana Paulo et aux membres du LPPE à l'Europole d'Arbois et principalement Adrian Barrios-martinez pour toute l'aide qu'ils m'ont porté pour mes expériences.

Je souhaite remercier tous les membres du LAEPT (professeurs et doctorants) pour l'esprit de coopération dont ils ont toujours fait preuve, merci essentiellement à Meriam Addou et Bouchra Lamrini pour leur amitié, leur bonne humeur et leurs compétences. Un immense merci à Mademoiselle Ouadiaa Barrou pour m'avoir supporté durant toutes ces années. Je n'oublierai jamais les bons moments à Munich, Braga et Paris.

Et enfin un grand merci à Salaheddine Ait ghalline de m'avoir soutenu et encouragé pour finir ce travail et d'avoir été là quand j'avais besoin de conseils.

Tables des matières

Nomenclature

Introduction générale

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE 1 : POLLUTION ET COLORANTS TEXTILES

I.1	Généralités sur la pollution.....	5
I.1.1	Définitions	5
I.1.2	Classification.....	6
I.1.1.2.1	Type de polluant	6
	<i>Pollution physique</i>	6
	<i>Pollution chimique</i>	6
	<i>Pollution biologique</i>	6
I.1.1.2.2	Origine de la pollution.....	6
	<i>Pollution domestique</i>	6
	<i>Pollution urbaine</i>	6
	<i>Pollution agricole</i>	7
	<i>Pollution industrielle</i>	7
I.2	Les colorants de textile.....	8
I.2.1	Généralités.....	8
I.2.2	Classification.....	9
I.2.2.1	Classification chimique.....	10
I.2.2.2	Classification tinctoriale.....	11
I.2.3	Les colorants azoïques	12
I.2.4	Les phtalocyanines	14
I.2.5	Les anthraquinones.....	14
I.3	Nécessité de traiter les effluents textiles	14
I.3.1	Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?	14
I.3.2	Actions curatives : traitements des colorants	16

PARTIE 2 : LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE TEXTILE

I.4	Les procédés physiques	18
I.4.1	Les techniques membranaires	18
I.4.1.1	Description du principe de fonctionnement	18
I.4.1.2	Classification des membranes	19
	<i>Type de structure</i>	19
	<i>Matériel de fabrication</i>	19
	<i>Diamètres des particules retenues</i>	20

a-	Microfiltration	20
b-	Ultrafiltration.....	20
c-	Nanofiltration	22
d-	Osmose inverse	24
	<i>Les modules.....</i>	25
a-	Les modules spiralés.....	25
b-	Les modules tubulaires.....	25
c-	Les modules à fibres creuses	26
I.4.1.3	Les modes de filtration	26
	<i>Écoulement frontal.....</i>	26
	<i>Écoulement tangentiel</i>	27
I.4.1.4	Caractéristiques des membranes	28
	<i>Sélectivité d'une membrane.....</i>	28
	<i>Perméabilité d'une membrane.....</i>	28
	<i>Résistance d'une membrane.....</i>	29
I.4.1.5	Colmatage des membranes	30
	<i>Facteurs généraux</i>	30
	<i>Les formes du colmatage</i>	30
	<i>Les stratégies de lutte contre le colmatage</i>	31
I.4.2	L'adsorption Sur Charbon Actif	32
I.4.2.1	Définition	32
I.4.2.2	Propriétés.....	33
I.4.2.3	Le mécanisme d'adsorption	34
I.4.2.4	Applications	35
I.5	Les procédés physico-chimiques	36
I.5.1	La Coagulation-floculation	36
I.5.1.1	Principe	36
I.5.1.2	Optimisation de la Coagulation	36
I.5.1.3	Coagulants usuels	36
I.5.1.4	Floculants usuels	37
I.5.1.5	Applications	37
I.6	Les procédés chimiques	38
I.6.1	La Photocatalyse	38
I.6.1.1	Principe	38
I.6.1.2	Facteurs influençant la photocatalyse	39
	<i>Influence du pH</i>	39
	<i>Influence d'accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂...)</i>	41
	<i>Influence de la concentration initiale en polluant</i>	41
	<i>Influence du Type d'irradiation</i>	41
	<i>Influence d'ions en solution</i>	42
	<i>Catalyseur supporté</i>	42
	<i>Effet de la température</i>	42
I.6.2	Autres techniques de traitement chimiques	43

I.7	Les procédés biologiques	44
I.7.1	Le traitement aérobique	44
I.7.1.1	Le réacteur discontinu séquentiel	44
	a- Principe	44
	b- Applications	45
I.7.1.2	Le Bioréacteur Membranaire (BRM)	46
	a- Principe	46
	b- Les configurations du BRM	46
	c- Avantages et domaines d'application	48
I.7.2	Le traitement anaérobique	49
I.8	Conclusion	50

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1	Présentation des sites de prélèvements et des appareils pilotes	52
II.1.1	Société TENMAR de teinture de textile	52
II.1.1.1	Activités principales de l'unité industrielle	52
II.1.1.2	Procédé de fabrication	52
II.1.1.3	Procédé d'ennoblissement	53
II.1.2	Description des pilotes	55
II.1.2.1	Le charbon actif en poudre (CAP)	55
II.1.2.2	La coagulation floculation	55
II.1.2.3	Le réacteur membranaire	56
II.1.2.4	Les réacteurs photocatalytiques	57
	a- <i>Montage expérimental</i>	57
	b- <i>Le catalyseur TiO₂</i>	57
II.1.2.5	Le Traitement en aérobiose	58
	a- <i>Le Réacteur discontinu séquentiel (RDS)</i>	58
	b- <i>Le bioréacteur membranaire (BRM)</i>	58
II.1.2.6	Le traitement en anaérobiose	59
II.1.3	Les colorants	59
II.1.4	Les Substrats	60
	<i>Substrat d'alimentation du BRM</i>	60
	<i>Substrat d'alimentation du RDS</i>	60
II.2	Les méthodes analytiques	60
II.2.1	Les matières sèches : MS	60
II.2.2	Les matières en suspension : MES	60
II.2.3	pH	61
II.2.4	Le carbone organique total	61
II.2.5	La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	61
II.2.6	Turbidité	62
II.2.7	L'ammonium	63

II.2.8	Les nitrates	63
II.2.9	Spectrophotomètre de fluorescence	64
II.2.10	La DCO	64
II.2.11	La chromatographie gazeuse	65
II.3	L'acquisition des images	65
II.3.1	Les échantillons	65
II.3.2	Système d'acquisition en microscopie optique	66
II.3.3	Logiciel de traitement d'images	66
II.4	Méthode des plans d'expérience (MRE)	66
II.4.1	Objectifs	66
II.4.2	Stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation	67
II.4.3	Terminologie	67
II.4.4	Modèle mathématiques	68
II.4.5	Qualité d'une matrice d'expériences	69
II.4.6	Interprétation des résultats	69
II.5	Déroulement des essais	69
II.5.1	Etude du couplage Coagulation-Floculation, CAP et procédés membranaires.	69
II.5.1.1	Coagulation floculation – MF et / ou UF.....	69
II.5.1.2	Coagulation floculation et adsorption sur charbon actif en poudre	70
II.5.1.3	CF /CAP/ UF : Application de la MRE	71
II.5.2	Dégradation des colorants par photocatalyse : Application de la MRE	73
II.5.3	Application d'un RDS pour la dégradation des colorants de textile	74
II.5.4	Dégradation d'un colorant de textile azoïque par photocatalyse / BRM	75
II.5.5	Dégradation des colorants de textile par combinaison d'une réduction en anaérobiose et de la photocatalyse	76
II.5.5.1	Réduction biologique en anaérobiose	76
II.5.5.2	Réduction chimique en anaérobiose (Hydrogénation catalytique)	76

CHAPITRE III : COMBINAISON DES PROCÉDES PHYSICO CHIMIQUES ET TECHNIQUES MEMBRANAIRES

III.1	Coagulation-floculation / Procédés membranaires	78
III.1.1	Coagulation-floculation	78
III.1.2	La Filtration membranaire	78
III.2	Couplage coagulation-floculation / Adsorption sur charbon actif en poudre..	83
III.2.1	Plan d'expérimentation	83
III.2.2	Résultats	83
III.2.2.1	Réponse Y1 : <i>Turbidité</i>	84
III.2.2.2	Réponse Y2 : <i>DCO</i>	86
III.2.2.3	Réponse Y3 : <i>Absorbance 254 nm</i>	86
III.2.2.4	Réponses Y4 : (Absorbance à 484 nm) et Y5 (absorbance à 620 nm)	88
III.2.3	Etude de l'effet du floculant sur l'élimination de la DCO	90
III.3	Couplage coagulation-floculation / CAP / UF	91

III.3.1	Résultats	92
III.3.1.1	Réponse Y1 : Temps de fuite	92
III.3.1.2	Réponse Y2 : Abattement de la DCO	93
III.4	Conclusion	95

CHAPITRE IV : LA PHOTOCATALYSE

IV.1	Dégradation des colorants de textile par photocatalyse	97
IV.1.1	Effet de l'hydrolyse	97
IV.1.2	Effet du type de polluant	97
IV.1.3	Effet de la concentration en polluant	99
IV.1.4	Effet de l'irradiation	99
IV.2	Application de la MRE sur la dégradation photocatalytique des colorants de textile : effets des paramètres opérationnels	102
IV.2.1	Résultats	102
IV.2.1.1	Réponse Y1 : <i>Abattement de couleur</i>	102
IV.2.1.2	Réponse Y2 : <i>Abattement de la pollution</i>	106
IV.3	Dégradation d'un colorant de textile azoïque par bioréacteur membranaire en utilisant la photocatalyse comme pré-traitement	110
IV.4	Conclusion	114

CHAPITRE V : LE REACTEUR DISCONTINU SEQUENTIEL

V.1	Application d'un réacteur discontinu séquentiel pour la dégradation des colorants de textile	116
V.1.1	Introduction	116
V.1.2	Taux de décoloration	116
V.1.3	DCO	116
V.1.4	Nitrates	119
V.1.5	Analyse des images	122
V.2	Conclusion	123

CHAPITRE VI : TRAITEMENT DES COLORANTS DE TEXTILE PAR VOIE ANAÉROBIQUE SIMPLE OU COUPLEE À LA PHOTOCATALYSE

VI.1	Introduction	126
VI.2	Réduction chimique en anaérobiose	126
VI.3	Réduction biologique en anaérobiose	127
VI.4	Autoxydation des colorants	131
VI.5	Réduction anaérobique chimique par hydrogénation catalytique / Photocatalyse	133
VI.6	Couplage photocatalyse / réduction biologique en anaérobiose	136
VI.7	Conclusion	137

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 138

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 141

ANNEXES

Nomenclature

Abréviations et sigles

<i>A</i>	:	<i>Perméabilité d'une membrane</i>
<i>BRM</i>	:	<i>Bioréacteur membranaire</i>
<i>CAP</i>	:	<i>Charbon actif en poudre</i>
<i>CF</i>	:	<i>Coagulation floculation</i>
<i>COT</i>	:	<i>Carbone organique total</i>
<i>DCO</i>	:	<i>Demande chimique en oxygène</i>
<i>DR</i>	:	<i>Drimarène</i>
<i>E_a</i>	:	<i>Energie d'activation</i>
<i>kDa</i>	:	<i>Kilodalton</i>
<i>J_p</i>	:	<i>Flux de perméation</i>
<i>L_f</i>	:	<i>Longueur des bactéries filamenteuses</i>
<i>MES</i>	:	<i>Matière en suspension</i>
<i>MF</i>	:	<i>Microfiltration</i>
<i>MS</i>	:	<i>Matière sèche</i>
<i>NF</i>	:	<i>Nanofiltration</i>
<i>OI</i>	:	<i>Osmose inverse</i>
<i>RDS</i>	:	<i>Réacteur discontinu séquentiel</i>
<i>R_m</i>	:	<i>Résistance d'une membrane</i>
<i>SC</i>	:	<i>Seuil de coupure</i>
<i>SH</i>	:	<i>Solution hydrolysée</i>
<i>SNH</i>	:	<i>Solution non hydrolysée</i>
<i>SPE</i>	:	<i>Substances polymériques extracellulaire</i>
<i>TiO₂</i>	:	<i>Dioxyde de titane</i>
<i>TR</i>	:	<i>Sélectivité d'une membrane</i>
<i>UF</i>	:	<i>Ultrafiltration</i>
<i>Y_{Abs}</i>	:	<i>Taux de diminution d'absorbance</i>
<i>Y_{DCO}</i>	:	<i>Taux d'abattement de DCO</i>
<i>Y_t</i>	:	<i>Taux d'abattement de turbidité</i>

Symboles grecs

λ	:	<i>Longueur d'onde</i>
λ_{max}	:	<i>Longueur d'onde maximale</i>

INTRODUCTION GENERALE

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. L'eau n'est donc pas uniquement espace vital, vecteur énergétique ou moyen de transport, mais également un élément essentiel pour tout genre de production.

Au cours de l'histoire, la disponibilité globale d'eau est restée plus ou moins constante. Il y a 2000 ans, 200 à 300 millions d'habitants sur terre utilisaient les ressources disponibles. Aujourd'hui, plus de 6,5 milliards d'êtres humains doivent se contenter de la même quantité d'eau. C'est pourquoi la matière première qu'est l'eau, pendant longtemps librement disponible dans de nombreuses parties de la terre, est aujourd'hui sérieusement menacée. De plus, les systèmes naturels de purification de notre planète sont considérablement surchargés.

La nature et les Etres vivants subissent de plus en plus les conséquences de la pollution avec le développement industriel et la croissance démographique. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultats du rejet des eaux usées sans traitement ou un niveau de traitement insuffisant : Cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique. L'effluent désigne les eaux (généralement altérées de pollution organique, chimique, thermique...) sortant de chez un usager ou un groupe d'usagers. Généralement, les effluents nécessitent un traitement, plus ou moins léger en fonction du degré d'altération des eaux, avant rejet dans le milieu naturel.

Le traitement des effluents peut prendre différentes formes : processus physiques, thermiques, chimiques ou biologiques, y compris le tri, qui modifient les caractéristiques des déchets de manière à en réduire le volume ou le caractère dangereux, à en faciliter la manipulation ou à en favoriser les valorisations. Le choix d'un procédé pour le traitement des rejets dépend d'un certain nombre de facteurs dont les plus significatifs : La composition de l'effluent, le type de la réutilisation, la qualité des besoins et la dimension de l'installation.

Aujourd'hui, plus que jamais, un site industriel ancien ou nouveau doit gérer ses différentes composantes environnementales pour satisfaire à la réglementation existante et doit aussi s'engager dans un cycle d'amélioration continue et de prévention de la pollution et du risque technologique comme sanitaire qui satisfasse en permanence aux évolutions réglementaires et aux attentes du milieu local.

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et produit des rejets liquides ayant une charge élevée en polluants de divers types. Dans ce secteur, l'industrie textile représente 31% de l'ensemble de l'industrie marocaine et les rejets liquides provenant de cette activité industrielle sont estimés à 8,85 millions de m³ par an (Ministère de l'Industrie et du Commerce, 1994). Les rejets des usines de teinture dans cette industrie sont classés parmi les sources de pollution les plus dangereuses. Les effluents peuvent présenter des caractéristiques variables en ce qui concerne leurs volumes et leurs concentrations en polluants. Le traitement de ces rejets se fait habituellement via une filière physico-chimique couplée à un traitement biologique. Ce type de traitement ne permet pas d'atteindre le niveau de qualité exigée par les normes de rejets dans les milieux naturels et encore moins lorsqu'il est demandé de recycler une partie des eaux traitées.

À la lumière des données disponibles, on peut dire que les effluents des usines de textile pénètrent dans l'environnement en une quantité ou une concentration ou dans des conditions de nature à avoir, immédiatement ou à long terme, des effets nocifs sur l'environnement ou sa diversité biologique.

L'augmentation continue en coût des produits chimiques, d'énergie et d'eau fait qu'aujourd'hui la réutilisation des rejets liquides traités se pose avec acuité dans les industries textiles. Or, les techniques séparatives à membranes sont en mesure d'atteindre cet objectif vu le caractère fort non biodégradable des rejets des ateliers de teinture de textiles. Ainsi, l'élimination des pollutions dissoutes et particulaires permet d'obtenir une eau traitée d'excellente qualité pouvant être réutilisée pour un certain nombre d'applications. Les avantages mentionnés des membranes ne doivent donc pas masquer la difficile maîtrise du procédé liée essentiellement à la décroissance plus ou moins réversible de la perméabilité de la membrane poreuse.

Plan d'étude

Le travail présenté dans ce document s'appuie sur le traitement des rejets textiles par différents procédés à savoir les techniques membranaires, la coagulation floculation, l'adsorption sur charbon actif en poudre, la photocatalyse en tant que procédé d'oxydation avancée et le traitement par réacteur discontinu séquentiel, une comparaison générale a été mise en considération pour optimiser le traitement adéquat.

Le premier chapitre de notre étude est une synthèse bibliographique où sont successivement abordés : Les techniques membranaires et leurs applications, les bioréacteurs à membranes, les phénomènes de colmatage des membranes et techniques de nettoyage, l'application de la coagulation floculation, charbon actif dans les traitements industriels et précisément l'industrie textile et le principe de la photocatalyse ainsi que son application pour la décoloration des rejets.

Le deuxième chapitre s'attache à présenter l'unité de teinture de textile sur laquelle le travail expérimental a été basé, ainsi que les appareils de tricotage et de teinture utilisés pour les procédés de fabrication et de teinture. Nous avons détaillé aussi les méthodes analytiques et appareils de mesure qui ont été mis en œuvre pour la caractérisation de tous les rejets.

Dans le troisième chapitre nous avons examiné la faisabilité de l'application des techniques membranaires pour le traitement des effluents liquides des procédés de teinture de textile et de vérifier que les membranes peuvent être performantes pour débarrasser ces rejets de polluants (et notamment ceux difficilement biodégradables) et pour éliminer la coloration.

Le quatrième chapitre consiste en une de dégradation photocatalytique des colorants textiles par photocatalyse. Nous avons appliqué la photocatalyse simple ou en tant que pré-traitement couplé à un bioréacteur membranaire.

Le cinquième chapitre traite la dégradation de deux différents types de colorants par combinaison photocatalyse et réacteur discontinu séquentiel (RDS), les performances sont comparées au même traitement biologique mais sans pré-traitement.

Dans le sixième chapitre nous présentons les résultats de décoloration de différents types de colorant par traitement biologique ou chimique en anaérobiose simple ou combiné à la photocatalyse.

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

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

La revue bibliographique présentée dans ce chapitre est divisée en deux parties. La partie 1 représente des généralités sur les différents types de pollution (Pollution urbaine, agricole et industrielle) et les différentes classifications des colorants utilisés en industrie de textile. Dans la partie 2 nous avons présenté un état d'art détaillé sur l'ensemble des techniques de traitement des rejets textiles.

PARTIE I. POLLUTION ET COLORANTS TEXTILES

I.1 Généralités sur la pollution

I.1.1 Définitions

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.). Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « pollution », parmi lesquelles :

Définition de Larousse :

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

Selon la loi n° 10 – 95 sur l'eau (Loi marocaine):

Une eau polluée est une eau qui a subi, du fait de l'activité humaine, directement ou indirectement ou sous l'action d'un effet biologique ou géologique, une modification de son état ou de sa composition qui a pour conséquence de la rendre impropre à l'utilisation à laquelle elle est destinée (Bulletin Officiel n° 4325 du 24 Rabii II 1416/20 septembre 1995).

Une eau usée est définie comme étant une eau qui a subi une modification de sa composition ou de son état du fait de son utilisation.

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 récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques.

I.1.2 Classification

I.1.2.1 Type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories :

Pollution physique:

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

Pollution chimique:

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

Pollution biologique :

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.)

I.1.2.2 Origine de la pollution

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

Pollution domestique

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

Pollution urbaine

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces 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 de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de 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.

Pollution agricole

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

Utilisation des engrais en agriculture

La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés. Par exemple, les zones irriguées marocaines qui ne représentent que 10 à 12% de la superficie agricole totale reçoivent plus de 50% d'engrais utilisés au Maroc. Il est admis qu'une fertilisation minérale se solde par un accroissement des rendements mais les doses élevées appliquées, généralement supérieures aux besoins réels des cultures, génèrent des excès d'azote qui peuvent entraver la production agricole par plusieurs mécanismes et polluer l'environnement.

Utilisation des pesticides en agriculture

Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre leurs ennemis afin d'augmenter les rendements.

Les pesticides importés, prêts à l'emploi, représentent 87% du marché phytosanitaire au Maroc, alors que ceux produits localement ne représentent que 13% du volume global annuel. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides). On estime que 0.5 à 1 % des produits phytosanitaires rejoignent les cours d'eau (Ministère de l'Environnement, 2001).

Pollution industrielle

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchets directement et pour faire refroidir leurs machines (Industrie alimentaire, Industrie agricole, Tannerie et textile, Papeterie, Industrie physique, Industrie chimique, Industrie pétrochimie).

Au Maroc par exemple, si aucune mesure de réduction des flux polluants n'est prise, on estime qu'en 2020, la pollution véhiculée par les rejets liquides industriels sera de l'ordre de 220000 tonnes de phosphore et 1200 tonnes de chrome (Rapport sur l'état de l'environnement du Maroc (2001)).

Ce type de pollution peut avoir un effet toxique sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'autoépuration de l'eau, ou causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, radioactivité, etc.).

L'impact des rejets industriels sur la qualité de l'eau est fonction de leur affinité avec l'oxygène, de la quantité de solides en suspension, et de leurs teneurs en substances organiques et inorganiques. Dans le meilleur des cas, une première étape d'épuration se fait sur le site même de production, le reste des eaux usées étant ensuite dirigé vers les systèmes de traitement municipaux. Malheureusement, pour de nombreuses unités de production, les eaux usées retournent dans un cours d'eau sans traitement préalable, ou insuffisamment assainies.

Généralement, les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres. En effet, un rejet n'est jamais une source unique et un égout rejette des déchets de différentes natures.

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. Ces rejets font partis des eaux usées les plus mal traitées et sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et biotoxicité accrue à l'égard des bactéries (**Arslan, 2001 ; Walker et Weatherley, 2001**).

I.2 Les colorants de textile

I.2.1 Généralités

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

organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (**Pagga et Brown, 1986**).

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 chromophore (**Witt, 1876**), la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (**Capon, 1999**).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (**Zhenwang, 2000**).

Tableau I. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

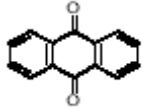
<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2.2 Classification

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

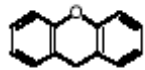
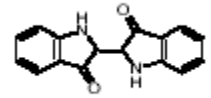
I.2.2.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1). Les colorants azoïques et phtalocyanines faisant l'objet de cette étude seront traités plus en détail.



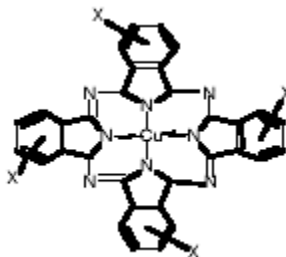
- *Les colorants anthraquinoniques* sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

- *Les colorants indigoïdes* tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

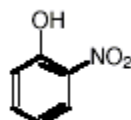


- *Les colorants xanthène*, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

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



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



I.2.2.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Encyclopaedia universalis, 2003) :

- *Les colorants acides ou anioniques*. Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes 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 groupes amino des fibres textiles.

- *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 passe 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.

- *Les colorants de cuve* sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

- *Les colorants directs* contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

- *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.

- *Les colorants réactifs* contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

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

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

I.2.3 Les colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (DEPA, 2001 ; Bauer *et al.*, 2001) que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Bauer *et al.*, 2001). Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga et Brown, 1986).

Les propriétés physico-chimiques

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$).

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant diazoïque figure I.1)

Aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène

de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

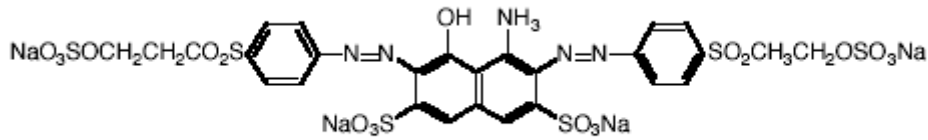


Figure I.1 : Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).

Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques ont une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons π du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électron ce qui favorise les attaques électrophiles.

Toxicité

Zollinger, (1987) a démontré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies (**Danish EPA, 2000**).

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (**Rehn, 1895**). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (**IARC, 1982 ; Combes et Haveland-Smith, 1982 ; Brown et Devito, 1993 ; Tsuda *et al.*, 2000 ; Danish EPA, 2000**).

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines (**IARC, 1982**). La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450 (**Zollinger, 1987**)) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène (figure I.2) (**IARC, 1982 ; EPA, 1998**).

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

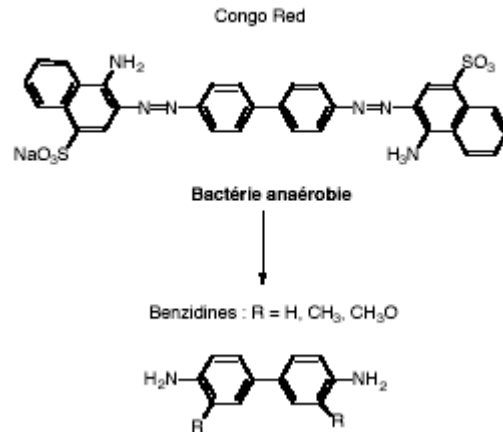


Figure I.2 : Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie (**Brown et Devito, 1993**)

I.2.4 Les phtalocyanines

Les phtalocyanines montrent des propriétés physico-chimiques uniques. Elles sont chimiquement et thermiquement extrêmement stables avec un très grand coefficient d'absorption grâce à leur structure aromatique. Leurs propriétés peuvent être manipulées par l'insertion de métaux différents dans la cavité centrale ainsi que par la substitution de groupes fonctionnels différents sur les benzènes périphériques ou même axialement sur le métal central si le nombre de coordination le permet.

I.2.5 Les anthraquinones

La structure des anthraquinones comprend deux groupements cétone. Elle peut-être substituée en n'importe quelle position sauf au niveau des fonctions cétoniques. **Lee (2005)** a étudié la décoloration biologique des colorants anthraquinones et phtalocyanines soit par des conditions d'oxydoréduction soit par des conditions hyper salines.

I.3 Nécessité de traiter les effluents textiles

I.3.1 Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

Les dangers évidents

- *Eutrophisation* : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération

anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- *Sous-oxygénation* : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. **Manahan (1994)** estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- *Couleur, turbidité, odeur* : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. **Willmott et al. (1998)** ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/l. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Les dangers à long terme

- *La persistance* : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles (**Pagga et Brown, 1986**). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

- *Bio-accumulation* : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- *Cancer* : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont (**Ganesh, 1992**). Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (**Brown et De Vito, 1993**), leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (**Culp et al., 2002**).

- *Sous produits de chloration (SPD)*: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (Santé Canada, 1999a) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont

responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Santé Canada, 1999b ; Mills *et al.*, 1998).

I.3.2 Actions curatives : traitements 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 (tableau I.2).

Comme nous avons pu le voir, 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 pré-traitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Tableau I. 2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (U.S. EPA, 1996, Azbar *et al.*, 2003)

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

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley (2000) et Kurbus *et al.* (2002) se divisent en trois types :

Physique :

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

Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),

- Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

Biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Dans cette étude nous avons utilisé aussi bien des procédés physiques, chimiques et biologiques et seront abordés plus spécifiquement au cours de la deuxième partie consacré aux techniques de traitement des rejets textile.

PARTIE II. LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE TEXTILE

Cette partie porte sur différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs applications, leurs principes de mise en œuvre, les différentes configurations des modules membranaires et le colmatage des membranes. La dernière section porte sur les autres techniques de traitement...

I.4 Les procédés physiques

I.4.1 Les Techniques Membranaires

Au cours de l'histoire du traitement de l'eau, les techniques de filtration ont évolué dans le sens de la mise au point des procédés permettant une filtration de plus en plus fine : de la filtration sur gravier des temps les plus anciens aux cartouches en céramique poreuse stérilisantes mises au point par Pasteur et Chamberland au siècle dernier puis réapparues sur le marché, après la seconde guerre mondiale, sous la forme de cartouches bobinées. La mise au point très récente des techniques séparatives mettant en jeu des membranes a curieusement commencé par les membranes les plus fines d'osmose inverse (OI). Ce n'est qu'au cours de la dernière décennie que sont apparues des membranes moins fines d'ultrafiltration (UF), puis très récemment de nanofiltration (NF).

I.4.1.1 Description du principe de fonctionnement

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur qui, sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare.

La sélectivité ou permselectivité correspond à l'ensemble des taux de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution.

La force de transfert peut être une différence de pression de part et d'autre de la membrane, une différence de potentiel électrique ou une différence de concentration.

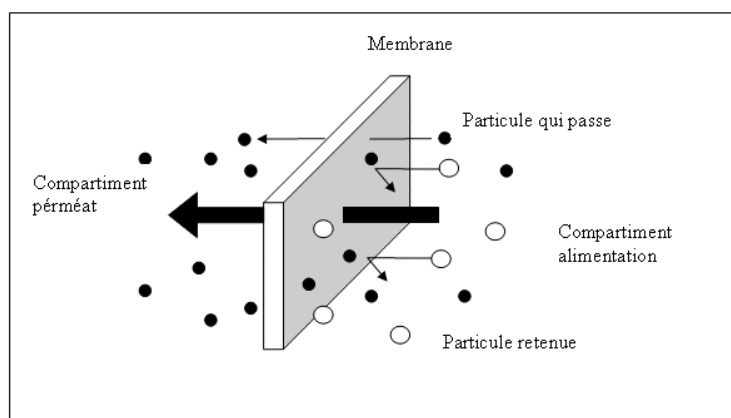


Figure I.3 : Membrane sélective (adapté après Malleval et al., 1996)

I.4.1.2 Classification des membranes

Les membranes peuvent être classées selon trois paramètres :

Type de structure

Cette classification ne tient compte que de leur structure physique. On trouve des membranes isotropes ou de première génération, dont les propriétés structurelles restent constantes tout le long de leur épaisseur ; des membranes anisotropes ou de deuxième génération dont la structure varie de la surface vers l'intérieur et plus récemment des membranes de troisième génération constituées par une mince pellicule semi-perméable sur un support poreux.

Les membranes isotropes, premières à apparaître, avaient besoin d'une haute pression de travail pour arriver à faire passer l'eau tout le long de la pellicule membranaire. On note que les membranes anisotropes, dont le diamètre des pores augmente dans le sens de l'écoulement de l'eau, qui sont le plus couramment utilisées car les pressions requises sont plus faibles.

Matériel de fabrication

Selon la nature des matériaux constitutifs on parle de **membranes organiques**, fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polyamides, etc) qui ont une grande adaptabilité aux différentes applications. **Ribeiro (2002)** a testé des membranes synthétiques polymériques asymétriques utilisées pour l'élimination de la couleur et la turbidité d'un effluent industriel de textile précédemment traité par voie biologique. L'auteur a utilisé un plan factoriel de 2^3 , avec 3 facteurs : Le type de polymère (polysulfone et fluorure polyvinylidène), la concentration de polymère et la concentration en sel (KCl 0% et 5%). Ceci donne 8 membranes qui sont synthétisées par la phase du procédé d'inversion. Les meilleurs résultats obtenus pour les paramètres analysés sont ceux des membranes M1 (Polysulfone 13% et sel 0%), M2 (Polysulfone 13% et sel 5%) et M3 (Polysulfone 18% et sel 5%)

- **Les membranes minérales**, composées de corps minéraux tels que la céramique, qui peuvent travailler dans les conditions extrêmes de température et d'agressivité chimique. **Xu (2002)** a comparé les membranes organiques aux membranes céramiques et a montré que ces dernières ont une performance de nettoyage et de régénération exceptionnelle.

- **Les membranes composites** qui sont apparues il y a une dizaine d'années, sont caractérisées par une superposition de plusieurs couches et beaucoup plus fines que les membranes classiques.

Diamètres des particules retenues

Selon le diamètre de leurs pores, et donc des particules retenues, on trouve des membranes de microfiltration (MF) qui retiennent des particules de diamètre compris entre $1\mu\text{m}$ et $0,1\mu\text{m}$; des membranes d'ultrafiltration (UF), de $0,1\mu\text{m}$ à $0,01\mu\text{m}$, des membranes de nanofiltration (NF), de $0,01\mu\text{m}$ à $0,001\mu\text{m}$ et des membranes d'osmose inverse (OI) aux alentours de $0,0001\mu\text{m}$

Les membranes de MF, UF, NF et OI sont généralement associés à d'autres procédés soit physico-chimiques tels que : La coagulation floculation, l'adsorption sur charbon actif et les techniques d'oxydation avancées comme la photocatalyse (**Molinari, 2001 ; 2002a et 2002b**) ; soit biologiques comme les réacteurs à boues activées donnant naissance au BRM.

a- La microfiltration

La microfiltration atteint le domaine des particules en suspension de diamètre supérieur à 20 nm. Les matières en suspension, les colloïdes et les bactéries sont rejetés. Lors de la séparation, la composition physico-chimique de l'eau demeure inchangée. Une pression de filtration comprise entre 0,5 et 3 bars, un flux de l'ordre de $0,2$ à $0,45\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ et une vitesse d'eau d'environ 3 m/s sont les paramètres moyens de fonctionnement. Mais les membranes de microfiltration ne peuvent pas être utilisées toutes seules. Plusieurs travaux ont traité la combinaison des membranes de microfiltration par la floculation (**Peuchot (1989) ; Vigneswaran (1992) et Al-Malack (1996)**)

Les travaux effectués par **Seo (1996 et 1997)** ont porté sur le couplage du charbon actif en poudre biologique et la microfiltration pour le traitement et la réutilisation de l'eau usée. Les auteurs ont montré que l'élimination moyenne de la matière organique est de 83% pour une concentration initiale de l'effluent en carbone organique totale égale à 9,8 mg/l.

Dans un autre travail, **Guo (2004)** s'est intéressé à l'application de l'adsorption et la floculation comme prétraitement à un système membranaire de MF pour le traitement d'une eau usée. Les résultats ont montré que le prétraitement par floculation et adsorption permet de réaliser une élimination satisfaisante du phosphore et matière organique tout en réduisant le colmatage des membranes.

b- L'ultrafiltration

Peu applicable au traitement des eaux de surface, elle est essentiellement utilisée pour traiter les eaux souterraines à turbidité épisodique. La porosité de la membrane est comprise entre 0,5 et $0,002\mu\text{m}$. La pression de service moyenne de 0,5 à 3 bars et la vitesse tangentielle de l'eau est $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les ions sont en partie retenus en amont de la membrane, ce qui provoque le colmatage. Cette configuration de membrane permet d'éliminer la turbidité, les bactéries et les métaux adsorbés sur les particules en suspension. L'abattement de la matière organique est limité (30 à 50%) ainsi que les pesticides, sauf en présence de charbon actif pulvérulent.

Dans le but d'avoir une idée sur la décroissance des paramètres analytiques sévères concernant les eaux polluées de l'industrie de teinture de textile, les performances hydrauliques durant la partie expérimentale et les possibilités de recycler l'eau dans les conditions qui vont garantir un ratio coût/ bénéfice optimal, **Ciardelli (2000)** a choisit de traiter les eaux usées de textile à l'échelle pilote par une filtration sur sable suivit d'une séparation par module membranaire d'UF. La dernière étape de séparation : L'osmose inverse à une pression de 8 bars produit un perméat (60% du flux d'entrée) de bonne qualité qui respecte les normes. Les solides en suspension (concentration initiale 45 mg/l) sont supprimés partiellement par filtration sur sable (60%) et complètement par UF. L'élimination des anions est obtenue à 95%. L'analyse préliminaire des investissements et des coûts d'opération a donné des indications encourageantes sur les possibilités économiques de l'approche.

Majewska-Nowak (1996) a utilisé des membranes capillaires d'UF pour la séparation des colorants d'un effluent de textile. Les propriétés de séparation ont été étudiées à différentes valeurs de pression et de gradients de vitesse.

Abdessemed (1999) a utilisé pour le traitement d'une eau industrielle en Algérie une combinaison de filtration sur sable et d'UF produisant une eau désinfectée claire qui peut-être réutilisée. Il a choisit une membrane inorganique tubulaire CARBOSEP avec 50000 Da MWCO. L'efficacité d'élimination de matière organique et de solides en suspension (y compris bactéries) était bonne avec valeurs faibles de DBO et DCO (12 et 15 mg/l) et une absence d'indicateurs de contamination fécale considérés comme étant les caractéristiques principales de l'eau traitée.

Un test de la coagulation et de l'adsorption sur charbon actif en poudre (CAP) couplés à l'UF pour le traitement et la réutilisation d'une eau usée domestique a été réalisée par **Abdessemed (2000)**. La combinaison a montré une bonne élimination de DCO 86% à une concentration de FeCl₃ de 40 mg/l et une concentration de Charbon actif en poudre de 20 mg/l. La turbidité est passée de 18 NTU à 3,5 NTU à pH 5,5. Les tests en laboratoire ont montré que la turbidité est passée de 18 NTU à 0,5 NTU par procédés floculation adsorption ultrafiltration et une dégradation efficace de DCO de 82,7% (ou la valeur passe de 77 à 13 mg/l). Récemment, **Abdessemed (2002)** a essayé la même combinaison sur un effluent primaire en utilisant deux différents types de membranes minérales tubulaires. Il a trouvé que ce couplage permet de réduire la régénération des membranes.

L'application de ce type de combinaison (adsorption-floculation-ultrafiltration) a été aussi utilisée pour le traitement des eaux de lavage des automobiles (**Hamada (2004)**)

Brites Alves (2000) a utilisé des membranes d'UF pour l'étude de la dégradation de la couleur des effluents de l'industrie de tannerie. L'auteur a travaillé avec quatre membranes en polyethersulphone (PES) avec des poids moléculaires de 40, 10, 5 et 3 kDa. Deux modes d'opération sont étudiés : un cycle fermé et en batch. Toutes les expériences

montrent l'interaction entre la concentration de polarisation et le colmatage avec un effet intéressant pour les membranes de grands poids moléculaires. Les membranes de 40 et 10 kDa ne donnent pas un gain significatif sur la productivité du perméat.

Viero (2002) a traité aussi un effluent de tannerie par procédés membranaires d'UF dans le but de réduire sa dureté. Il a été observé que la membrane a atteint des valeurs de conservation de dureté de 54%.

Marcucci (2002) a appliqué différentes technologies membranaires pour le traitement et la réutilisation de l'eau usée de l'industrie de textile. Il a étudié deux cas :

- 1^{er} cas : Utilisation de la filtration sur sable et la MF comme pré-traitement de la NF dans l'installation pilote. (Les membranes de MF et NF sont en modules spirales). Dans cet essai le perméat de NF peut-être réutilisé dans toutes les étapes de production y compris les eaux usées de teinture de couleur claire.

- 2^{ème} cas : Le pré-traitement physico-chimique et le traitement avancé de l'eau ont été testés pour différents types d'eau (à partir du procédé de carbonisation et de teinture). Les résultats les plus intéressants sont ceux obtenus à partir du traitement de l'eau usée par le procédé de carbonisation. La clarification, la filtration sur sable et l'ozonation sont placés comme pré-traitement pour le traitement d'UF.

Le perméat d'UF est de bonne qualité pour sa réutilisation dans le procédé de production.

Forstmeir (2002) a utilisé deux procédés de séparation couplés (UF/NF) pour la séparation des agents tensioactifs à partir de l'eau de rinçage d'une usine de production des détergents liquides. Une réduction de DCO jusqu'à 96% a été réalisée.

Petrov (2003) a appliqué l'UF pour la purification d'une eau contenant des colorants réactifs bifonctionnels.

c- La nanofiltration

Ces membranes permettent de retenir en plus une très forte proportion de matière organique non dissoute et des ions multivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , etc) leur seuil de coupure est inférieur à environ 600 Da (Dalton).

Sojka-Ledakowicz (1998) a appliqué la filtration membranaire pour réutiliser l'eau après la teinture du coton et du tissu en polyester d'une unité industrielle de teinture de textile. Les procédés choisis, la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI), ont été testés au laboratoire et à l'échelle pilote. La NF produit un perméat de qualité comparable à celle du perméat de l'OI sauf pour le contenu en sels monovalents, essentiellement Na Cl. Le perméat obtenu après NF peut-être utilisé tout le long du procédé de teinture.

La technologie de séparation membranaire par NF a été utilisée pour le dessalement et la concentration des colorants aqueux (**Yu (2001)**).

Voigt (2001) a testé de nouvelles membranes dites TiO₂-NF avec une taille de pores moyenne de 0.9 nm et un seuil de coupure de 450 D pour le traitement d'un rejet de textile.

Une installation pilote avec une surface membranaire de 5,1 m² a été utilisée et 30 types de rejets colorés différents prélevés pendant 6 semaines ont été traités pour définir les paramètres optimaux du procédé de filtration. Des taux de décoloration variant entre 70% et 100% ont été obtenus à cause de la variabilité de la composition des rejets colorés.

Tang (2002) a utilisé des membranes de NF pour traiter un effluent synthétique de colorants et de NaCl. L'étude s'intéresse au mécanisme de contrôle de flux et de rejet par 4 différents paramètres : vitesse, concentration initiale en colorant, pression d'alimentation et la concentration d'électrolyte. Les résultats montrent que le flux est influencé par la pression osmotique créée par la présence des ions NaCl et que la concentration en colorant n'a pas d'influence significative sur le flux ou le rejet. Travaillant à faible pression allant à 500 kPa, relativement, des flux élevés sont obtenus avec un rejet de NaCl moins de 14%.

Bes-Pias (2002) a choisi dans un premier temps un traitement physico-chimique par jar-test de l'eau d'une unité industrielle de textile ce qui a diminué la DCO de 50% avec des valeurs optimales de pH 8.5 ; une concentration du coagulant DK-FER C=200mg/l et concentration en floculant C_{NALCO}= 1mg/l, puis il a testé un couplage soit avec UF soit NF. La combinaison du jar-test avec le procédé membranaire de NF mène à une valeur de DCO < 25 mg/l. Le module de NF est plan avec une surface membranaire de 0,009 m², Les conditions de fonctionnement étaient 400l/h du débit d'alimentation, 1MPa de pression transmembranaire et 20°C. Les conditions de fonctionnement du processus d'UF étaient une pression transmembranaire d'alimentation de 0,15 MPa, un débit d'alimentation de 0,004 m³/h et une température de 20°C. Le même auteur a appliqué l'ozone comme prétraitement à un système membranaire de NF pour le traitement d'une eau usée de textile (**Bes-Pias (2004)**). Le but de ce couplage est de réduire la matière organique afin d'empêcher le colmatage des membranes et d'oxyder les composés organiques de l'eau usée qui peuvent endommager le matériel membranaire.

Dans une autre étude deux étapes de procédés de NF ont été développées (**Franc (2002)**), ce qui a conduit à la récupération de 90% des déchets liquides et à une réduction du contenu en colorant de 99,8%. Le but de l'élimination des colorants est de pouvoir recycler l'eau traitée dans le procédé de production. La NF est connue par sa capacité de supprimer le contenu en couleur, mais ceci concerne principalement l'élimination des colorants à base de molécules organiques relativement grandes et dans la plupart des cas qui ont une charge électrique.

Akbari (2002) a utilisé des membranes de NF pour l'élimination de cinq colorants d'un effluent de textile dans le but de la réutilisation de l'eau dans le procédé de teinture. La rétention des colorants était de plus 97% et la perméabilité hydraulique était de 0,23-0,28 m³.m⁻².d⁻¹ à 0,4 Mpa.

Des membranes de NF thermiquement stable ont été utilisées pour récupérer l'eau chaude des effluents de rinçage des opérations de teinture par des colorants acide et des colorants réactifs (**Sung-pet (2004)**). La membrane a pu récupérer l'eau chaude en enlevant plus de 98% du colorant acide et 90% de colorants réactifs.

Hilal (2004) a traité des eaux de refroidissement par coagulation (en utilisant quatre types de coagulants) couplé à deux types de membranes de NF (500 et 2000 Da) d'une part et par procédés d'UF (100.000 Da)

Récemment des études (**Jiratananon (2000)**; **Shu (2005)**) sur le traitement des effluents de textile contenant des colorants réactifs et des sels par membranes de NF ont été réalisées dans le but d'une éventuelle réutilisation.

Chakraborty (2005) a étudié la comparaison entre l'utilisation de la NF seule et la combinaison de l'adsorption et la NF pour le traitement d'un effluent de l'industrie de textile contenant un mélange de colorants réactifs. L'analyse des résultats a montré qu'avec une dose de 1 g/l en adsorbant, des taux de décoloration de l'ordre de 83% et 92% ont été réalisés. La NF de l'effluent (après adsorption) semble être très efficace pour la séparation des colorants.

d- L'osmose inverse

Ces membranes permettent en plus un haut taux d'élimination des ions monovalents (Na^+ , Cl^+ , etc.) et peuvent séparer certaines molécules organiques de très faibles masse molaire. Leur seuil de coupure est inférieur à environ 300 Da.

Pour la réutilisation de l'eau d'une usine de textile, **Marcucci (2001)** a utilisé la filtration sur sable et l'UF comme pré-traitement pour le procédé membranaire de NF ou d'OI à module spirale.

- Dans la configuration avec NF comme dernier procédé membranaire, l'élimination de la conductivité et dureté totale n'est pas complète (40% et 75% respectivement) : la qualité de l'effluent n'atteint pas les normes pour sa réutilisation dans le procédé de teinture pour une coloration claire mais peut alors être réutiliser dans le procédé de nettoyage ou de nettoyage par colorants foncés.

- Dans la combinaison filtration sur sable, UF et OI on obtient un effluent de bonne qualité. La DCO est partiellement éliminée par le filtre à sable et UF (52%) et complètement après OI.

- La filtration sur sable et l'UF assurent une grande suppression de turbidité (92%) et les solides totales en suspension (96%). Une élimination satisfaisante de couleur est réalisée au moyen de l'OI (90%). Considérant les résultats positifs des études expérimentales à l'échelle pilote, la réalisation de la technique à l'échelle industrielle est considérée techniquement et économiquement faisable.

Tableau 1.3 : Propriétés des membranes (ordres de grandeur)

Propriété	MF	UF	NF	OI
Taille des pores (couche superficielle)	0,05 à quelques mm	quelques nm à 100 nm	~ 1 nm	< 1 nm (a)
Perméabilité à l'eau déminéralisée à 25°C (m s ⁻¹ Pa ⁻¹)	10 ⁻⁸ à 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹ à 10 ⁻¹⁰	~ 10 ⁻¹¹	10 ⁻¹¹ à 10 ⁻¹²

(a) : La notion de pores dans le domaine de l'OI est difficile à définir, ce qui explique pourquoi certains auteurs considèrent ces membranes comme non poreuses.

Modules

Comme les membranes sont très peu perméables (voir tableau 1), il faut mettre en œuvre de grandes surfaces de membrane, ce qui a amené les fournisseurs à développer différentes configurations de module. Les modules industriels contiennent généralement de 10 à 100 m² de membrane.

Modules spiralés

Dans les modules spiralés, des membranes planes sont enroulées de manière très serrée autour d'un tube collecteur de perméat. D'un côté, les membranes sont séparées par une grille plastique (espaceur grossier) qui permet l'écoulement tangentiel de l'eau à traiter et de l'autre côté, elles sont séparées par une autre grille plus fine qui permet la collecte et l'acheminement du perméat jusqu'au tube collecteur. La grille du côté alimentation sert aussi de promoteur de turbulence. Les modules spiralés les plus couramment employés ont un diamètre de 0,2 m (8 po), une longueur de 1 m (40 po) et contiennent environ 40 m² de membrane. *A priori*, ce type de configuration ne permet pas de faire des rétrolavages.

Modules tubulaires

Un module tubulaire contient plusieurs tubes qui peuvent être en série (plusieurs dizaines de tubes sont parfois connectés les uns aux autres) ou en parallèle. Dans ce dernier cas, les tubes peuvent avoir été fabriqués séparément et assemblés par la suite ou avoir été fabriqués dans une barre comportant plusieurs canaux. L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangentiel. C'est le seul type de module qui peut être nettoyé mécaniquement avec un système de balles de mousse qui raclent les parois des tubes. D'après **Aptel et Buckley (1996)**, l'écoulement à l'intérieur des tubes est turbulent, voire

très turbulent. À cause de la taille des canaux tangentiels, cette configuration entraîne *a priori* une dépense d'énergie plus importante que dans les autres configurations.

Modules à fibres creuses

Les fibres creuses sont assemblées en parallèle suivant deux configurations :

1. **Configuration Int-Ext** : Comme dans les tubes, l'eau à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres ; il y a écoulement tangentiel canalisé à l'intérieur des fibres.

2. **Configuration Ext-Int** : L'eau à traiter circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur des fibres ; l'écoulement entre les fibres est libre.

Dans les deux cas, les membranes sont assemblées en faisceaux et leurs extrémités sont noyées dans des bouchons de colle qui isolent le perméat de l'eau à traiter (**Buisson et al., 1998**). Un module industriel peut être constitué de dizaines de milliers de fibres. Les fibres creuses supportent des rétrolavages. D'après **Aptel et Buckley (1996)**, l'écoulement à l'intérieur des fibres creuses devrait être laminaire.

I.4.1.3 Les modes de filtration

Dans cette section, nous allons décrire les deux grands types de mise en œuvre des membranes :

- L'écoulement frontal;
- L'écoulement tangentiel.

a. Écoulement frontal

En écoulement frontal, l'écoulement se fait dans une seule direction soit perpendiculairement à la surface de la membrane.

Ce type de mise en œuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres. Le principal avantage de cette façon de tester les membranes est sa simplicité (**Belfort et al., 1994**). En effet, il n'est pas utile de recirculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le montage expérimental. Une source de pression statique (bonbonne de gaz inerte) peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration.

L'écoulement frontal est utilisé à l'échelle industrielle aussi, mais dans une proportion beaucoup moins élevée que l'écoulement tangentiel. Les principaux systèmes à membranes qui l'utilisent sont les systèmes à fibres creuses.

En filtration frontale, le courant à travers la membrane entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface de la membrane. Les espèces retenues par la membrane s'y accumulent très rapidement. En absence de courant de balayage tangentiel de la surface de la membrane, l'efficacité des processus de transport qui limitent l'accumulation à la surface de la membrane est restreinte. Ceci favorise un colmatage rapide de la membrane.

b. Écoulement tangentiel

Dans ce mode de mise en œuvre, il y a deux écoulements : un écoulement à travers la membrane qui est perpendiculaire à la surface de la membrane comme en écoulement frontal et un écoulement tangentiel à la surface de la membrane. Dans ce mode de mise en œuvre, il y a donc nécessairement une entrée (l'alimentation) et deux sorties (le perméat et le courant qui correspond à l'eau qui n'est pas passée à travers la membrane et qui est appelé concentré ou rétentat). Ce mode de mise en œuvre amène aussi à définir des canaux d'écoulement tangentiel comme étant les espaces entre les membranes (ou entre une membrane et une paroi non poreuse) où le courant d'alimentation s'écoule parallèlement à la surface des membranes et se concentre d'amont en aval en substances retenues par les membranes.

Ce type de mise en œuvre est utilisé aussi bien à grande échelle (industrielle) qu'à l'échelle laboratoire. Dans ce dernier cas, il faut noter que cela oblige à utiliser des volumes plus grands que dans le cas de l'écoulement frontal (**Belfort et al., 1994**).

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le cœur de l'écoulement.

Il est possible de définir un débit volumétrique et une vitesse d'écoulement tangentiel. Plus la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, plus les effets mentionnés ci avant (rétro-transport vers le cœur de l'écoulement) sont accentués, et par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est à cause de cela que l'écoulement tangentiel est très répandu dans les applications industrielles.

Remarquons aussi que l'écoulement frontal peut être considéré comme un cas limite de l'écoulement tangentiel, où la vitesse d'écoulement tangentiel tend vers zéro.

I.4.1.4 Caractéristiques des membranes

a. Sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité (**Pontié et al., 2001**). :

$$TR = \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \quad (I-1)$$

Il y a deux valeurs particulières du TR (valeurs exprimées en pourcentages) :

- $TR = 0\%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;
- $TR = 100\%$ signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

La transmission est définie comme l'inverse du taux de rétention.

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90 % par la membrane (**Pontié et al., 2001**). Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi il est beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, le pH et le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. C'est pour ces raisons qu'il existe de grandes différences entre les SC rapportés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC. De plus, les SC peuvent être qualifiés comme nominal, apparent, moyen ou encore absolu (**Anselme et Jacobs, 1996**). Même si le caractère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

b. Perméabilité d'une membrane (A)

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad (I-2)$$

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) :

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (\text{I-3})$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation 3, dans l'équation 2, on obtient :

$$A = \frac{Q_p}{S \Delta P_m} \quad (\text{I-4})$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔP_m .

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane.

c. Résistance d'une membrane (R_m)

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S \Delta P_m}{Q_p} \quad (\text{I-5})$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire.

En supposant que les pores d'une membrane soient cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = \frac{8\delta}{n_p \pi \cdot r_p^4} \quad (\text{I-6})$$

Où δ est l'épaisseur de la couche active de la membrane, n_p est le nombre de pores par unité de surface et r_p est le rayon des pores. Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité (Belfort et al., 1994).

I.4.1.5 Colmatage des membranes

L'utilisation des membranes s'accompagne d'un problème majeur, celui de l'encrassement ou du colmatage. Ce colmatage est le résultat de la formation d'un dépôt à la surface membranaire. Le dépôt obtenu est, en général constitué de carbonate de calcium, sulfate de calcium, de silice, bactéries ou virus et déchets biologiques.

Le colmatage modifie les propriétés filtrantes d'une membrane exceptée la compaction et la modification chimique. Le stade ultime est une obstruction des pores entraînant à la fois des variations de perméabilité et de sélectivité.

a- Facteurs généraux

Le colmatage des membranes résulte d'un grand nombre de facteurs qui interfèrent comme l'indique la figure I.4 (Fane, 1992)

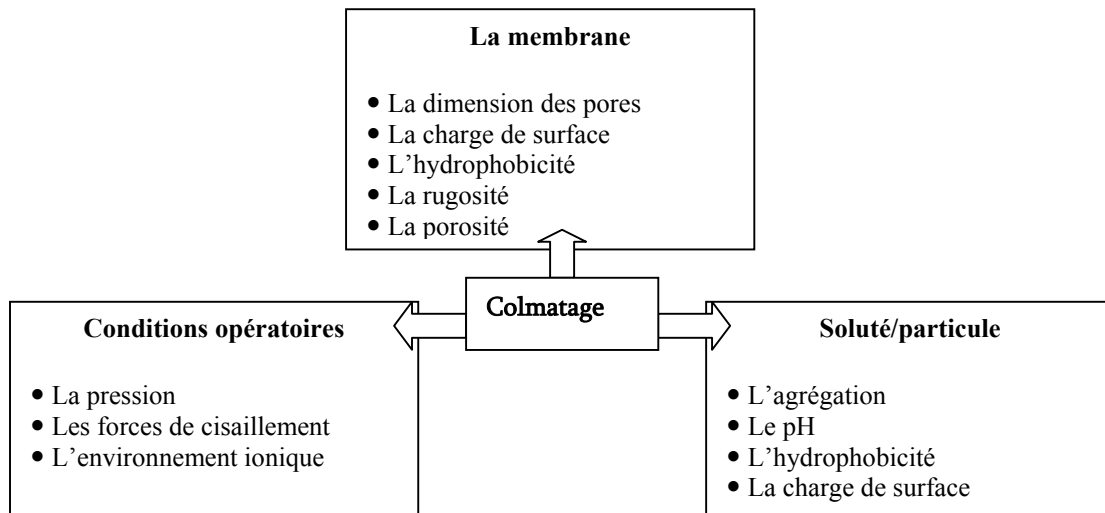


Fig. I.4 : Paramètres influençant le colmatage des membranes

Han (2004) a étudié l'influence du TRH sur le colmatage des membranes dans un BRM. L'encrassement de la membrane augmente avec TRH puisque des particules de boues ont été déposées sur la surface de membrane à TRH plus long.

b- Les formes du colmatage

Le terme de colmatage indique plus particulièrement l'obstruction progressive interne des pores de la membrane par dépôt de particules ; on le distinguera donc du dépôt en surface. Il existe plusieurs formes de colmatage (figure I.5) :

- Colmatage total des pores : Chaque particule occulte complètement un pore.
- Colmatage progressif : Les particules pénètrent et réduisent le diamètre hydraulique.

- Formation d'un gâteau : Les particules forment un gâteau assimilable à une deuxième membrane.

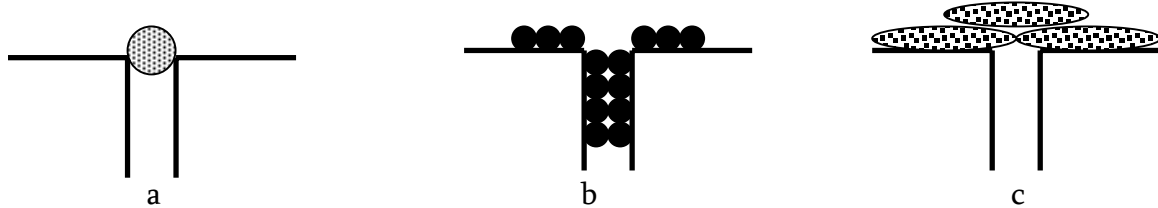


Figure I.5 : Différents types de colmatage : colmatage total des pores (a) colmatage progressif (b) formation d'un gâteau (c)

Le colmatage de la membrane a pour conséquence :

- Une décroissance progressive du flux du filtrat avec le temps.
- Une augmentation progressive de la rétention des espèces qui traverseraient la membrane.
- Un vieillissement de la membrane avec réduction du flux à l'eau pure.

c- Les stratégies de lutte contre le colmatage

L'aération

L'application des bulles d'air permet de prévenir la formation du dépôt à la surface de la membrane. L'aérateur peut être situé à l'intérieur du module membranaire (faisceau de fibres) (**Chiemchaisri (1994)**) ou en bas du module membranaire (**Kischino (1996)**, **Churchouse (1997)**, **Ueda (1997)**, **Yamamoto (1991)**, **Benitez (1995)**). L'influence du débit d'air sur le colmatage des membranes fibres creuses immergées a été étudiée par (**Ueda et al. (1997)**) en filtration des boues activées, ils observent que l'augmentation du débit d'air n'influence pas le décolmatage des membranes à partir d'un débit de $0,7\text{m}^3/\text{min}$ (pour une surface membranaire de 4 m^2). En revanche l'arrêt de l'aération provoque un colmatage sévère des membranes. **Shimizu et al. (1996)** montrent que le flux stationnaire varie linéairement avec le flux d'air appliqué (débit d'air par unité de surface membranaire), pour une filtration des boues activées avec des membranes fibres creuses immergées en polysulfone.

Le rétrolavage périodique

Les rétrolavages périodiques permettent d'améliorer la perméabilité de la membrane en réduisant le colmatage à l'intérieur des pores. L'influence du rétrolavage est d'autant plus évidente que quand le flux de filtration est élevé. Il est important d'optimiser des fréquences de rétrolavage. **Bouhabila (2001)** conclut que la combinaison entre le rétrolavage et le temps de relaxation est la meilleure stratégie d'application. Il a testé différents cycles de filtration- arrêt- rétrolavage lors de la filtration d'une boue à 27 g/l en

MES. Pour un flux de filtration de 20 l/h.m² et 1,8 m³/h d'air, un cycle de filtration de 5 min de filtration 5 s de relaxation et 10 s de rétrolavage, la résistance hydraulique diminue d'un facteur trois par rapport à la filtration en continu sans rétrolavage.

L'efficacité du décolmatage par rétrolavage est variable en fonction du type de colmatage de la membrane. Si l'encrassement est dû à la formation d'un dépôt, le rétrolavage est efficace partiellement sinon totalement (**Lacoste (1992)**). Par contre si un biofilm s'est formé à la surface de la membrane, ce biofilm aura tendance à recouvrir complètement les pores membranaires, et le décolmatage par inversion du flux de filtrat (surtout s'il est de courte durée) peut-être insuffisant pour le détacher complètement. Un contre lavage à l'air serait plus efficace.

Le nettoyage chimique

Les techniques citées précédemment ne permettent pas d'éviter totalement le colmatage des membranes. Pour éliminer ce colmatage, le nettoyage chimique de la membrane reste nécessaire de façon régulière. Il peut s'effectuer par diverses méthodes avec une efficacité plus ou moins grandes.

Les conditions de nettoyage dépendent à la fois de la membrane et de la nature du colmatage. On utilise principalement des agents détergents, basiques ou acides adaptés aux produits encrassants. Les principaux réactifs utilisés sont :

- la soude (NaOH), qui permet d'éliminer les matières organiques, elle est utilisée le plus souvent à chaud (T>60°C) et à des doses n'excédant pas 100 g/l ;
- les acides (HNO₃, H₂SO₄), HCl) qui éliminent les dépôts minéraux. L'acide nitrique est souvent employé à chaud à des concentrations n'excédant pas quelques % ;
- l'hypochlorite de sodium (NaClO ou l'eau de Javel), son pouvoir oxydant lui permet également d'agir sur les matières organiques.
- les tensioactifs.

Ces produits sont les composants essentiels des préparations commercialisés pour le nettoyage chimique des membranes.

I.4.2 L'adsorption Sur Charbon Actif

La revue de littérature qui suit sur les procédés physiques est un survol de certains principes de base de l'adsorption sur charbon actif en poudre, la coagulation et de la floculation qui serviront à l'interprétation des résultats des tests que nous avons réalisés avec ajout d'un pré-traitement aux techniques membranaires.

I.4.2.1 Définition

Le charbon actif désigne un matériau poreux à haute capacité d'adsorption, obtenu par la carbonisation de végétaux ou de minéraux. Le charbon actif est produit à partir de matières carbonées d'origine végétale ayant subi un traitement thermique appelé activation. Toutes les matières carbonées peuvent être utilisées, mais différents critères économiques réduisent le choix aux : bitume, tourbe, houille de bois, coque de noix de coco.

Pour produire du charbon actif, deux procédés sont utilisés :

- Physique : carbonisation, puis activation (à 800 / 1.000 °C sous atmosphère contrôlée, en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau) avec un rendement de 10 à 15 %.
- Chimique (surtout à partir de bois) : déshydratation par un agent chimique, carbonisation et activation (à 400 / 600 °C) simultanées avec un rendement de 40 %.

I.4.2.2 Propriétés

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif :

- Le volume poreux et la taille des pores

Selon la classification IUPAC, les tailles de pores sont réparties en trois groupes : les micropores de diamètre inférieur à 2 nm, les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm et les macropores de diamètre supérieur à 50 nm. Le volume poreux et la distribution des tailles sont mesurées par adsorption d'azote à 77 K et par porosimétrie au mercure (pour les macropores). Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 cm³.g⁻¹ (50 à 70% en volume). Les macropores permettent l'accès au réseau poreux. Les mésopores sont des pores de transport. Les micropores sont donc le siège de la plupart des mécanismes d'adsorption.

- La surface spécifique

La surface spécifique est la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme: de 500 à 1500 m².g⁻¹. Notons que ce sont essentiellement les micro et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on en déduit la surface d'adsorption.

- Les caractéristiques physiques

Elles permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif. La taille des grains conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit. Pour les applications en phase gazeuse, le charbon actif est disponible sous forme de grains de 2 à 3 mm de diamètre et de filets ou extrudés, cylindres de 3 à 5 mm de longueur obtenus à partir de charbon actif d'abord réduit en poudre puis aggloméré avec un liant et extrudé pour obtenir la forme cylindrique. La masse volumique du grain est de 0,6 à 1 g.cm⁻³. La dureté est un paramètre

important qui conditionne sa résistance au tassement, à l'attrition et aux vibrations. Elle permet d'évaluer la formation de fines (poussières), nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les tuyaux et vannes...)

- Les fonctions de surface

Ce sont des radicaux souvent oxygénés présents à la surface du charbon et liés à l'origine et à la méthode de fabrication du charbon actif. Ils peuvent influencer la sélectivité du matériau pour certaines molécules.

I.4.2.3 Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption est la fixation d'un ion ou d'une molécule de grosseur variable, dit adsorbé ou adsorbat, à la surface d'un corps appelé adsorbant. Elle se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- Diffusion extra granulaire de la matière: transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains
- Transfert intra granulaire de la matière: transfert de la matière dans structure poreuse de la surface extérieur des grains vers les sites actifs.
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs: une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

a- Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

- Adsorption physique ou physisorption: caractérisée par des interactions faibles dont l'énergie d'adsorption est inférieure à 40 kJ/mol. La force électrostatique est le principe physique fondamental qui décrit les interactions entre les molécules de soluté et de substrat. Il peut s'agir d'attractions ou de répulsions entre espèces chargées ou d'interactions entre dipôles ou encore d'interactions de type London Van der Waals ou de liaison hydrogène. La nature chimique de l'adsorbant et de l'adsorbat n'est pas modifiée. C'est un processus généralement rapide et réversible.

- Adsorption chimique ou chimisorption: dans ce cas les interactions adsorbant-adsorbat sont fortes et l'énergie d'adsorption est d'environ 80 à 400 kJ/mol. L'adsorption met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbant (substrat) et l'adsorbat (soluté). C'est souvent un processus lent, irréversible et qui nécessite une énergie d'activation élevée. La chimisorption se réalise sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat.

b- Paramètres influençant l'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend d'un certain nombre de paramètres dont les principaux sont:

- le temps de contact
- les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, concentration, solubilité, poids et structure moléculaire...
- les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : surface spécifique, porosité, granulométrie, fonctions de surface...
- les propriétés physico-chimiques du milieu telles que : la force ionique, la température, le pH...

I.4.2.4 Applications

Grâce à leur pouvoir d'adsorption, les charbons actifs sont utilisés pour des applications pratiques très nombreuses: la purification industrielle des produits chimiques, des eaux, des gaz, récupération des solvants volatils et des métaux précieux.

En industrie de textile, l'adsorption sur charbon actif est fortement utilisée. Plusieurs travaux (**Walker (2000)** ; **Malik (2002)** ; **Manuel Fernando (2003)** ; **Métivier-Pignon (2003)** ; **Órfão (2006)**) font ressortir l'efficacité de ce matériau.

Al-Degs (2000) a étudié la capacité d'adsorption des colorants réactifs anioniques (le jaune Remazol, le noir Remazol et le rouge Remazol) sur le charbon actif Filtrasorb 400 (F-400). Les résultats ont montré des capacités d'élimination élevées pour les trois colorants réactifs et des capacités distinguées pour le colorant jaune Remazol. Les capacités d'adsorption élevées pour F-400 ont été attribuées à la charge extérieure positive pendant le processus d'adsorption.

Dans d'autres travaux on trouve la combinaison de la coagulation et l'adsorption sur charbon actif pour l'élimination des colorants réactifs des rejets liquides. **Papic (2004)** a utilisé cette combinaison pour l'élimination des colorants réactifs (Rouge 45, Vert 8) d'une eau usée synthétique en utilisant Al(III) comme coagulant. Une élimination totale des deux colorants de l'eau usée a été réalisée ainsi qu'un abattement de DCO et COT de 90%.

Kannan (2001) a étudié la cinétique et le mécanisme de l'adsorption du bleu de méthylène sur un charbon actif commercial. L'auteur a fait une étude comparative entre un charbon actif commercial et d'autres charbons actifs préparés. Les résultats montrent que les charbons actifs préparés peuvent remplacer, à prix réduit, le charbon actif commercial dans le traitement des eaux résiduaires pour l'élimination de la couleur.

Lee (2006) a étudié la combinaison coagulation – adsorption sur CAP pour l'élimination des colorants réactifs (orange 16 et le noir 5) en utilisant le chlorure d'aluminium (AlCl₃) comme coagulant. L'auteur a montré que la capacité d'adsorption de l'orange 16 est plus

élevée que celle du Noir 5 et que la capacité d'adsorption sur le CAP dépend du pH de la solution. La coagulation suivit par l'adsorption est plus efficace que l'utilisation de l'adsorption avant la coagulation.

I.5 Les procédés physico-chimiques

I.5.1 La Coagulation-floculation

I.5.1.1 Principe

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent d'accélérer la décantation gravitaire des particules en suspension dans l'eau. Ce processus est utilisé lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace (**Desjardins (1990)**). Une partie importante de ces solides non décantables peut être colloïdale. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes les autres et les empêche de former des masses plus lourdes, appelées des floes, et rend difficile leur décantation. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par filtration et/ou décantation. Ce procédé est fréquemment utilisé en traitement primaire dans les stations d'épuration, assurant notamment le traitement de la DCO colloïdale. Elle utilise généralement des polymères sous forme de produits commerciaux.

I.5.1.2 Optimisation de la Coagulation

Lors de la coagulation, il faut chercher :

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

La coagulation optimale correspond au dosage de coagulant et au pH qui assurent l'atteinte de tous ces objectifs (**Edzwald et Tobiason, 1999**).

I.5.1.3. Coagulants usuels

Les coagulants usuels sont :

- Sulphate d'aluminium hydraté (appelé communément alun) : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; dosages moyens 15 à 40 mg/l, chaque ppm d'alun produit 0,26 ppm de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et consomme 0,5 ppm d'alcalinité;
- Chlorure ferrique : FeCl_3 ; moins sensible que l'alun au contrôle du pH, et meilleur dans le traitement de la couleur; chaque ppm de FeCl_3 produit 0,66 ppm de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et consomme 0,9 ppm d'alcalinité;
- Poly-alumino-silico-sulfate (PASS) : $\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{SO}_4)_c(\text{SiO}_x)_d$;
- Aluminate de Sodium : NaAlO_2 .

I.5.1.4. Floculants usuels

Plusieurs floculants sont utilisés pour faciliter la floculation :

- Polyélectrolytes : polymères de très haut poids moléculaire, qui donnent du corps et de la résistance aux flocons. Les dosages usuels sont de 0,05 à 0,5 mg/l;
- Silice activée : Silice activée par aluminate de sodium, qui alourdit les flocons et agit aussi comme adsorbant pour certains micropolluants. Les dosages usuels sont de 0,5 à 4 mg/l SiO_2 .

I.5.1.5 Applications

Très récemment plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement des colorants de textile par coagulation (**Tan (2000)** ; **Georgiou (2003)** ; **Kim (2004)** ; **Yang (2005)**), alors que d'autres ont couplé la coagulation avec les techniques d'oxydation et d'ozonation pour le traitement des rejets textile (**Kang (2002)** et **Selcuk (2005)**)

Tulay (2002) a étudié le traitement des rejets textiles par coagulation, en utilisant les coagulants $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ et FeCl_3 avec et sans présence de chaux, un bon abattement de turbidité et de coloration ont été réalisés. Le sulfate d'alumine est le coagulant le plus largement utilisé (**Edzwald (1993)**) du fait de sa flexibilité avec différents types d'eau usée et de surface et son faible coût.

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

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

L'électrocoagulation est une technique dont le principe est le même que celui de la coagulation mais ajoute l'effet du champ électrique et le dégagement de microbulles.

Alinsafi (2005) a utilisé la technique d'électrocoagulation pour le traitement des colorants réactifs et les rejets de textile. Il a été montré qu'une durée d'électrolyse de 105 min et une densité du courant de 12 mA/cm² assurent un pourcentage de décoloration compris entre 90 et 95% et un abattement de DCO compris entre 30 et 36%. Ces niveaux de paramètres opérationnels optimaux permettent d'avoir une bonne dégradation des rejets et une augmentation de la biodégradabilité.

I.6 Les procédés chimiques

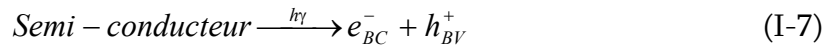
Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques "biologiquement récalcitrants". Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables. Ce sont les Techniques d'Oxydation Avancées (TOA). Les TOA les plus efficaces sont celles qui conduisent à la formation des radicaux hydroxyles °OH. Ils ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Ces méthodes sont basées sur l'irradiation U.V de l'eau à traiter, en présence d'eau oxygénée (H₂O₂/UV), d'ozone (O₃/UV) ou d'une combinaison des deux (O₃/H₂O₂/UV). (**Bali (2004) ; Rathi (2003)**) ont montré que le taux d'efficacité en terme de décoloration et de minéralisation est négligeable quand on utilise l'UV ou l'H₂O₂ seul. Les radicaux hydroxyles peuvent aussi être générés avec un semi-conducteur qui va adsorber les photons émis soit par une lampe UV soit par le soleil, lorsqu'il est au contact de l'eau : c'est la photocatalyse. Dans cette partie nous allons détailler la technique de la photocatalyse utilisée dans notre étude.

I.6.1 La Photocatalyse

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui la photocatalyse se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde entier. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage, de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

I.6.1.1 Principe

La photocatalyse consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur. Ce matériau subit une excitation qui permet à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction suivant la réaction suivante :



Le trou h^+ formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH° très oxydants (2). En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane sous sa forme cristallographique anatase. L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques (Le Roux (1997)).

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-):



Les indices BC, BV et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

Les trous h^+ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations 4 à 6) en formant des radicaux hydroxyles et R° :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes :



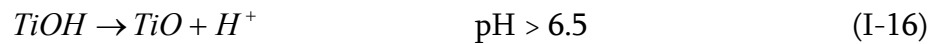
I.6.1.2 Facteurs influençant la photocatalyse

a- Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 . Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Il est de 6,5 environ pour le TiO_2 DEGUSSA P25 qui est le TiO_2 le plus utilisé en photocatalyse. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée :



$$K_{TiOH_2^+} = \frac{(TiOH) * (H)}{TiOH_2^+} \quad (\text{I-15})$$



$$K_{TiOH} = \frac{(TiO^-) * (H)}{TiOH} \quad (\text{I-17})$$

Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par **(Kormann (1991))**, $pK_{TiOH_2^+} = 2,4$ et $pK_{TiOH} = 8$. La spéciation des espèces en fonction du pH est la suivante :

$$TiOH \geq 80\% \quad 3 < \text{pH} < 10 \quad (\text{I-18})$$

$$TiO^- \geq 20\% \quad \text{pH} > 10 \quad (\text{I-19})$$

$$TiOH_2^+ \geq 20\% \quad \text{pH} < 3 \quad (\text{I-20})$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

Lorsque le pH approche du pH_{PZC} , la charge de surface de l'oxyde disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 **(Xi (2001))**. Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à pH 7 car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, de larges clusters sédimentent plus facilement que de très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. Par contre, cette variation de la taille des particules peut être un avantage pour la séparation (par sédimentation ou filtration) du photocatalyseur de la solution traitée.

Piscopo (2001) a étudié l'effet du pH (gamme 3-11) et des ions chlorures (gamme 0-0.08 mol/l) sur la dégradation photocatalytique par TiO_2 en solution aqueuse de deux composés aromatiques : le benzamide et l'acide para-hydroxybenzoïque (4-HBZ). Aucune adsorption significative n'a été détectée pour le benzamide. En plus le pH a un faible effet sur son taux de dégradation contrairement au (4-HBZ) où le taux augmente quand le pH diminue. L'effet du pH sur le taux de dégradation du (4-HBZ) ne dépend pas seulement de la surface de charge du TiO_2 mais aussi de la formation de radicaux hydroxyles libres.

(Fernandez (2002)) a étudié l'effet du pH sur la photodégradation du colorant typique « Orange II » par une étude statique multivariées. Les résultats montrent qu'à un pH acide (<3), la quantité de TiO_2 peut être réduite sans diminuer l'efficacité en terme de décoloration.

b- Influence d'accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂...)

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet d'accepteurs d'électrons tel que l'H₂O₂, (**Shu (1994)** ; **Arslan (2000)** ; **Aleboyeh (2005)**).

(**Hicham (2001)**) a étudié l'effet de l'addition du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation photocatalytique des colorants typiques de l'industrie de textile.

Il a été montré que le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène (**Baudin (2000)**). L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H₂O₂ elle est de 2,2 eV. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH° par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H₂O₂, sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Le pH du milieu joue un rôle important car l'ajout de H₂O₂ conduit à la formation de radicaux hydroperoxydes HO₂° en milieu acide :



Le pKa de la réaction précédente est de 4,88. La réaction de formation des radicaux HO₂° est donc favorisée en milieu acide. Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H₂O₂ a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

c- Influence de la concentration initiale en polluant

L'influence de la concentration en colorant sur la capacité d'adsorption de TiO₂ et sur la cinétique de dégradation a été aussi développée (**Aguedach (2005)**)

d- Influence du Type d'irradiation

L'activité photocatalytique est influencée par le type d'irradiation qui peut-être soit solaire (**Prieto (2005)** ; **Bousselmi (2000)**), UV (**Habibi (2005)**) soit lumière visible (**Madhavan (2006)** ; **Chen (2006)**).

(**Wang (2000)**) montre que certains colorants commerciaux avec différentes structures et différents groupes substituant peuvent être décolorer et minéralisés par photocatalyse solaire. Les résultats expérimentaux montrent que durant la dégradation photocatalytique le taux de décoloration est plus rapide que le taux de minéralisation.

e- Influence d'ions en solution

La présence d'ions métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+} , Fe^{3+} et Ag^+ (**Litter (1999)**).

Bukallah (2007) a étudié l'effet des ions Zn^{2+} sur l'activité du TiO_2 pour la décoloration du colorant bleu brillant.

f- Catalyseur supporté

Pour une purification de l'eau ou des gaz, le photocatalyseur (TiO_2) peut être utilisé en suspension ou supporté. Dans ce dernier cas, le catalyseur est déposé sur une plaque de verre, des fibres de verre ou d'autres types de support comme des fibres de cellulose, etc...

L'utilisation de catalyseur supporté dans l'oxydation photochimique apporte un avantage majeur pour la séparation des particules catalytiques de l'eau traitée. Différents réacteurs à catalyseur supporté ont été suggérés, et le seul problème majeur est de bien fixer le film de catalyseur sur le support approprié

Fernandez (1995) a testé différentes méthodes pour déposer le TiO_2 sur différents substrats (verre, quartz et l'acier) et il a évalué les possibilités d'utiliser ces matériaux comme photocatalyseur dans la dégradation de l'acide malique en solution.

L'activité photocatalytique en fonction de la nature du support suit l'ordre décroissant suivant : ($\text{TiO}_2/\text{Quartz} > \text{TiO}_2/\text{Acier} = \text{TiO}_2/\text{Verre} > \text{Photolyse}$), ce déclin dans l'activité est corrélé avec la présence d'impuretés cationiques (Si^{4+} , Na^+ , Cr^{3+} , Fe^{3+}) dans la couche déposée.

g- Effet de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie (E_t) est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente (E_a) soit très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20-80°C. Cependant, à très faible température (entre -40 et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation (E_a) devient positive. A l'inverse, à plus haute température (70-80°C) pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation (E_a) devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique.

Un autre paramètre a été aussi étudié pour voir son effet sur la dégradation photocatalytique de certains colorants qui est celui du type de colorant : mono ou diazoïque (**Tanaka (2000)**). L'auteur a montré qu'au niveau de la dégradation des colorants azoïques, les mono azoïques sont plus dégradables que les diazoïques, et que la dégradation

photocatalytique des colorants azoïques a lieu surtout durant l'oxydation par les charges positives (ou $^{\circ}\text{OH}$) et la réduction par l'électron de la bande de conduction et dans certaines mesures par la libération d'électron du colorant vers la bande de conduction.

La dégradation photocatalytique de deux types de colorants a été étudiée en utilisant le TiO_2 en solution aqueuse sous différentes conditions (**Faisal (2007)**), l'auteur a testé différents paramètres tels que : Le type du TiO_2 , le pH de la réaction, la concentration du catalyseur, la concentration du substrat et la présence de différents électrons accepteurs comme le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , le bromate de potassium (KBrO_3) et persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), le taux de dégradation a été influencé par tous ces paramètres.

Li (1996) montre que la majorité des colorants utilisés dans son étude peuvent être dégradé efficacement par la photo-oxydation sensitive. Le taux d'élimination de la couleur de l'eau usée est à peu près 95% après 4-6 heures de traitement. Il a été trouvé qu'il y a une relation entre la DCO, le COT et la DBO. Quand la DCO et le COT diminuent durant la réaction, la DBO augmente ce qui implique que la photo-oxydation sensitive peut améliorer la biodégradabilité de l'eau usée colorée.

Xiang-Rong (2005) a étudié la décoloration de 10 types de solutions colorées par le permanganate de potassium. L'auteur a examiné l'effet des conditions de la réaction sur l'efficacité de la décoloration. Ainsi la valeur du pH a un effet significatif sur l'efficacité de la décoloration. Lorsque le $\text{pH} < 1,5$, l'efficacité de la décoloration est très élevée. Lorsque la valeur du $\text{pH} > 4,0$, les solutions colorées ne sont toutes décolorées. La concentration en permanganate de potassium et la température ont aussi un effet significatif sur l'efficacité de la décoloration. Le taux de la décoloration par permanganate de potassium des solutions colorées était rapide et toutes les solutions colorées étaient bien décolorées. Les résultats du COT indiquent que les solutions colorées se sont dégradées incomplètement par le permanganate de potassium. Les résultats du traitement des eaux usées de textile par permanganate de potassium indiquent que l'oxydation par le permanganate de potassium doit être utiliser comme procédé de prétraitement avant le traitement biologique.

I.6.2 Autres techniques de traitement chimiques

Kudlich (1999) a utilisé dans son travail la réduction chimique des colorants azoïques en présence d'hydrogène et en utilisant comme catalyseur le palladium, comme il a étudié l'autoxydation des produits obtenus lors de cette réduction chimique.

Puisque les granules de boues contiennent des concentrations élevées en sulfure chimiquement réactif, **Van der Zee (2001)** a fait une comparaison entre l'activité biologique et chimique des boues granulaires envers la réduction de 20 colorants azoïques dans des réacteurs anaérobiques.

I.7 les procédés biologiques

On entend par épuration biologique des eaux, 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.

I.7.1 Le traitement aérobique

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés 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. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants (Hitz *et al*, 1978 ; Pagga et Taeger, 1994), et la diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants (Sani et Banerjee, 1999).

I.7.1.1 Le Réacteur Discontinu Séquentiel

a- Principe

Le procédé RDS (réacteur discontinu séquentiel), communément appelé SBR (sequencing batch reactor) s'est popularisé à la fin des années 70, avec l'essor des méthodes de programmation et d'automatisation. Il regroupe les procédés dans lesquels les phases de réactions biologiques et les processus de décantation sont effectués dans un bassin unique. Ce procédé SBR, en comparaison avec un procédé continu, exerce une pression de sélection en jouant sur les différentes cinétiques de croissance relativisant la présence de l'une ou l'autre des espèces de micro-organismes. Le réacteur SBR fonctionne de façon discontinue en culture mixte à biomasse en suspension, avec une alternance de phases aérobiques, anoxiques ou anaérobiques. Son principe illustré par la figure I.6 :

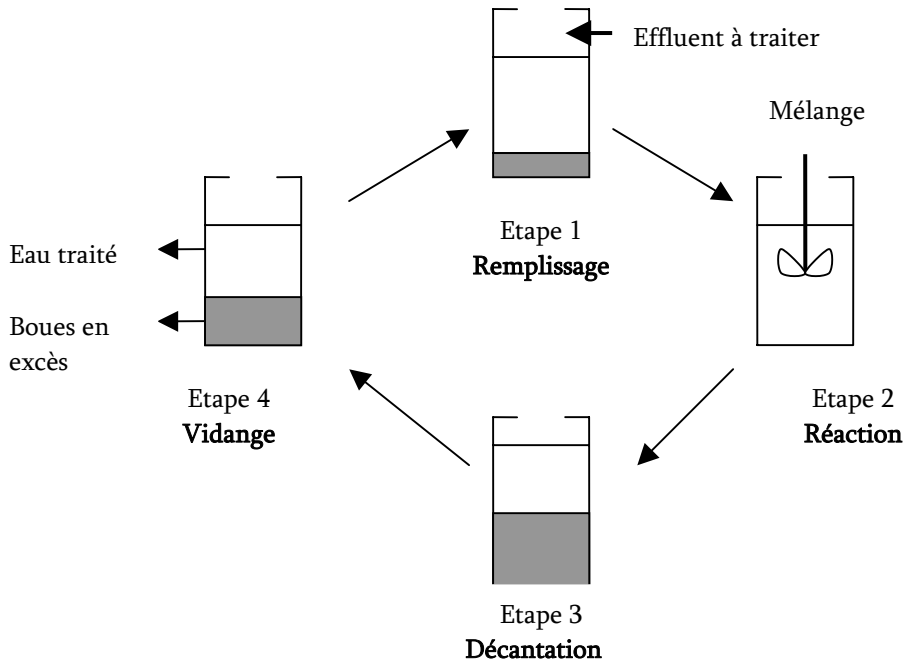


Figure I.6 : Principe du réacteur discontinu séquentiel

Les quatre phases représentées sur la Figure se résument comme suit :

- Phase de remplissage : Ajout de l'effluent à traiter dans un réacteur contenant des boues.
- Phase de réaction : Aération du réacteur jusqu'à ce que la pollution soit consommée.
- Phase de décantation : Arrêt de l'aération et les boues décantent.
- Phase de vidange : soutirage du même volume d'effluent traité que l'on avait introduit, cette phase est suivie d'un repos pour favoriser la lyse des bactéries, la consommation des substances de réserve et la régulation globale de la population bactérienne.

Le procédé SBR peut aussi être employé sans aération : anaérobie SBR (ASBR). La technologie SBR permet ainsi de réaliser le traitement de la pollution et la décantation dans un même volume et donc de réduire les coûts d'investissement. Au lieu d'une séparation spatiale des différentes étapes, elle est temporelle.

b- Applications

Grâce à son coût moins élevé, sa facilité d'opération et ses performances en terme d'abattement de la pollution, le SBR a acquis une certaine popularité dans tous les domaines. Il est appliqué surtout sur des eaux usées industrielles ou urbaines, mais aussi pour le traitement des effluents issus de l'agriculture.

Plusieurs auteurs ont étudié le traitement par SBR pour la dégradation des colorants azoïques utilisés en industrie de textile (Seshadri (1994) ; Fitzgerald (1995) ; Tan (1999 a, 1999 c) ; Lourenço (2001) ; Sponza (2002) ; Supaka (2004)). Les auteurs ont utilisé le procédé de traitement anaérobie- aérobie séquentiel.

Kang (2003) a étudié l'effet des paramètres affectant les performances de filtration dans un SBR en phase aérobie anoxique couplé un module de microfiltration immergé. Les résultats ont montré que la concentration en oxygène dissous et l'intensité du mélange ont une influence majeure sur les membranes indépendamment des phases du SBR.

Kapdan I. K. (2003) a étudié la décoloration biologique du colorant orange 16 utilisée en textile dans un SBR sous conditions anaérobiques. Il a testé différents paramètres tel que le débit ($Q=50-300$ ml/h) ; la concentration en colorant (50-600 mg/l) et la concentration d'extrait de levure (1-5 g/l). Les résultats indiquent que plus de 90% d'efficacité peut être obtenu en utilisant 350mg/l du colorant, un débit de 200 ml/h et une concentration de 3g/l d'extrait de levure comme seule source de carbone.

Le même auteur **Kapdan I. K. (2005 a)** a étudié l'effet des boues et de la concentration initiale en colorants sur les performances d'abattement de couleur et de DCO dans un SBR anaérobie - aérobie. L'auteur a trouvé que la phase principale d'élimination de couleur dans ce système d'opération était la phase anaérobie, puisque l'efficacité d'élimination de couleur était plus de 95% dans les conditions d'anaérobie et donc la contribution de la phase aérobie pour éliminer la couleur était négligeable.

Dans un autre travail, **Khehra (2006)** a étudié la capacité d'un SBR aérobie anoxique à décolorer le colorant azoïque C.I rouge acide 88. Une complète décoloration et une élimination de DCO de 98% a été réalisée en utilisant une concentration en colorant de 100 mg/l. De plus, le colorant azoïque a été transformé en aminophtalène après le traitement anoxique.

D'autres travaux se sont basés sur l'étude de l'effet du TRH sur l'efficacité d'un SBR à décolorer des effluents de textile. (**Kapdan I. K. (2005 b)**) a montré que des temps de rétention élevés causent une diminution de l'efficacité de décoloration.

I.7.1.2 Le Bioréacteur Membranaire (BRM)

a- Principe

Le bioréacteur à membrane (BRM) est le résultat du couplage d'un procédé de traitement biologique avec une séparation membranaire qui permet de retenir la biomasse et de produire un perméat dépourvu de matière en suspension, bactéries et virus. La membrane d'ultrafiltration ou de microfiltration remplace la décantation secondaire généralement utilisée dans les stations d'épurations conventionnelles.

b- Les configurations du BRM

Deux configurations de bioréacteurs à membrane sont le plus souvent rencontrées en épuration biologique d'eaux usées :

- Les bioréacteurs à membrane en boucle externe (Fig. I.7) où la suspension est pompée du bioréacteur vers le module membranaire placé à l'extérieur. Un système de vannes sur la boucle de recirculation permet de régler la pression transmembranaire et le débit de purge. Les modules tubulaires ou les modules plans sont les plus adaptés à ces conditions opératoires.

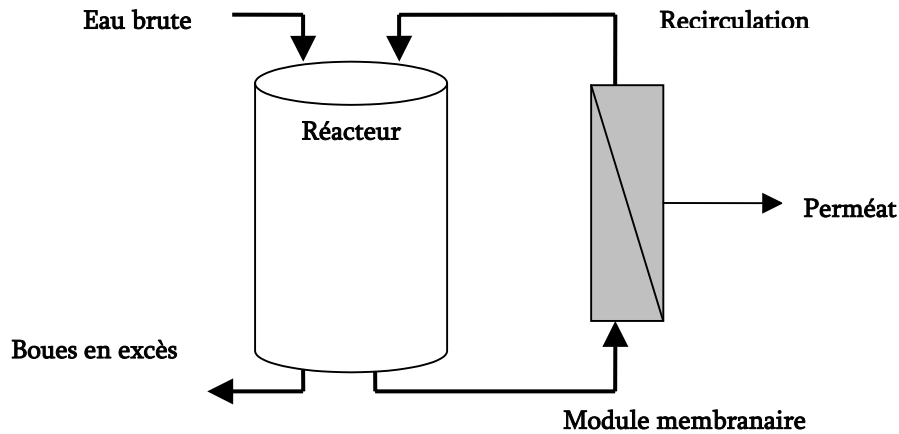


Figure I.7 : Bioréacteur à membrane avec boucle externe

- Les bioréacteurs à membranes immergées (Fig. I.8) où le module est placé à l'intérieur du réacteur. La pression transmembranaire est créée par l'utilisation d'une pompe de suction ou dans certains cas, par la mise sous pression du bioréacteur. Les modules membranaires utilisés sont généralement des fibres creuses et dans certains cas des modules plans ou tubulaires.

La configuration immergée semble être la plus économique en terme de consommation d'énergie (Huang et al 2001)

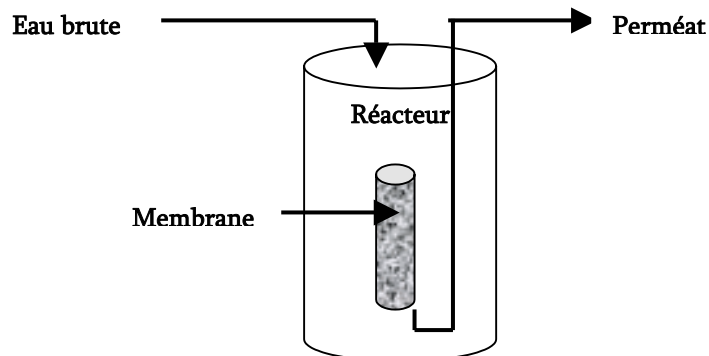


Figure I.8 : Bioréacteur à membrane immergée

c- Avantages et domaines d'application

Parmi les avantages d'un BRM on distingue :

- La bonne qualité de l'eau traitée car l'utilisation des membranes permet de séparer totalement les colloïdes et les solides.
- La faible production des boues ce qui réduit les coûts d'investissement et de fonctionnement de la filière boues.
- La possibilité d'utiliser des charges massiques plus élevées que celles utilisées dans les installations de traitement traditionnelles. **Jefferson (2000)** a utilisé une concentration en biomasse de 20 g.l⁻¹, alors que **Yamamoto (1989)** a utilisé 30 g.l⁻¹, contrairement aux procédés conventionnels dans lesquels on utilise des concentrations en biomasse inférieures à 5 g.l⁻¹ afin d'éviter les problèmes liés à la décantation des floccs concentrés.

La combinaison de BRM a été appliquée dans plusieurs domaines, comme en production de l'eau potable où son utilisation est envisagée surtout pour la dénitrification (**Chang (1993)**), en biotechnologie (**Boyaval (1996)**, **Suzuki, (1994)**), en épuration des eaux usées domestiques (**Chiemchaisri (1993)**), huileuses (**Knoblock (1994)**), synthétiques (**Pankhania (1999)**) ou de textile (**Machenbach (1998)**, **Schoeberl (2005)**, **(2004)**). Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été couplées au BRM tel que :

- La biodégradation par un champignon (**Tak-Hyun Kim (2004)**), dans cette étude l'auteur a travaillé avec trois colorants dans le but de les décolorer avec un BRM en utilisant un champignon : *Trametes versicolor* KCTC 16781 et des membranes d'osmose inverse (OI). Le carbone organique total et la couleur sont efficacement supprimés par les procédés combinés de BRM et OI. Particulièrement, la plupart des colorants sont décolorés par *Trametes versicolor*, mais la grande partie du COT est éliminée par le procédé membranaire d'OI.

Bouhabila (1998) s'est basé sur la caractérisation du fonctionnement d'un BRM à fibres creuses immergées pour l'épuration d'eau usée domestique ou d'un effluent synthétique.

Lee (2003) a étudié les caractéristiques physico-chimiques et biologiques des boues dans un bioréacteur à membranes immergées ainsi que les facteurs qui influencent sur le colmatage des membranes. L'auteur a choisi trois différents temps de rétention 20, 40 et 60 jours à un flux constant du perméat 9 l/(m² h) avec des membranes de microfiltration à fibres creuses.

Kishino (1996) a choisi un bioréacteur à membranes immergées pour le traitement d'une eau usée domestique. L'auteur a étudié les propriétés du traitement et l'effet de la température. Un taux élevé d'abattement de DBO (environ 98%) a été réalisé et bien que la charge en NH₄-N soit élevée, un taux élevé d'élimination (environ 95%) a été également obtenu au-dessus de 13°C.

Dans un autre travail, (**Zhang 2005**) a comparé un bioréacteur membranaire conventionnel (CMBR) et un bioréacteur membranaire en mode discontinu séquentiel (SBBR) pour favoriser l'élimination de l'azote et du phosphore d'une eau usée. La

moyenne d'abattement de DCO est de 94,9 et 97,7% dans le (SMBR) et (CMBR) respectivement durant les 8 mois d'expérience. Le système (SMBR) montre de bonnes performances par rapport au (CMBR) en terme d'élimination d'azote et du phosphore à différents rapports DCO/NT.

Goltara (2003) a utilisé aussi la configuration d'un bioréacteur membranaire en mode discontinu séquentiel pour le traitement d'une eau usée de tannerie. Des taux d'abattement d'ammonium et de DCO de 100% et 90% ont été réalisés respectivement. Le taux d'élimination du NT varie entre 60% et 90%.

Li (2005) a étudié les performances de filtration d'un bioréacteur à membranes immergées avec ou sans ajout du CAP sur le même effluent et même conditions opératoires. L'auteur a fait une comparaison des caractéristiques de filtration entre le CAP biologique et les boues activées dans le BRM. La perméabilité des membranes du système à CAP biologique était meilleure que celle du système à boues activées, l'ajout du CAP a non seulement réduit les colloïdes et les substances polymériques extracellulaire (SPE) mais également a augmenté l'incompressibilité de la structure des floes.

Yoon (2004) a fait une comparaison à l'échelle pilote d'un bioréacteur membranaire et un procédé chimique et biologique combiné pour voir l'efficacité du traitement par rapport à la réduction de la matière organique, du phosphore et de l'azote.

Dans une autre étude, **Rozzi (2000)** a traité un effluent secondaire de textile (80% textile, 20% municipal) par un module d'OI à faible pression comme post-traitement d'une part à un bioréacteur à membrane de microfiltration et d'autre part à une unité de filtration et coagulation et ceci dans le but de voir les performances de chaque combinaison vis-à-vis de la protection des membranes d'OI du colmatage.

Ueda (1999) a traité une eau usée domestique par BRM à membrane de MF avec filtration gravitationnelle. La filtration membranaire a été continuée jusqu'au 371^{ème} jour sans nettoyage des membranes et elle est restée stable après nettoyage. Des taux d'abattement moyens de DBO, COT, SS, NT, phosphore total et bactéries coliformes de 99, 93, 100, 79, 74% et 6-log unités ont été obtenus respectivement.

I.7.2 Traitement anaérobique

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobique 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 DCO et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobique 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 (**Pagga et Taeger, 1994**). La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques

que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines (Weber et Wolfe, 1987 ; Carliell *et al.*, 1995)

Les colorants azoïques résistent à la biodégradation sous les conditions aérobiques (Pagga et Brown, 1986 ; Jimenez et al, 1988 ; Shaul et al, 1991 ; Ganesh et al, 1994 ; Pagga 1994) mais ils subissent facilement la coupure de la liaison azoïque dans des conditions d'anaérobiose (Brown, 1981 ; Brown et laboureur, 1983 ; Carliell et al, 1994 ; Razo-flores et al, 1997 ; Beydilli et al, 1998)

Lee (2005) a étudié l'efficacité d'utiliser une culture mixte halophile pour la décoloration de deux colorants industriels (anthraquinone et phtalocyanine) dans des conditions aérobiques et anaérobiques. Les deux colorants anthraquinones et phtalocyanines n'ont pas été décolorés dans les conditions aérobiques.

En revanche, dans des conditions d'anaérobiose, le colorant anthraquinone a été aisément décoloré avec un taux de décoloration supérieur à 87% dans moins de 2 jours d'incubation, tandis qu'une décoloration partielle du colorant phtalocyanine a été observé.

Un effluent de textile stimulé, contenant un colorant azoïque réactif, a été traité en utilisant les systèmes anaérobiques et aérobiques (O'Neill, 1999). Jusqu'à 78% de la couleur du colorant PROCION Red H-E7B a été enlevé par traitement anaérobique. Aucune diminution de couleur ne s'est produite en conditions d'aérobiose.

Une élimination de DCO moyenne de 35% et une DBO de 71% ont été réalisées par le traitement anaérobique avec une élimination de DCO moyenne de 57% et un enlèvement de DBO de 86% étant réalisé après le traitement combiné.

I.8 Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons rappelé des notions importantes concernant la pollution surtout la pollution industrielle et plus précisément celle de l'industrie de textile. Le problème est de plus en plus grave lorsqu'il s'agit d'une pollution industrielle induite par des colorants de textile qui sont toxiques et nécessitent un traitement efficace avant son rejet dans le milieu naturel.

Ainsi, nous avons rapporté des généralités sur les différentes techniques de traitement des rejets textiles (physiques, chimiques ou biologiques), leurs applications dans le domaine de traitement des eaux, leurs avantages et inconvénients. La figure I.9 regroupe l'ensemble des techniques de traitement utilisées.

A cet effet, nous avons consacré le deuxième chapitre à descriptif détaillé de ces procédés de traitement ainsi que les méthodes d'analyse utilisées dans toute l'étude.

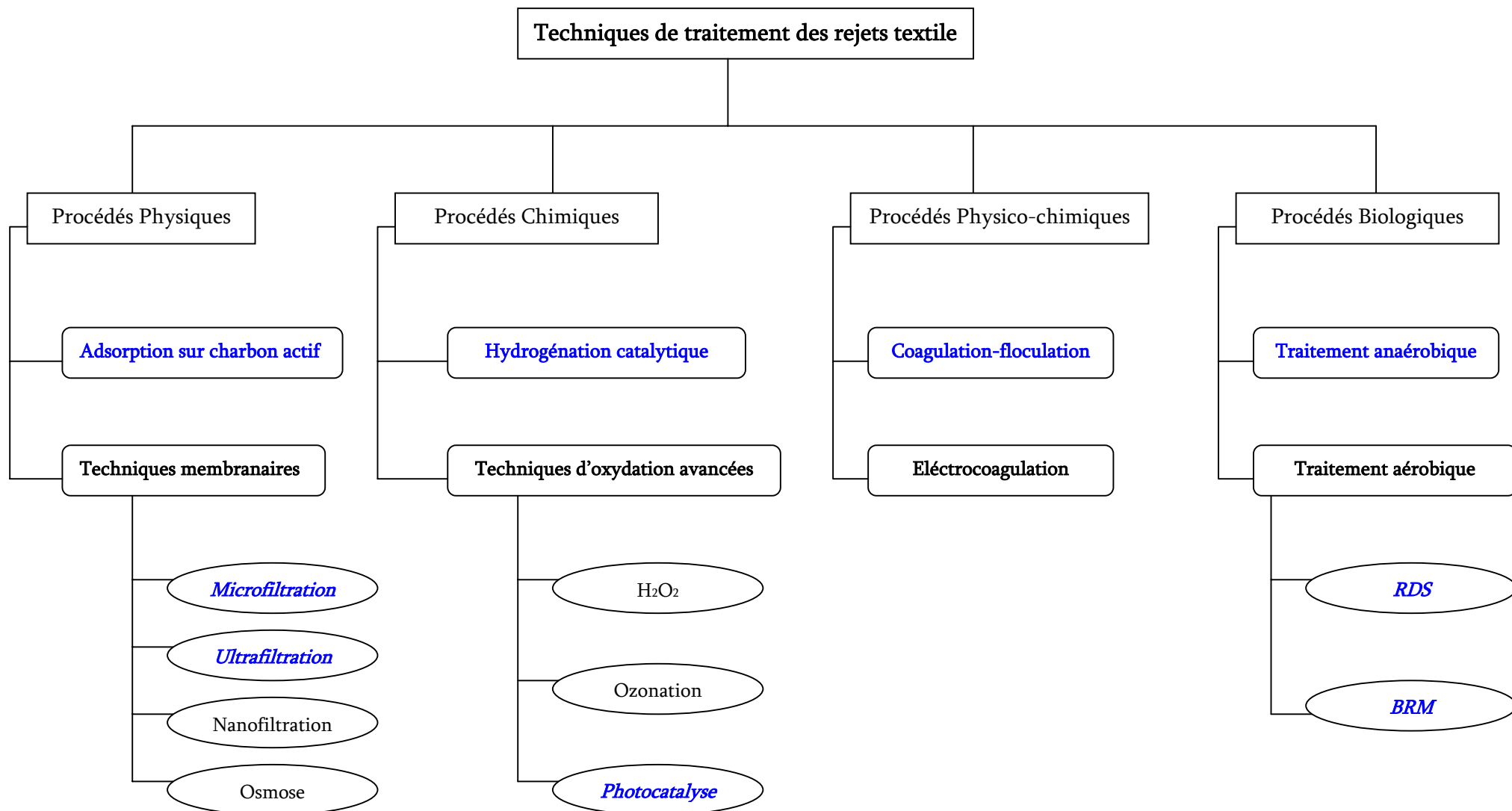


Figure I.9 Les différentes techniques de traitement des rejets textiles utilisées

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre comporte deux parties. La première concerne la description de l'unité de teinture de textile sur laquelle le travail expérimental a été basé, ainsi que les appareils de tricotage et de teinture utilisés pour les procédés de fabrication et de teinture. La deuxième partie est consacrée aux méthodes analytiques et appareils de mesure qui ont été mis en œuvre pour la caractérisation de tous les rejets.

II.1 Présentation des sites de prélèvements et des appareils pilotes

II.1.1 Société TENMAR de teinture de textile

II.1.1.1 Activités principales de l'unité industrielle

La société TENMAR TT est l'une des unités industrielles qui ont connu un important développement dans le secteur de l'industrie de textile au Maroc. Le groupe PETIT BATEAU a créé cette unité industrielle en septembre 1998 et l'a localisée dans la zone industrielle SIDI GHANEM à Marrakech, avec comme activité principale la transformation du fil de coton en tricot teinté, blanchi ou lavé avec un taux de production de 30 tonnes par semaine. Le fil à tricoter provient de plusieurs pays : France, Tunisie, Thaïlande ou Espagne.

II.1.1.2 Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication est constitué par une chaîne allant du tricotage jusqu'à la teinture et le finissage (Figure II.1)

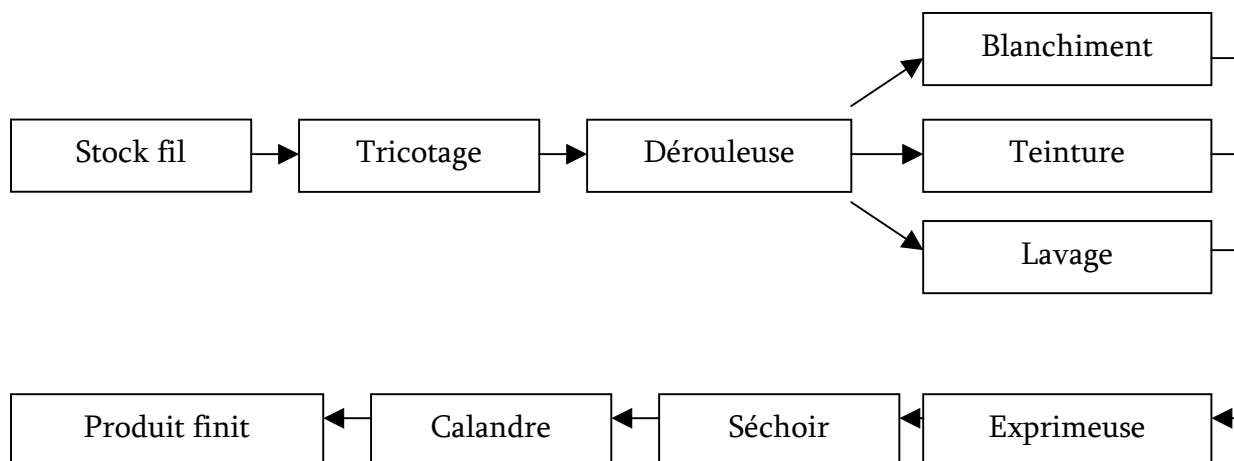


Figure II.1 : Le procédé de fabrication du tricot

Atelier Tricotage

L'atelier de tricotage assure la fabrication du tricot, il est constitué de 24 machines de trois marques : Mailler (Allemagne), Terrot (Italie) et Aurision (Allemagne)

Le fil à tricoter est placé sur des contres ou sur des portes bobines, son passage vers les machines est dirigé par des passes fil.

Le tricotage se fait à l'aide de deux types d'aiguilles : une aiguille verticale se trouvant dans le plateau et l'autre horizontale dans le cylindre qui est de diamètre 1424 mm. Chaque machine présente 3360 aiguilles et peut tricoter 28,5 kg du fil 1/60 en 3830 tours pendant 3h et 28,5 kg du fil 1/50 en 3000 tours pendant 2h.

Chaque machine de tricotage est contrôlée par un coffret de commande avec : un système de tirage de tricot, un système pour éclairage, un système de ventilation pour éliminer les filatures du coton, un système de sécurité et une indication du nombre de tour.

Atelier teinture

Le tricot provenant de l'atelier précédent y subit différentes procédures selon la commande et sera prêt, à sa sortie, à être livré aux ateliers de confection.

Cet atelier comprend : Une dérouleuse, deux machines de teinture, trois machines pour lavage et blanc, une exprimeuse, un séchoir et une calandre.

La dérouleuse : Machine actionnée par un moteur permettant de dérouler le tricot dans un chariot. Un control visuel est nécessaire pour vérifier si le tricot ne présente pas de défaut.

Les machines de teinture : On distingue deux types de machines : machine de teinture à basse température (M.C.S) et machine de teinture réservée provisoirement au blanchiment et au lavage (C.B.S)

Le principe de fonctionnement de la machine est basé sur l'entraînement du tissu au moyen d'un rouleau de traction et d'un bain de teinture dans lequel le tricot est trempé. L'étape de lavage permet d'éliminer du tricot toute impureté telle que poussière, huiles, etc. Le blanchiment produit du tricot de couleur blanche. L'opération dure 5h pour le blanc, 3h pour le flocon et le lait.

L'exprimeuse : Machine qui permet en premier lieu d'éliminer l'eau du tricot pour faciliter l'étape de séchage, et lui assurer en plus une stabilité et un bon aspect.

Le séchoir : Il s'agit d'un séchoir à gaz à trois brûleurs et trois ventilateurs. Il permet le séchage du tricot qui sort avec un taux d'humidité compris entre 3,5 et 4,5 %. La température de séchage est gardée constante autour de 140°C.

La calandre : Les principales fonctions assurées par cette machine sont : la régulation de la laize afin d'assurer une bonne stabilité du produit fini et le repassage du tricot pour éliminer les plis et les déformations.

II.1.1.3 Procédé d'ennoblissement

Les procédés d'ennoblissement regroupent les procédés de blanchiment, flocon, lin lavage et teinture. Tous ces procédés consomment une grande quantité d'eau et utilisent un nombre important de produits chimiques organiques et minéraux, sels, colorants et additifs chimiques.

a- Procédé de teinture

La teinture est une opération au cours de laquelle le colorant soluble ou solubilisé contenu dans le bain de teinture se fixe d'une manière plus ou moins irréversible sur la fibre préparée. Elle comporte trois étapes :

- L'adsorption ou le dépôt du colorant sur la surface de la fibre
- La diffusion ou la pénétration des molécules du colorant dans la fibre
- La fixation par réaction chimique d'une façon plus ou moins irréversible.

La procédure de teinture s'effectue en quatre étapes principales : Blanchiment, teinture, rinçage et adoucissement.

Le Blanchiment : cette étape a pour rôle d'éliminer les impuretés (cires, graisses, puces et substances colorées qui lui donnent une teinte beige foncée) du coton.

La teinture : étape de fixation des colorants sur les fibres cellulosiques par réaction chimiques

Le rinçage : étape qui regroupe un rinçage à chaud et un rinçage à froid.

L'adoucissement : dernière phase qui consiste à donner un touché doux au tricot par l'ajout d'adoucissant.

b- Procédé de blanchiment

Le blanchiment est une opération qui consiste à blanchir le tricot et à lui donner son éclat et sa vivacité. La procédure de blanchiment s'effectue en cinq heures pour 230 kg de tricot en passant par six étapes y compris les rinçages :

Le pré-traitement : c'est une étape qui rassemble le mouillage et le débouillissage (élimination des cires, des graisses et des sels alcalino-terreux), pour avoir un pouvoir absorbant uniforme et une imprégnation régulière.

Le Blanc Chimique : une étape qui consiste à oxyder, par le peroxyde d'hydrogène, les impuretés du coton sans dégrader la cellulose.

Le rinçage.

L'azurage : une étape qui a pour rôle de parfaire l'effet de blancheur, en neutralisant le très faible aspect jaunâtre qui subsiste après le blanchiment, par l'ajout de l'hydrosulfite de soude, le sulfate de soude (électrolyte qui fixe l'azurant) et un azurant optique.

L'adoucissement : étape qui consiste en l'ajout d'adoucissants, d'un séquestrant et d'un agent anti-bactérien, avec l'ajustement de pH.

c- Procédé du flocon et du lin

Le flocon et le lin consistent en un demi-blanchiment. Le flocon diffère du lin au niveau de la quantité du peroxyde d'hydrogène et de la lessive de soude à ajouter.

La procédure consiste en un blanchiment au peroxyde d'hydrogène, suivi d'un rinçage et un adoucissement par ajout d'adoucissant et agent anti-bactérien.

d- Procédé de lavage

La procédure de lavage est effectuée selon trois étapes : le lavage, le rinçage à froid et l'adoucissement.

II.1.2 Description des pilotes

II.1.2.1 Le charbon actif en poudre (CAP)

Le traitement par CAP est utilisé dans un bac de stabilisation d'un volume de 30l. L'étude de l'adsorption des colorants sur charbon actif s'est basée sur l'utilisation d'un charbon actif commercial utilisé dans le traitement de l'eau potable à l'ONEP. Ces caractéristiques sont données dans le tableau II.1

Tableau II.1 Caractéristiques du charbon actif en poudre

Caractéristiques	Valeur
SBET (m ² /g)	841
SDR surface area (m ² /g)	635
Γ _{max} du bleu méthylène (mg/g)	173
Γ _{max} de l'iode (mg/g)	820
pH pzc	7,7

SBET = Surface spécifique par méthode Brunauer, Emmett and teller

SDR = Surface spécifique par méthode DR

Γ_{max} = Capacité maximale d'adsorption

PH pzc = pH au point de charge zéro

II.1.2.2 La coagulation floculation

Dans les essais de coagulation floculation par jar-test nous avons testé deux coagulants le sulfate d'alumine Al₂ (SO₄)₃ et le chlorure ferrique FeCl₃ ainsi qu'un floculant

polyélectrolyte. Le système « jar-test » est constitué de six béciers munis de mobiles à palettes et contrôlé manuellement.

II.1.2.3 Le réacteur membranaire

Le pilote est représenté sur la figure II.2; ce pilote est constitué d'une cuve aérée d'un volume de 10 l dans laquelle un module membranaire est immergé. Le module membranaire est constitué par un ensemble de membranes en fibres creuses de microfiltration et/ou ultrafiltration (Polymem, Toulouse, France) dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.2

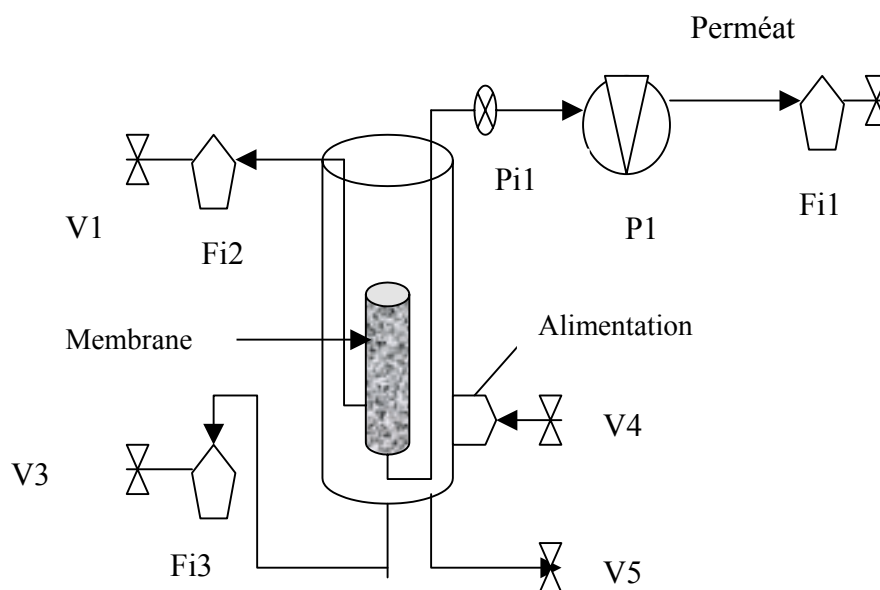


Figure II.2 : Schéma du réacteur membranaire; Fi1: débitmètre de production du perméat; Fi2: débitmètre d'aération module; Fi3: débitmètre d'aération de la cuve; P1: pompe péristaltique; Pi1: manomètre; V1: vanne de production; V2, V3: vanne d'aération; V4: vanne d'alimentation; V5: vanne de vidange

L'aération est assurée par de l'air comprimé qui permet d'avoir des conditions hydrauliques favorables à la non formation de dépôts à la surface des membranes. Une pompe péristaltique aspire le liquide au travers de la paroi des membranes et dirige ensuite l'eau traitée via une vanne vers le stockage.

Tableau II.2 Caractéristiques des modules membranaires

	UF	MF
Matériau	Polysulfone	Polysulfone
Diamètre extérieur	0,72 mm	0,72 mm
Diamètre intérieur	0,38 mm	0,33 mm
Nombre de fibres	221 en U	221 en U
Surface	0,30 m ²	0,30 m ²
Taille des pores	0,08 µm	0,2 µm

II.1.2.4 Les réacteurs photocatalytiques

a-Montage expérimental :

La photocatalyse est réalisée dans deux réacteurs photocatalytiques (Fig.II.3) l'un en inox et l'autre en aluminium avec une surface de (30 * 30 cm²) sous irradiation UV par deux lampes à 15W chacune (Longueur d'onde = 365 nm) (Alinsafi et al., 2006a). Le catalyseur utilisé est du TiO₂ (PC500, Millemium) supporté sur soit des fibres en cellulose (Ahlstrom, Pont-Évêque, France) soit des fibres de verre (Ahlstrom, Pont-Évêque, France). Un film de PTFE a été déposé sur le métal pour éviter que la solution à traiter soit en contact direct avec le métal. La circulation de la solution colorée pendant 2h dans le réacteur se fait à l'aide d'une pompe péristaltique qui assure un débit continu de 200 ml/min. La décoloration est évaluée par le calcul de la variation de l'absorbance à λ_{\max}



Figure II.3 Réacteur photocatalytique

b- Le catalyseur TiO₂

Nous avons utilisé deux types de supports :

-*Les fibres de verre* : Ce support provient de la firme Ahlstrom (Pont-l'évêque, France) : les suspensions de TiO₂ (à une concentration de 20g/m² avec une surface spécifique de 250 m²/g) sont fixées sur des fibres de verre par compression physique.

-Les fibres de cellulose : Ce type de support est constitué de 2g/m² de Zéolithe UOP 2000, 18g/ m² de TiO₂ Tiona PC 500 et 20 g/ m² de SiO₂ Snowtex 50.

II.1.2.5 Le Traitement en aérobiose

a- Le Réacteur discontinu séquentiel (RDS)

Dans cette partie on a utilisé trois RDS. Chacun est constitué d'un cône et d'un cylindre qui le surplombe. Le volume utile est de 3 litres (fig.II.4). Les réacteurs ont été utilisés en parallèle avec un cycle de fonctionnement de 24h conçu pour favoriser la nitrification : alimentation manuelle avec le substrat (1,5 litre), aération (21,25 heures), décantation (1 heure), purge (0,5 heures), phase d'aération (0,75 heures). Chaque réacteur est inoculé avec un volume de boues activées de 1,5 litres. La concentration initiale en solide en suspension dans les réacteurs est de 5,2 g/l



Figure II.4 : Le réacteur discontinu séquentiel

b- Le bioréacteur membranaire (BRM)

Le BRM (fig. II.5) est constitué d'un réacteur de 3 litres dans lequel est immergé un mini-module de membranes de microfiltration en polysulfone (tableau II.2), avec un diamètre de pores 0,01µm et de fibres 0,96 µm. Le pilote membranaire est inoculé par un volume de 2 litres de boues activées prélevés de la station (Nancy-Maxéville). La biomasse a subi une acclimatation par du substrat à base d'extrait de viande (voir II.1.4). Deux pompes péristaltiques (Masterflex®) assurent l'alimentation en substrat et la récupération du perméat. Le débit d'alimentation et de récupération Q_a et Q_r sont constants. L'aération est assurée par un diffuseur d'air.



Figure II.5 : Le pilote du bioréacteur membranaire

II.1.2.6 Le traitement en anaérobiose

Voir les détails dans la section : Déroulement des essais.

II.1.3 Les colorants

Les colorants qui ont fait l'objet de cette présente étude sont des colorants réactifs Drimarène fabriqués par la société Clariant (Mutenz, Suisse). Ces substances sont conçues pour une teinture par épuisement qui nécessite un long temps de contact entre le bain et le textile afin d'assurer le transfert des colorants jusqu'au sein de la fibre cellulosique. Ils se combinent chimiquement à des groupes réactifs de la fibre.

Le tableau II.3 donne les différents colorants étudiés avec leurs noms commerciaux et quelques caractéristiques. Les colorants sont caractérisés par leur pH et leurs spectres d'absorbance et principalement la longueur d'onde à l'absorbance maximale. Les solutions des colorants sont préparées avec de l'eau distillée.

Tableau II.3. : Les colorants réactifs utilisés (DR = Drimarène)

Colorant	λ_{\max}	pHi
Vert DR K4GN CDG	661	8,13
Vert DR K5BL CDG	658	6,35
Orange DR KGL CDG	398	5,76
Bleu DR KBL CDG	591	5,87
Violet DR K2LR CDG	549	5,04
Bleu DR K2LR CDG	614	6,45
Rouge DR K4BL CDG	542	6,48
Noir DR K4BL CDG	599	5,52
Acide Orange 7	484	***

II.1.4 Les substrats

Substrat d'alimentation du BRM

L'alimentation du BRM est effectuée à l'aide d'un milieu à base d'extrait de viande. On utilise 628 g d'extrait de viande (Viandox®, Amora, Dijon, France), 33,82 g de saccharose, 27,06 g de chlorure d'ammonium et 3,68 mL d'acide phosphorique concentré par litre de substrat concentré. On répartit cette solution concentrée dans des flacons de 50 mL que l'on congèle. La dissolution d'un flacon de 50 mL dans 36 litres d'eau potable permettra d'obtenir le substrat 1 à 200 mgO₂/l de DCO.

Substrat d'alimentation du RDS

L'alimentation est effectuée par une eau usée municipale de la station d'épuration (Nancy-Maxéville) collectée après décantation primaire. Sa DCO moyenne est de 200 ± 30 mg/l et sa teneur en N-NH₄ est de 40 ± 10 mg/l, dépendant du moment de la journée auquel le prélèvement à la station est effectué.

II.2 Les méthodes analytiques

II.2.1 Les matières sèches : MS

La détermination des matières sèches revient à faire sécher un volume de boues (20 ml) et à déterminer après évaporation totale de l'eau pendant 12h à 105°C, la masse de matières sèches restantes. Cette matière sèche correspond à l'ensemble des matières en suspension et matière soluble.

Pour cela on pèse une coupelle propre et sèche : P1 en g. On introduit 20 mL de boues que l'on place au four à 105°C, après 12 h, on repèse la coupelle : P2 en g.

La concentration s'exprime par : $MS (g/L) = (P1-P2).1000/20$

II.2.2 Les matières en suspension : MES

La mesure des MES est réalisée à l'aide d'un équipement de filtration sous vide qui permet le passage de l'eau analysée (50 mL) au travers d'un filtre de porosité 5 µm. Les MES sont retenues sur le filtre et sont séchées à 105°C pendant 24 heures de manière à éliminer l'eau retenue sur celui-ci. On détermine au préalable la masse du filtre sec au départ (M1 en g) et la masse du filtre avec les résidus après séchage (M2 en g).

La concentration s'exprime par : $MES (g/L) = 1000.(M2-M1)/50$

II.2.3 Le pH

La mesure du pH est effectuée par l'intermédiaire d'une électrode combinée (mesure et référence) (pH-mètre PHM220 (Radiomètre, Villeurbanne, France) avec une sonde Prolabo (Paris)). La sonde est étalonnée avec trois solutions tampons de pH 4,7 et 10.

II.2.4 Le carbone organique total : COT

L'analyse du carbone organique total (COT) provient de la nécessité d'analyser les matières organiques contenues dans les eaux usées. Le COT est défini comme la quantité de carbone présent dans les matières organiques dissoutes et en suspension. Cette mesure implique l'oxydation par combustion (à une température de 680°C) du carbone organique contenu dans un échantillon. La détection et la quantification du produit oxydé (CO₂) et enfin la présentation du résultat en masse de carbone par volume d'échantillon.

L'appareil est un COT mètre de type Appollo 9000 (TEKMAN- DOHRMANN). Le carbone est tout d'abord converti en CO₂ dans le four à combustion. Un gaz vecteur balaie ensuite le CO₂ produit à travers un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR). Le NDIR, sensible à la fréquence d'absorption du CO₂, génère un signal non linéaire. Ce signal est alors linéarisé et intégré sur la durée d'analyse de l'échantillon. La surface obtenue est ensuite comparée aux données de calibration mémorisées et une teneur en carbone exprimée en parties par million (ppm) est alors calculée.

II.2.5 La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

On définit l'absorbance A d'une solution comme :

$$A = \log I_0/I$$

Loi de Lambert-Beer

Pour une longueur d'onde l donnée :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda * l * c$$

où ε_λ = coefficient d'extinction du chromophore ($\varepsilon = f(\lambda)$)

l = longueur de l'échantillon en cm

c = concentration molaire de la solution

Au LSGC, le spectrophotomètre utilisé est un SECOMAM Anthélie Light®, possédant une gamme spectrale de 200 nm à 900 nm. La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité de 0, 1 nm. Une cellule en quartz de 10 mm a été employée. Deux sources de lumière sont utilisées : une lampe visible tungstène halogène et une lampe UV au deutérium. La vitesse de balayage a été fixée à 1200 nm/min. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau déminéralisée.

Au laboratoire de biotechnologie environnemental à Braga (Portugal), la coloration a été mesurée par spectrophotométrie (Spectrophotomètre UV/vis Jasco V560) en mesurant l'absorbance maximale à la longueur d'onde spécifique de chaque colorant

II.2.6 La turbidité

La turbidité permet de nous donner des renseignements sur la transparence d'un liquide. Elle traduit la présence de particules en suspension dans l'échantillon. La méthode qui a été employée mesure la lumière transmise à 450 nm avec un spectromètre DR/2400 (Hach). Les résultats sont exprimés en unités FTU (Unité Formazine de Turbidité) dans une gamme de 0 à 450 FTU. Le blanc a été réalisé avec de l'eau déminéralisée. (Courbe d'étalonnage : Fig. II.6)

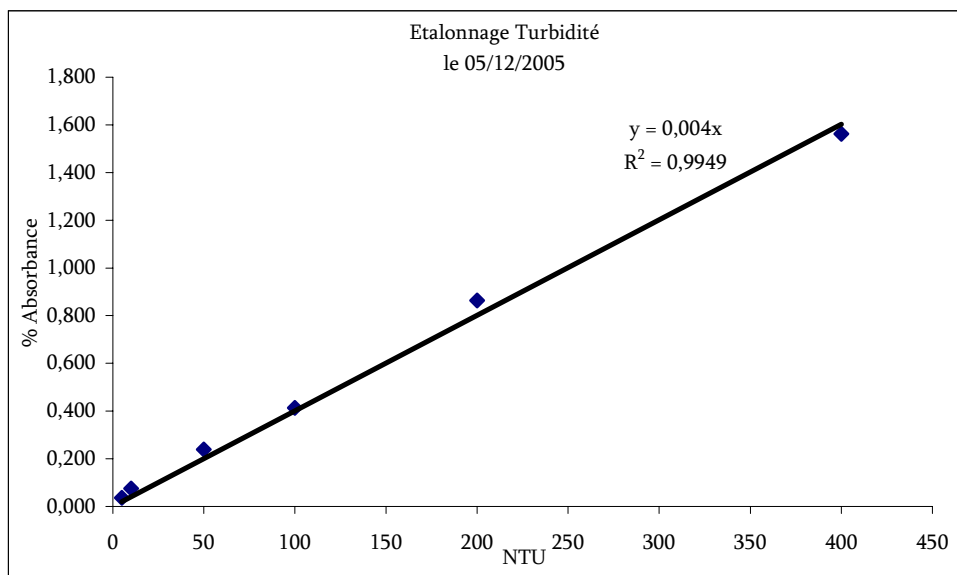


Figure II.6 : Droite d'étalonnage pour la mesure de la turbidité

II.2.7 L'ammonium

La mesure de l'ammonium se fait à l'aide du spectrophotomètre Hach 2400 et du réactif de Nessler pour des gammes de 0,02 à 2,50 mg/L. Le réactif de Nessler (iodo-mercure de potassium alcalin) en présence d'ions ammonium est décomposé avec formation d'iodure de dimercuriammonium produisant une couleur jaune et absorbant à 425 nm. (La courbe d'étalonnage fig. II.7). Les résultats sont toujours exprimés en mg/L d'azote N.

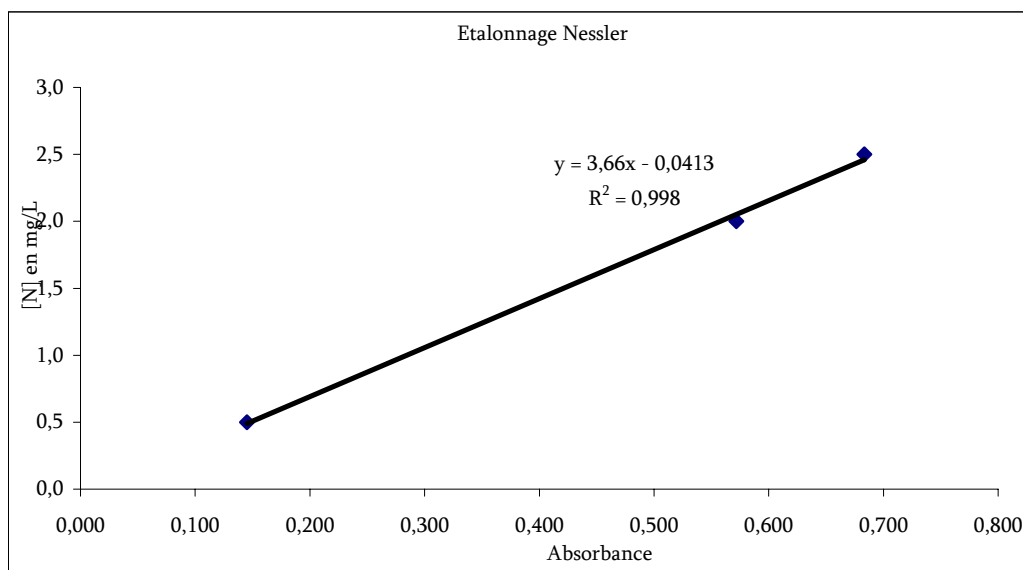


Figure II.7 : Droite d'étalonnage pour la mesure de l'ammonium

II.2.8 Les nitrates

Le nitrate et le nitrite sont les produits de l'oxydation de l'azote. Le nitrate est plus stable et peut être transformé en nitrite.

Les Nitrates sont mesurés par spectrophotométrie dans la gamme 0 – 3 mg/L (Ferree and Shannon, 2001) en utilisant la valeur de la dérivée seconde du spectre à la longueur d'onde de 220nm. Les dilutions nécessaires sont faites par de l'eau distillée sur l'auto-diluteur Hamilton.

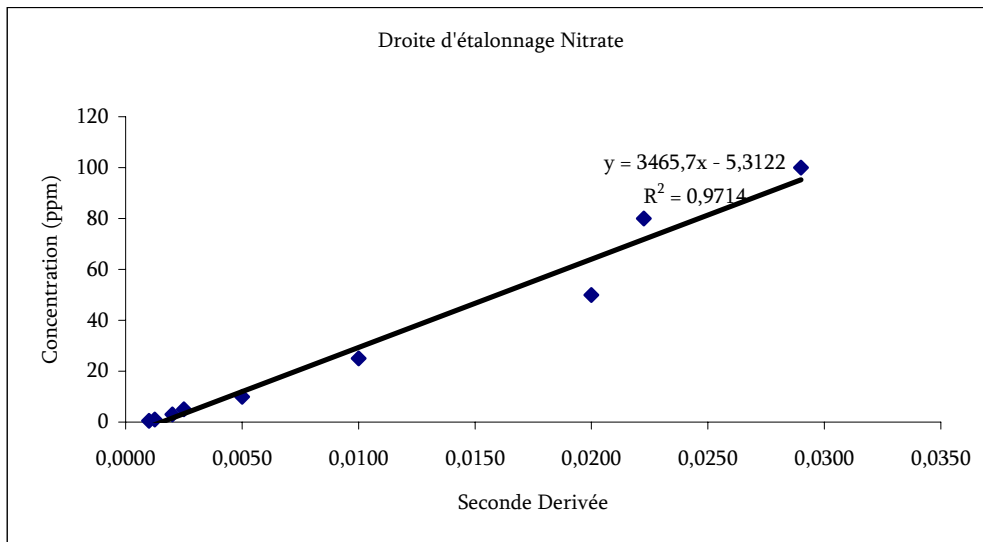


Figure II.8 : Droite d'étalonnage pour la mesure du nitrate

II.2.9 Spectrophotomètre de fluorescence

Les spectres de fluorescence synchrone sont obtenus par un spectrofluorimètre Hitachi F2500. Une cuvette en quartz (1 cm) a été utilisée. Les spectres de fluorescence permettent de suivre facilement l'azote organique dans les eaux usées à l'aide de la bande ($\lambda_{ex} = 280$ nm, $\lambda_{em} = 330$ nm) qui correspond à des composantes de type tryptophane, issu notamment de l'urine humaine (Baker et al, 2002)

II.2.10 La DCO

La DCO correspond à la quantité de di-oxygène nécessaire pour oxyder la majeure partie des composés organiques biodégradables ou non et certains sels minéraux oxydables. On réalise l'oxydation chimique des matières réductrices contenues dans l'eau par un excès de bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu sulfurique, en présence de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure II (complexant des chlorures) pendant deux heures à ébullition. La demande chimique en oxygène (DCO) est exprimée en mg/L d'oxygène.

La méthode DCO utilisée au cours de ces travaux repose sur le même principe que la méthode ci-dessus. On mesure la quantité d'ion chrome Cr^{3+} provenant de la réduction de l'ion dichromate Cr^{6+} par les composés organiques oxydables. Cette quantité est mesurée par absorbance à 620 nm. Au préalable il est nécessaire de préparer une droite d'étalonnage avec une solution d'hydrogène-phtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$) correspondant à une concentration en mg/L de DCO.

Une solution mère de $C_8H_5KO_4$ est préparée sur la base de 0,1280 g pour 100 mL d'eau distillée. Cette solution correspond à une concentration de 1500 mg/L de DCO et l'absorbance à 620 nm a été mesurée afin d'établir une droite étalon (figure II.9).

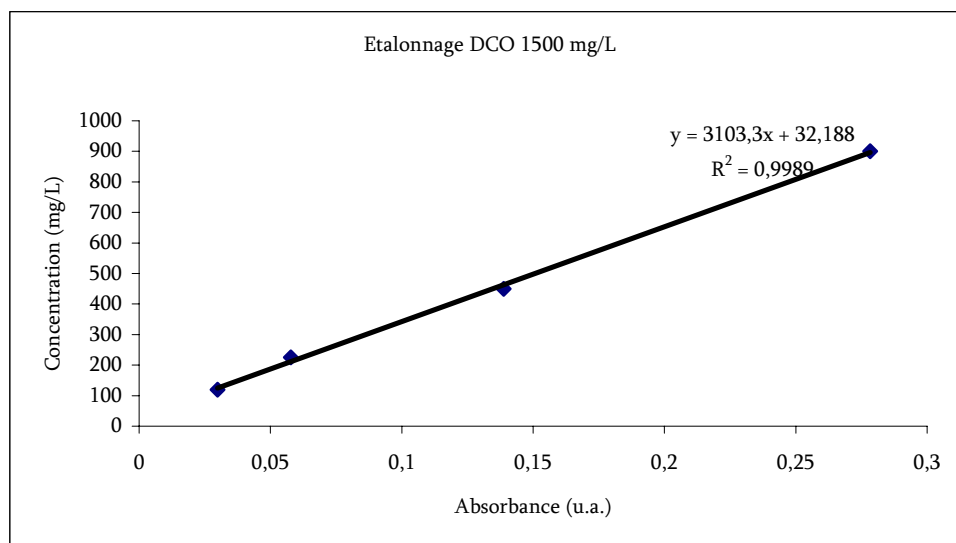


Figure II.9 : Droite d'étalonnage pour la mesure de DCO

II.2.11 La chromatographie gazeuse

La chromatographie est une technique de séparation des substances chimiques qui repose sur des différences de comportement de séparation entre une phase mobile courante et une phase stationnaire pour séparer les composants d'un mélange.

L'échantillon est transporté par un courant de gaz mobile au travers d'un tube rempli d'un solide finement morcelé ou enduit d'une pellicule d'un liquide. Grâce à sa simplicité, sa sensibilité et son efficacité dans la séparation des composants de mélanges, la chromatographie en phase gazeuse représente l'un des instruments les plus importants dans le domaine de la chimie. Elle est largement utilisée pour l'analyse quantitative et qualitative de mélanges, pour la purification de corps composés, et pour la détermination de constantes thermochimiques comme les chaleurs de solution et de vaporisation, la pression de vapeur et les coefficients d'activité

La chromatographie gazeuse sur Chrompack Haysep Q à colonne a été utilisée pour suivre la production de méthane par les bactéries. Les valeurs du CH₄ sont données en mg/l [CH₄-COD].

II.3 L'acquisition des images

II.3.1 Les échantillons

L'échantillonnage permet d'avoir une bonne représentativité et répétitivité des résultats. Les lames utilisées doivent être propres et le volume de boue (15 µL ou 100 µL) doit être étalé de manière uniforme. Le balayage de la lame de manière horizontale permet d'avoir un ensemble d'images représentatives de l'échantillon. La qualité des images dépendra

donc du bon réglage de l'opérateur, du système de visualisation (propreté des objectifs) et de la qualité des préparations. L'état sec, obtenu par séchage lent, permet d'avoir une bonne fixation des bactéries, un plan unique de focalisation et donc une bonne netteté.

II.3.2 Système d'acquisition en microscopie optique

Le système d'acquisition des images des flocs et des filaments est composé d'une caméra Sony 3CCD EXAWAWEHAD (Tokyo, Japon), fixée à un microscope optique à contraste de phase Leitz Dialux 20 (Wetzlar, Allemagne) comportant cinq objectifs 2,5X, 10X, 25X, 40X, 100X et un oculaire 10X. La carte d'acquisition Matrox (Toronto, Canada) permet de convertir l'image analogique en image numérique.

Des séries de 50 images (taille 768 x 576 pixels en 8 bits format tif) sont réalisées sur les lames par balayage systématique avec un agrandissement de 10x.

II.3.3 Logiciel de traitement d'images

La méthode d'analyse a été développée par **Da Motta (2001)**. Les images ont été analysées à l'aide du logiciel Visilog 5 (Noesis, Les Ulis) à partir de routines écrites dans un langage semblable au langage C. Les résultats sont sauvegardés sous forme de fichiers texte qui peuvent être importés dans un tableur.

Les paramètres mesurés

Les images réalisées nous permettent de quantifier l'abondance des bactéries filamenteuses et de calculer les paramètres morphologiques des flocs. A l'issue du pré-traitement des images initiales en niveaux de gris, deux images binaires sont obtenues, l'une contenant les bactéries filamenteuses et l'autre les flocs. Les bactéries filamenteuses sont caractérisées par leur nombre (Nf) et la longueur de leur squelette (Nf). Les flocs sont caractérisés par leur surface (Sflocs).

II.4 Méthode des plans d'expérience (MRE)

Elle permet de définir les expériences, en nombre réduit, permettant une étude complète de l'influence de tous les paramètres sur un processus donné et de leur optimisation, ceci par la recherche d'un modèle mathématique simple donnant une bonne représentation du phénomène étudié (Mathieu et Phan-Tan-Luu, 1983).

II.4.1 Objectifs

L'essentiel de la méthodologie de la recherche expérimentale consiste à maîtriser, décrire, prévoir ou expliquer le phénomène étudié, c'est-à-dire trouver les relations existantes entre les facteurs et les réponses. Ceci est souvent obtenu en modélisant le phénomène (par exemple un modèle mathématique). Ces modèles mathématiques peuvent

être infiniment variés et dépendent du phénomène étudié : modèle linéaire ou non, équation différentielle, etc. (Goupy, 1996).

L'expérimentation a donc pour objet de déterminer la forme de ces relations et les valeurs des coefficients du modèle choisi. La démarche très schématique du chercheur est donc la suivante :

- Formuler clairement sans problème
- Etablir une stratégie expérimentale ou plan d'expérimentation, en choisissant les expériences qu'il doit effectuer en fonction des objectifs qu'il s'est fixé et des moyens dont il dispose,
- Déterminer la relation entre la ou les réponses et les facteurs (les coefficients du modèle mathématique).

Les objectifs peuvent être atteints par étapes successives (démarche séquentielle), chacune donnant lieu à une série homogène d'expériences qui forment une matrice d'expérience. Un plan d'expérimentation peut donc être constitué d'une suite de matrices d'expériences (Peissik, 1995). En effet, l'expérimentateur qui entreprend une étude ne connaît pas les résultats. Il est donc prudent d'avancer progressivement et réorienter les études en fonction des premiers résultats. Une première ébauche permettra de mieux choisir les nouvelles orientations à prendre pour préciser les seuls points intéressants de l'étude et les directions de recherche à abandonner pour éviter la perte du temps (Peissik, 1995).

II.4.2 Stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation

Cette stratégie doit faciliter l'organisation progressive de l'acquisition des connaissances. Elle doit également minimiser le plus possible le nombre d'expériences mais elle ne doit pas sacrifier la qualité des résultats. Au contraire, on cherche la meilleure précision possible des résultats.

II.4.3 Terminologie

Un plan d'expérimentation est défini par un phénomène, des facteurs (ou des paramètres) et des réponses.

-Facteur : C'est tout ce qui a, ou est supposé avoir, une influence sur le phénomène étudié. Les facteurs sont considérés comme cause possible des réponses. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable (Boutevin et al., 1981)

-Domaine de variation des facteurs : C'est l'espace dans lequel peuvent varier les facteurs. Ces domaines doivent vérifier certaines conditions : disponibilité des produits, limite du matériel, efficacité et continuité des réponses dans ces domaines.

-Niveau : Valeurs des facteurs à l'extrémité du domaine expérimental.

-Variables naturelles et variables codées : Les variables naturelles sont définies algébriquement pour quantifier les divers facteurs. Généralement, elles ne sont pas exprimées dans le même système d'unités, ce qui rend difficile la comparaison de leurs effets. Pour cela, une transformation des variables naturelles (U_{ij}) en variables codées sans dimension est alors nécessaire (Fendeuille et al., 1983).

-Réponse : Notée Y , est le résultat expérimental d'une expérience. Elle doit être reproductible et continue dans le domaine expérimental défini. La réponse théorique, notée γ est la vraie valeur de la réponse que l'on obtiendrait s'il n'y avait pas d'erreurs expérimentales ($\delta = 0$)

-Matrice d'expérience : les expériences nécessaires à la détermination des coefficients du modèle mathématique, sont choisies dans le domaine expérimental et constituent une matrice d'expériences. C'est un tableau de N lignes correspondant aux N expériences et de K colonnes correspondant aux K variables (facteurs) étudiées (Mathieu et Fan-Than-Luu, 1983). L'élément X_{ij} de la matrice ainsi formée, correspond au niveau que prend la j ème variable codée à la i ème expérience.

Un plan d'expérimentation est la traduction d'une matrice d'expériences en variables naturelles.

II.4.4 Modèle mathématiques

En général, les modèles polynomiaux sont les plus utilisés. Ils se développent en série de Taylor et peuvent être exprimés de la manière suivante :

$$\gamma = A_0 + \sum A_i X_i + \sum_i \sum_j A_{ij} X_i X_j + \sum_i \sum_j \sum_k A_{ijk} + \dots$$

$$1 \leq i \leq n \quad 1 \leq i < j \leq n \quad 1 \leq i < j < k \leq n$$

$$Y = \gamma + \delta$$

γ : réponse du modèle théorique ou fonction de réponse

Y : réponse expérimentale

X_i : variable explicative du paramètre i , prend la valeur +1 ou -1

A_i : coefficient mesurant l'effet du facteur i

A_{ij} : coefficient mesurant l'effet d'interaction entre les facteurs i et j

A_0 : valeur théorique de γ au centre du domaine expérimental

n : nombre de paramètres étudiés

δ : erreur expérimentale de la mesure

II.4.5 Qualité d'une matrice d'expériences

Dans notre cas, nous nous sommes limités aux facteurs d'inflation qui mesure la cohérence entre la matrice d'expériences et le modèle postulé. Ils sont égaux à l'unité si la matrice d'expérience est optimale (STCSB, 1970).

II.4.6 Interprétation des résultats

Toutes les réponses mesurées Y_i sont quantitatives et continues dans le domaine expérimental. Nous avons calculé pour ces réponses les effets des facteurs étudiés (A_i) et les effet d'interactions (A_{ij}) correspondant au modèle polynomial postulé.

Les interactions significatives seront représentées sous forme de diagrammes appelés "diagrammes d'interactions"(fig.II.10) et chaque valeur du diagramme correspond à la moyenne calculée sur toutes les expériences réalisées avec X_i et X_j fixes. Par exemple, la valeur (b) correspond à $X_i = +1$ et $X_j = +1$ ou plus simplement on remplace dans l'équation du modèle X_i et X_j par +1, les autres facteurs sont égaux à zéro.

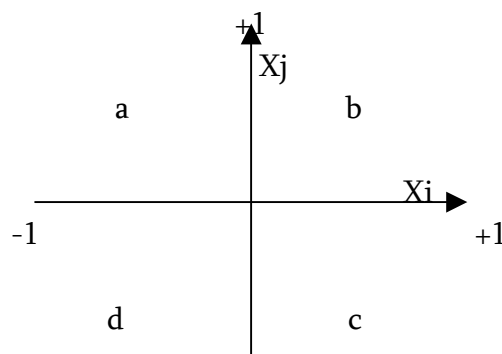


Figure II.10 Diagramme d'interaction entre les facteurs i et j

II.5 Déroulement des essais

II.5.1. Etude du couplage Coagulation-Floculation, CAP et procédés membranaires

II.5.1.1 Coagulation floculation – MF et / ou UF

Cette étude décrit le traitement de trois types de rejet textile en utilisant des procédés physico-chimiques et membranaires. Le traitement physico-chimique consiste en une coagulation-floculation à différentes concentrations du coagulant ($Al_2(SO_4)_3$) et différentes valeurs de pH dont le but de déterminer les conditions optimales qui seront utilisées par la suite dans le traitement membranaire : Microfiltration ou Ultrafiltration. Les paramètres analysés avant et après traitement sont : Turbidité, DCO et Absorbance.

L'étude est réalisée en trois étapes :

- La première consiste en une caractérisation des rejets liquides d'une usine de teinture de textile : pH, DCO, température, turbidité, absorbance.
- La deuxième étape consiste en un traitement physico-chimique par coagulation-floculation (CF) appliqué aux effluents bruts dans le but de réduire la DCO et la turbidité.
- La troisième étape présente un couplage entre le traitement physico-chimique (CF) et le traitement membranaire par module MF ou UF et ce, dans le but d'améliorer la qualité de l'eau usée traitée.
- Les expériences sur membranes sont réalisées dans un réacteur pilote à membranes immergées.

Trois types de rejets ont été utilisés lors des tests dont les caractéristiques et la composition en colorants sont donnés dans les tableaux II.4 et II.5 respectivement.

Tableau II.4 Caractéristiques moyennes des différents rejets de teinture de textile

Paramètres	Rejet 1	Rejet 2	Rejet 3
pH	9,90	8,60	7,78
Température (°C)	21,7	20,8	19
Turbidité (NTU)	45	75	67
DCO (mg/l)	1000	1800	-
Conductivité (ms/s)	6,37	3	-

Tableau II.5 Composition des différents rejets de teinture de textile

Rejet 1	Rejet 2	Rejet 3
Bleu DR KBL (591 nm)	Jaune Or DR K2R (390 nm)	Rouge Cibacron FN 2BL
Violet DR K2RL (549 nm)	Orange DR K3R (488 nm)	Bleu Cibacron FNR

II.5.1.2 Coagulation floculation et adsorption sur charbon actif en poudre

Dans cette partie nous avons choisit de tester l'effet du couplage CF-CAP sur le traitement du rejet de textile en se basant sur l'utilisation du logiciel NEMRODW (**Mathieu et al., 2000**) pour étudier l'effet des facteurs, intervenant dans le traitement, sur les réponses choisies ainsi que les effets de leurs interactions afin d'élaborer une optimisation des conditions opératoires qui seront utilisées dans la deuxième partie de cette étude : combinaison CF- CAP-UF

Les essais de traitement ont été effectués sur l'eau brute en utilisant le jar-test dont le protocole de traitement comporte trois étapes :

La coagulation : déstabilisation des colloïdes et formation de petits floccs par l'ajout de Sulfate d'Alumine ($Al_2(SO_4)_3$) ou Chlorure ferrique ($FeCl_3$) avec une agitation mécanique de 120 tr/min et pendant trois minutes.

La floculation : l'agglomération des micro-floccs en floccs plus gros à une agitation mécanique de 30 tr/min pendant 15 min, et enfin une décantation pendant 30 minutes.

Nous avons testé cinq facteurs à deux niveaux (tableau II.6) que nous avons pu choisir après un ensemble d'expériences réalisées au laboratoire pour déterminer les taux de traitement.

Tableau II.6 : Domaines de variations des facteurs

Facteur	Nombre Niveaux	Niveaux	
		-1	+1
Type du coagulant	2	$Al_2(SO_4)_3$ - $FeCl_3$	
Conc. en coagulant (mg/l)	2	20-100	
Conc. en flocculant (mg/l)	2	0-4	
pH	2	5-6	
CAP (mg/l)	2	0-100	

II.5.1.3 CF /CAP/ UF : Application de la MRE

L'objectif principal de ce travail est l'optimisation des paramètres qui caractérisent le réacteur membranaire (Débit production, Aération module, Aération du réacteur) en étudiant les interactions entre les différents facteurs à l'aide du logiciel NEMRODW

L'étude est réalisée selon les étapes suivantes :

- Nous avons commencé par une adsorption sur charbon actif en poudre et une coagulation-floculation dans un bac de stabilisation. Les concentrations utilisées du charbon actif, coagulant et flocculant sont celles optimisées dans l'étude précédente.
- Dans une deuxième étape, l'eau traitée par CAP et CF est traité par les membranes d'Ultrafiltration pour réduire le degré de coloration des rejets. Ainsi nous avons pu déterminer les conditions optimales du fonctionnement du pilote membranaire.

Caractéristiques de l'effluent de teinture de textile

Les caractéristiques de l'effluent sont représentées dans le tableau II.7 :

Tableau II.7: Caractéristiques moyennes de l'effluent de teinture de textile

Paramètre	Valeur
T (°C)	21,6 - 40
CE (mS/cm)	1,9 - 5,28
pH	8,6 - 9,7
Turbidité (NTU)	59 - 183
MES (mg/l)	98 - 475
DCO (mg/l)	1000 - 2000

Modèle

Les réponses sont décrites par un modèle polynomial de la forme suivante :

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_{12} * (X_1 * X_2) + b_{13} * (X_1 * X_3) + b_{23} * (X_2 * X_3) + b_{123} * (X_1 * X_2 * X_3)$$

Nous avons testé trois facteurs à deux niveaux (tableau II.8) que nous avons choisi selon les performances du réacteur membranaire :

Tableau II.8: Domaines de variations des facteurs

Facteur	Nombre Niveaux	Niveaux	
		-1	+1
Débit production	2	5	10
Aération Module	2	0	1,5
Aération réacteur	2	0	10

L'étude de l'interaction entre les différents facteurs sera réalisée sur deux réponses (tableau II.9) :

Tableau II.9 : Réponses expérimentales

Réponse	Unité
Temps de fuite	h
Abattement de DCO	%

Y1 : temps de fuite (h) (le temps où on a une meilleure réduction de DCO)

Y2 : Abattement de la DCO (après 5h du fonctionnement)

II.5.2. Dégradation des colorants par photocatalyse : Application de la MRE

Dans cette partie nous avons étudié la dégradation des colorants de textile par photocatalyse supporté. Nous avons appliqué la MRE pour étudier les effets de sept variables (Concentration en colorant, pH, l'H₂O₂, le support, le type du réacteur, le type de colorant et le type du procédé) sur deux réponses choisies : L'abattement de couleur et l'abattement de pollution (tableau II.10). Le temps d'irradiation est fixé pour deux heures. Les colorants utilisés sont le Bleu DR KBL CDG (Azoïque, $\lambda_{\max.} = 591$ nm, de type R₁-N=N-R₂) et le vert DR K4GN (Ni-phthalocyanine, $\lambda_{\max.} = 661$ nm).

Le taux de décoloration (abattement de couleur) (Y_{col}) est calculé selon l'équation 1:

$$Y_{col} = 100. (1 - A_{tf}(\lambda_{\max})/A_{t0}(\lambda_{\max})) \quad (\text{Equation 1})$$

où $A_{tf}(\lambda_{\max})$ and $A_{t0}(\lambda_{\max})$ correspond à l'absorbance temps final t_f et au temps initial t_0 respectivement. L'abattement de la pollution est calculé selon l'équation 2 :

$$Y_{poll} = 100. (1 - A_{tf}(\lambda_{254nm})/A_{t0}(\lambda_{254nm})) \quad (\text{Equation 2})$$

Tableau II.10 Réponses expérimentales

	Réponse	Unité
Y1	abattement de couleur	%
Y2	abattement de pollution	%

On a utilisé le logiciel NEMRODW pour étudier les interactions entre les différentes variables et élaborer leur optimisation. Chaque facteur présente deux niveaux (tableau II.11)

Tableau II.11: Les différentes variables et leurs niveaux utilisés

Facteur	Nombre Niveaux	Niveaux	
		-1	+1
Coagulant concentration (mg/l)	2	25	50
pH	2	5	12
H ₂ O ₂	2	Absence	Présence
Support	2	Fibr. cellulose	Fbr. verres
Réacteur	2	Inox	Aluminium
Type de colorant	2	Azoïque	Phtalocyanine
Procédé	2	UV	Adsorption

Un plan factoriel intégrant toutes les combinaisons possibles entre les différentes variables nous a conduit à réaliser un plan d'expérimentation avec 29 expériences. Chaque colonne du plan expérimental correspond à une variable et chaque ligne correspond à une expérience.

A partir des valeurs expérimentales de chaque réponse, nous avons pu estimer en utilisant le logiciel NEMRODW le poids de chaque variable.

Les valeurs des effets des variables sont représentées dans des diagrammes en «bâtons», la surface de chaque bâton est proportionnelle à la valeur de l'effet.

Les réponses sont décrites par un modèle polynomial de la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 Y = & b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_4 * X_4 \\
 & + b_5 * X_5 + b_6 * X_6 + b_7 * X_7 + b_{12} * (X_1 * X_2) \\
 & + b_{13} * (X_1 * X_3) + b_{23} * (X_2 * X_3) + b_{14} * (X_1 * X_4) \\
 & + b_{24} * (X_2 * X_4) + b_{34} * (X_3 * X_4) + b_{15} * (X_1 * X_5) \\
 & + b_{25} * (X_2 * X_5) + b_{35} * (X_3 * X_5) + b_{45} * (X_4 * X_5) \\
 & + b_{16} * (X_1 * X_6) + b_{26} * (X_2 * X_6) + b_{36} * (X_3 * X_6) \\
 & + b_{46} * (X_4 * X_6) + b_{56} * (X_5 * X_6) + b_{17} * (X_1 * X_7) \\
 & + b_{27} * (X_2 * X_7) + b_{37} * (X_3 * X_7) + b_{47} * (X_4 * X_7) \\
 & + b_{57} * (X_5 * X_7) + b_{67} * (X_6 * X_7)
 \end{aligned}$$

II.5.3 Application d'un RDS pour la dégradation des colorants de textile

Dans cette étude nous avons étudié la dégradation de deux colorants Bleu DR KBL CDG (Azoïque, $\lambda_{\max.} = 591$ nm, de type R₁-N=N-R₂) et le vert DR K4GN (Ni-phthalocyanine, $\lambda_{\max.} = 661$ nm) prétraités ou non par un RDS. Le prétraitement choisit est la photocatalyse réalisée sur TiO₂ déposé sur un support en fibres de cellulose.

Nous avons procédé comme suit :

- réacteur RDS1 : utilisé comme référence et alimenté par 1.5L d'eau usée brute uniquement dans chaque cycle.

- réacteur RDS2 : alimenté par de l'eau usée contaminée par colorants prétraités.

- réacteur RDS3 : alimenté par de l'eau usée contaminée par colorants non prétraités.

Pour les réacteurs RDS1 et RDS2, les colorants ont été ajoutés à l'eau usée en augmentant leurs concentrations (5,10 et 12 mg/l) pour limiter les chocs toxiques sur les bactéries.

Les expériences ont été suivies séquentiellement pour simuler les variations de la nature et la concentration des colorants dans une situation industrielle réelle. Le protocole expérimental suivi au cours de l'étude est représenté dans le tableau II.12 :

Tableau II.12 : Séquences d'alimentation pour les réacteurs RDS2 et RDS3. Cc = Concentration du colorant en substrat. EB = Eau brute. SC = Solution du colorant

	Bleu DR KBL CDG										Vert DR K4GN							
Cycle	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Cc (mg/L)	EB	EB	5	5	10	10	10	12	12	EB	EB	5	5	10	10	12	12	EB
V _{EB} (L)	1.5	1.5	1	1	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	1.5	1.5	1	1	0.5	0.5	0.3	0.3	1.5
V _{SC} (L)	0	0	0.5	0.5	1	1	1	1.2	1.2	0	0	0.5	0.5	1	1	1.2	1.2	0

II.5.4 Dégradation d'un colorant de textile azoïque par Couplage photocatalyse / BRM

Dans cette étude nous avons choisi l'application d'un bioréacteur membranaire à membranes de MF couplé à la photocatalyse comme pré-traitement dans le but d'étudier l'efficacité du traitement sur la dégradation du colorant azoïque (Bleu DR KBL). La photocatalyse est réalisée sur TiO₂ déposé sur un support en fibres de cellulose. Le débit d'alimentation et de récupération Q_a et Q_r sont fixés à 0,5 l/j. Le tableau II.10 présente la série d'alimentation du bioréacteur. Le colorant utilisé est le Bleu DR KBL CDG ($\lambda_{\max} = 591$ nm) dissout dans de l'eau désionisée avant traitement par photocatalyse, il a été ajouté au substrat en augmentant sa concentration de (5,10 et 25 mg/l)

Tableau II.13 : Série d'alimentation du BRM. V_x : Viandox. Cc : Concentration du colorant dans le BRM. SC : Solution du colorant

	V _x	V _x	Bleu DR CDG prétraité										Bleu DR CDG non prétraité							
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Cc (mg/L)	400	400	5	5	10	10	10	10	25	25	25	5	5	10	10	25	25	V _x	V _x	
Volume V _x (L)	1	1	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0	0	0	0,8	0,8	0,6	0,6	0	0	1	0	
Volume de SC (L)	0	0	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	1	1	1	0,2	0,2	0,4	0,4	1	1	0	0	

Le débit de perméation (Q_p) est mesuré par pesée de la quantité de perméat obtenue après un temps donné de filtration. Le taux d'abattement de DCO (Y_{DCO}) est calculé selon :

$$Y_{DCO} = 100. (1 - DCO_p / DCO_s)$$

où DCO_p et DCO_s correspond à la DCO du perméat et du substrat respectivement.

II.5.5 Dégradation des colorants de textile par combinaison d'une réduction en anaérobiose et de la photocatalyse

II.5.5.1 Réduction biologique en anaérobiose

Dans cette partie nous avons étudié la décoloration de huit colorants réactifs (voir tableau II.3) par des boues anaérobiques granulaires. L'expérience a été menée dans des flacons de 160 ml, contenant un substrat de 50 ml et un espace libre composé d' N_2/CO_2 (80% / 20%) scellé avec un bouchon de caoutchouc butylique. Le substrat est composé de $2g.l^{-1}$ de DCO de NaOH- acides gras volatiles neutralisés contenant acétate, propionate et butyrate avec un taux de base 1:1:1

Les nutriments du substrat sont composés de $1,6 g.l^{-1}$ de NH_4Cl ; $0,1 g/l$ de $CaCl_2$, H_2O ; $3,28 g/l$ de KH_2PO_4 , $3H_2O$; $1 g/l$ $MgSO_4$, $6H_2O$ et le substrat a été ajusté à pH de $7,3 \pm 0,2$ avec $NaHCO_3$ ($5g/l$)

Des boues granulaires anaérobiques non acclimatées provenant d'une distillerie d'alcool (COMPAGNIE DE BIERE) ont été ajouté au substrat à une concentration en solides volatils de $0,8 g/l$.

L'ensemble (boues + substrat + acides gras) est pré-incubé avant ajout du colorant pendant une journée. Les colorants ont été ajoutés à une concentration finale de $200 mg/l$ avec une seringue à partir d'une solution mère concentrée ($5 g.l^{-1}$) hydrolysée à une température de $80^\circ C$ pendant 1 heure et à pH ajusté à 10 par la soude NaOH (2M). Les flacons ont été incubés à $30^\circ C$ dans une chambre chaude.

II.5.5.2 Réduction chimique en anaérobiose (Hydrogénation catalytique)

La réduction chimique a été conduite de la même façon que la réduction biologique, à l'exception du fait que la solution est dépourvue de boues granulaires et d'acides gras volatiles. Le sulfate de baryum a été ajouté à $50 mg/l$. (hydrogénation catalytique par du palladium sur sulfate de baryum).

Les concentrations en colorants étaient de $5g/l$ et $50mg/l$ pour voir l'effet de la concentration sur la réduction. L'absorbance a été mesurée pour la longueur d'onde spécifique de chaque colorant.

Pour la lecture des échantillons en spectre UV nous avons dilué les solutions dans une solution phosphate seule ou phosphate avec vitamine C pour empêcher l'autoxydation (Ce test a été fait seulement pour la concentration à $50 mg/l$). Avant ajout du phosphate les échantillons ont été centrifugés dans des tubes à micro-centrifugeuses (Eppendorf) de $1,5 ml$. La solution du phosphate est constituée de $10,86 g.l^{-1}$ $NaHPO_4$, $2H_2O$; $5,38 g.l^{-1}$ Na_2HPO_4 , H_2O .

CHAPITRE III

COMBINAISON DES PROCÉDES PHYSICO CHIMIQUES ET TECHNIQUES MEMBRANAIRES

*A*près avoir décrit dans le chapitre précédent les techniques de traitement des rejets de teinture de textile utilisées dans notre étude, nous présenterons dans les chapitres suivants les résultats obtenus lors des différents étudiés. Dans ce troisième chapitre nous avons choisi la combinaison des procédés physico-chimiques (savoir la coagulation floculation et l'adsorption sur charbon actif) et les procédés membranaires (Microfiltration et Ultrafiltration). Nous allons établir par la suite une comparaison générale pour permettre d'évaluer le traitement adéquat pour un rejet de textile.

III.1 Coagulation floculation / procédés membranaires

Trois rejets sont utilisés dans cette partie (rejet1, 2 et 3) qui diffèrent par leur composition en colorants.

III.1.1 Coagulation-floculation

Dans une première partie, nous avons optimisé la valeur de la concentration en coagulant $Al_2(SO_4)_3$ à différentes valeurs de pH (5,5 ; 6 ; 7 et 8) pour chacun des trois rejets de textile.

La figure III.1 montre que l'augmentation de la concentration du coagulant $Al_2(SO_4)_3$ provoque une baisse de la turbidité selon la valeur de pH pour les trois rejets. Pour le rejet 1, et avec une concentration en $Al_2(SO_4)_3$ de 100 mg/l, on atteint des taux d'abattement de turbidité de 40,5%, 45,1%, 50,3% et 91% pour les valeurs de pH (8, 6, 7 et 5,5) respectivement. Et pour ces mêmes valeurs de pH, on atteint des taux de réduction de turbidité de 32,1%, 42, 62,4% et 99% pour le rejet 2.

Pour le rejet 3, on atteint des valeurs de turbidité de 33,76 et 3,37 NTU à pH 6 et 5,5 respectivement pour une concentration de 50 mg/l en sulfate d'alumine et aux même valeurs de pH à 100 mg/l de coagulant la turbidité baisse à 3,70 et 0 NTU respectivement.

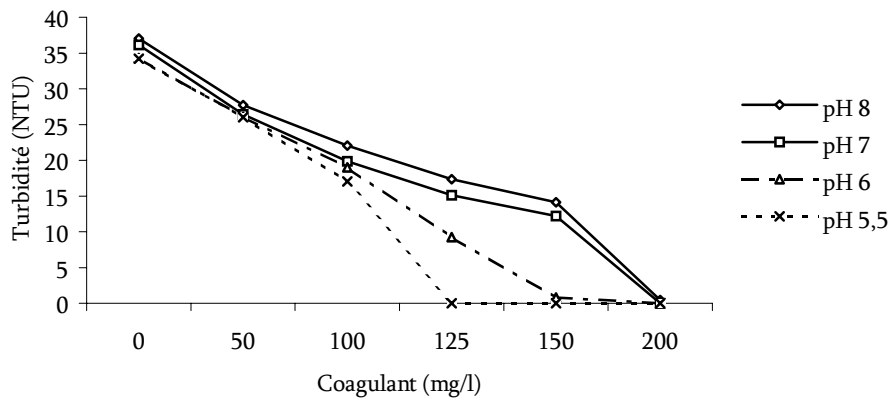
Dans notre étude, nous avons choisit la coagulation floculation comme pré-traitement aux procédés membranaires ce qui nous a poussé à utiliser la même concentration du sulfate d'alumine qui est de 100 mg/l comme concentration optimale et un pH 6 comme pH optimal pour le même ordre d'efficacité quelle que soit la composition du rejet de textile.

L'analyse de la DCO après coagulation-floculation a permis d'obtenir un taux d'abattement moyen de 10,8 % (Fig. III.2).

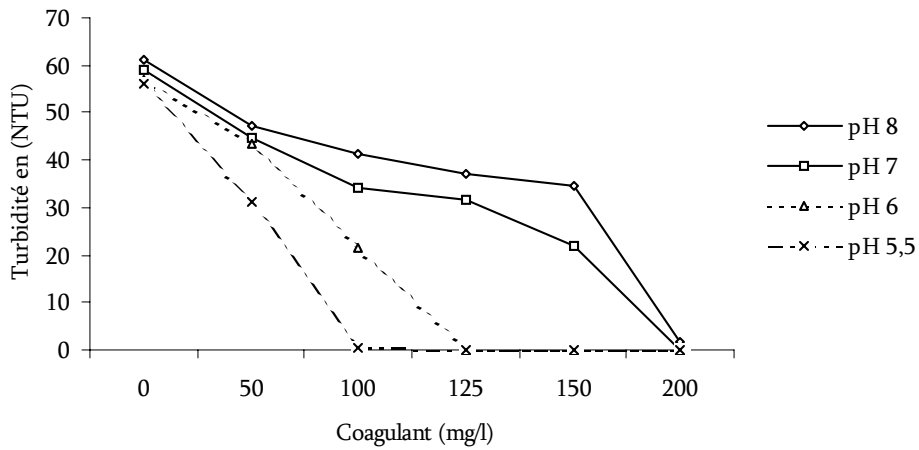
III.1.2 La filtration membranaire

Dans une deuxième partie et avec ces mêmes conditions optimales, nous avons procédé au traitement membranaire par MF ou UF. En terme de DCO, la valeur initiale passe de 1000 mg/l à 897 ;623,3 et 577 mg/l par CF, CF/MF et CF/UF respectivement pour le rejet 1 (Fig. III.2). Pour le rejet 2, La valeur initiale passe de 1800 mg/l à 1600 ; 1400 et 1000 mg/l pour les trois traitements respectivement. La variabilité de la composition des rejets de textile provoque une faible variation du taux d'abattement de DCO (tableau III.1)

(a)



(b)



(c)

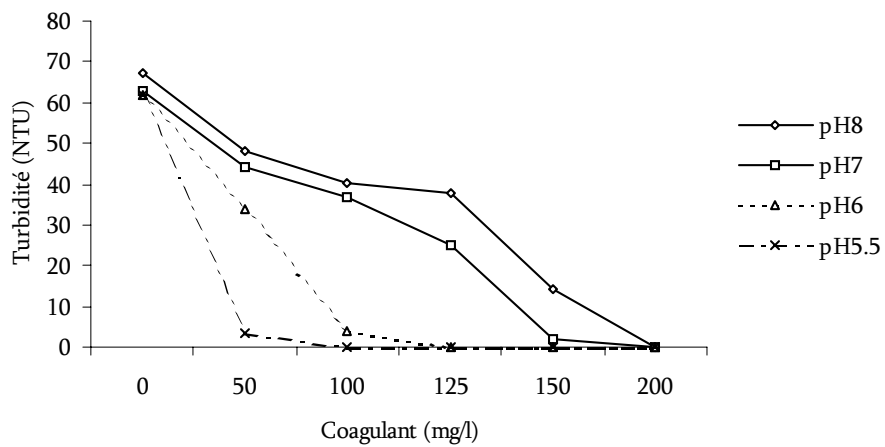
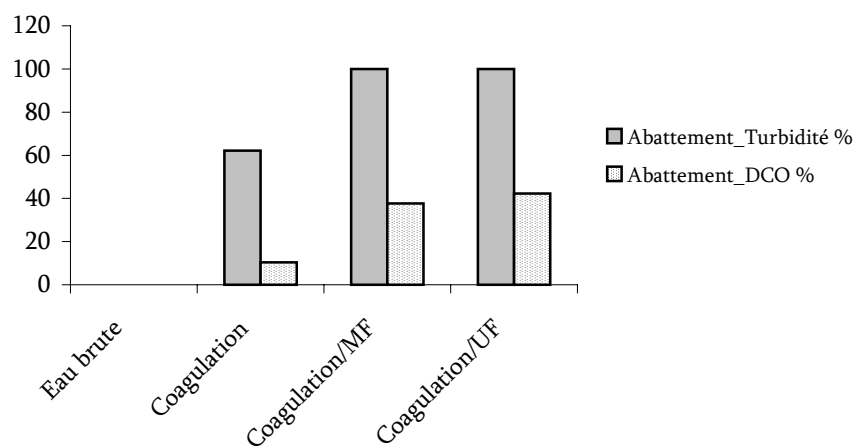


Figure III.1 : Variation de la turbidité en fonction de Al_2SO_4 pour les rejets 1 (a), 2(b) et 3(c)

Tableau III.1 : Taux de réduction de différents paramètres des trois types de rejets (Y_t : Taux d'abattement de turbidité ; Y_{dco} : Taux d'abattement de la DCO ; NM : Non mesuré)

Méthode	Rejet 1			Rejet 2			Rejet 3		
	CF	CF/MF	CF/UF	CF	CF/MF	CF/UF	CF	CF/MF	CF/UF
Y_t %	62,1	100	100	71,4	100	100	82	100	100
Y_{dco} %	10,3	37,7	42,3	11,1	22,2	44,4	NM	NM	NM

(a)



(b)

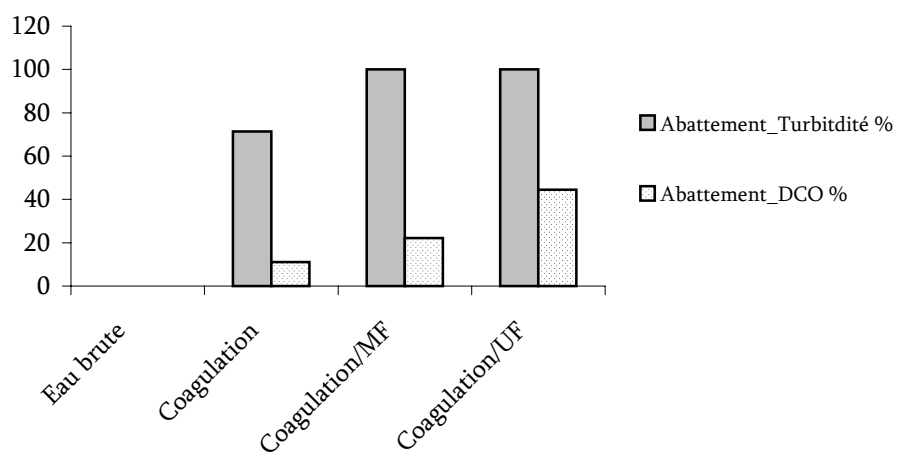


Figure III.2 : Abatement de turbidité et de DCO pour les rejets 1 (a) et 2(b)

Afin d'avoir une idée sur l'influence du traitement par combinaison CF/MF ou UF sur la décoloration des rejets, nous avons procédé à la mesure du spectre d'absorbance UV/Visible (Fig. III.3)

Le tableau III.2 montre les valeurs d'absorbance pour les rejets 1 et 2.

Tableau III.2. L'absorbance du rejet 1 et rejet 2

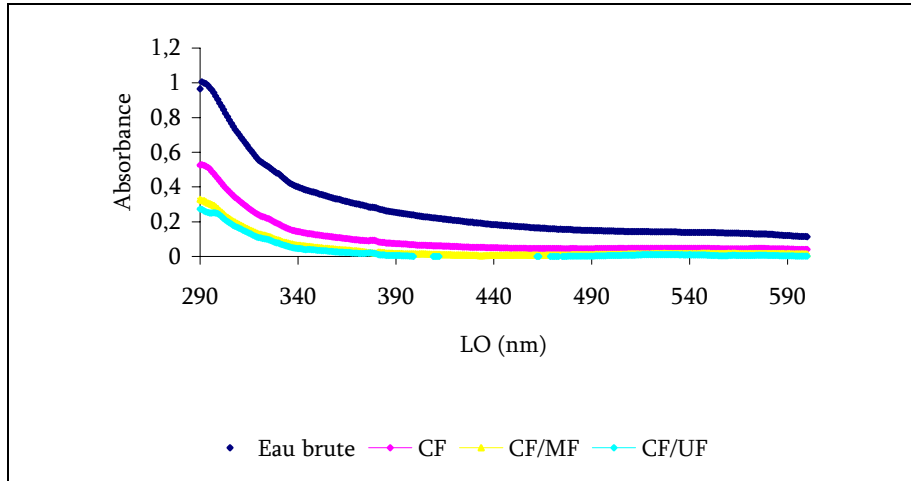
	<i>Rejet 2</i>			
	EB	CF	CF/MF	CF/UF
Abs1 (390nm)	0,374	0,124	0,072	0,041
Abs2 (488nm)	0,206	0,053	0,029	0,001
	<i>Rejet 1</i>			
	EB	CF	CF/MF	CF/UF
Abs1 (591nm)	0,120	0,042	0,017	0,003
Abs2 (549nm)	0,138	0,047	0,019	0,007

Pour le rejet 1, le taux de diminution de l'absorbance à 591 nm atteint 65 ; 85,8 et 97,5% par CF ; CF/MF et CF/UF respectivement. On observe presque les même taux de variation pour l'absorbance à 549 nm. A 390 nm (rejet 2), le taux d'abattement est de 66,8 ; 80,8 et 89% par CF ; CF/MF et CF/UF respectivement. Pour l'absorbance à 488 nm le taux de 74,2 ; 85,9 et 99% respectivement.

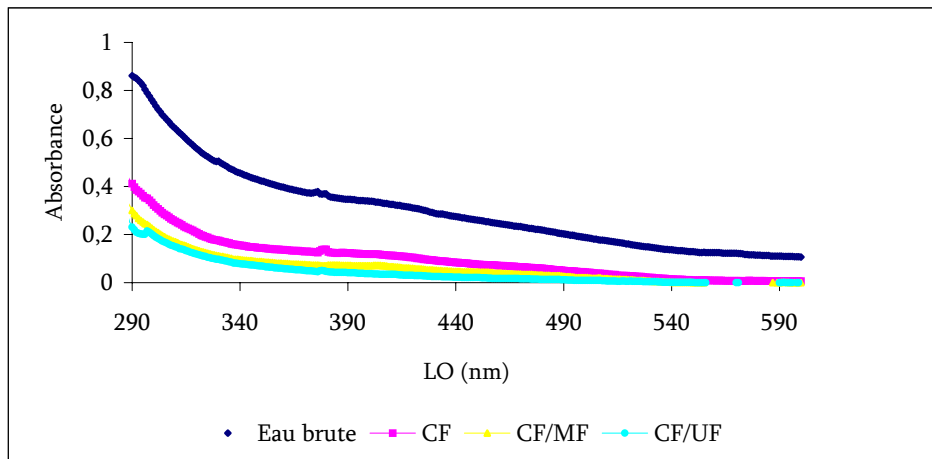
La combinaison CF/MF assure un pourcentage moyen d'abattement de turbidité, DCO et absorbance de 100, 30 et 83% respectivement alors que le couplage CF/UF est plus performant car il permet d'obtenir un perméat de turbidité très faible et dont le taux de diminution de DCO et absorbance atteint 42 % et 95% respectivement.

Le traitement des rejets textile par coagulation-floculation couplée aux et techniques membranaires et quelle que soit la composition en colorants a montré l'efficacité des membranes d'ultrafiltration pour l'abattement de la turbidité, la DCO et la dégradation de la décoloration.

Rejet 1



Rejet 2



Rejet 3

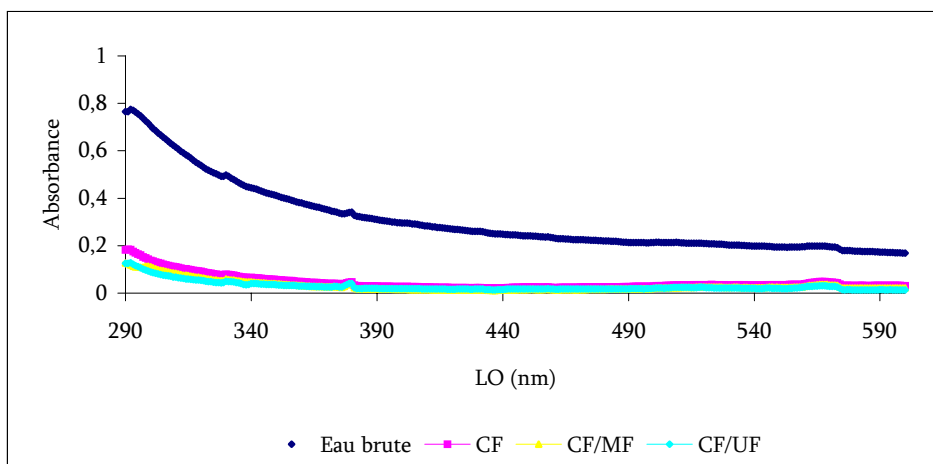


Figure III.3 : Spectre d'absorption des 3 rejets avant et après traitement

III.2 Application du charbon actif dans le traitement d'un rejet de l'industrie de textile : couplage coagulation-floculation / adsorption sur charbon actif en poudre

Pour pouvoir étudier les effets des différents facteurs et leurs interactions intervenant dans le procédé de coagulation-floculation/adsorption sur charbon actif, nous avons fait appel à la méthodologie de la recherche expérimentale.

Comme nous avons déjà mentionné dans la section (II.1.7.1.2) nous avons testé cinq facteurs à deux niveaux que nous avons pu choisir après un ensemble d'expériences réalisées au laboratoire pour déterminer les taux de traitement. (voir annexe)

III.2.1 Plan d'expérimentation

Les réponses Y_i sont décrites par un modèle polynomial de la forme suivante :

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_4 * X_4 + b_5 * X_5 + b_{12} * (X_1 * X_2) + b_{13} * (X_1 * X_3) + b_{23} * (X_2 * X_3) + b_{14} * (X_1 * X_4) + b_{24} * (X_2 * X_4) + b_{34} * (X_3 * X_4) + b_{15} * (X_1 * X_5) + b_{25} * (X_2 * X_5) + b_{35} * (X_3 * X_5) + b_{45} * (X_4 * X_5)$$

Une fraction du plan factoriel intégrant toutes les interactions possibles entre les différents facteurs nous a conduit à réaliser une matrice factorielle $2^{(5-1)}$. La transformation des variables codées de la matrice d'expériences en variables naturelles correspondantes conduit au plan d'expérimentation donné dans le tableau III.3 :

III.2.2. Résultats

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

Tableau III.3 : Plan d'expérimentation

Exp	X1	X2	X3	X4	X5	Turbidité (NTU)	DCO (mg/l)	Abs 254 Unité3	Abs 484 Unité4	Abs 620 Unité5
1	Al ₂ (SO ₄) ₃	20	0	5	100	65.00	293.33	1.54	0.43	0.28
2	FeCl ₃	20	0	5	0	72.00	766.66	2.06	0.48	0.29
3	Al ₂ (SO ₄) ₃	100	0	5	0	81.00	633.33	1.59	0.45	0.33
4	FeCl₃	100	0	5	100	10.00	213.33	1.19	0.28	0.17
5	Al ₂ (SO ₄) ₃	20	4	5	0	110.00	933.33	2.00	0.59	0.39
6	FeCl ₃	20	4	5	100	65.00	360.00	1.79	0.43	0.28
7	Al₂(SO₄)₃	100	4	5	100	61.00	210.00	1.37	0.36	0.23
8	FeCl ₃	100	4	5	0	5.50	466.66	1.02	0.26	0.15
9	Al ₂ (SO ₄) ₃	20	0	6	0	67.00	1000.00	1.66	0.47	0.30
10	FeCl ₃	20	0	6	100	76.00	543.33	2.05	0.49	0.33
11	Al ₂ (SO ₄) ₃	100	0	6	100	78.00	310.00	1.68	0.48	0.32
12	FeCl ₃	100	0	6	0	90.00	500.00	2.94	0.52	0.31
13	Al ₂ (SO ₄) ₃	20	4	6	100	66.00	316.66	1.59	0.42	0.29
14	FeCl ₃	20	4	6	0	72.00	966.66	2.09	0.49	0.31
15	Al ₂ (SO ₄) ₃	100	4	6	0	75.00	1000.00	1.69	0.46	0.29
16	FeCl ₃	100	4	6	100	74.00	273.33	2.39	0.46	0.30

III.2.2.1 Réponse Y1 : Turbidité

a- Etude des effets de la réponse Y1

L'analyse des résultats obtenus (Fig. III.4a) montre que le type de coagulant, la concentration en coagulant et le pH ont une influence sur la turbidité, étant donné les valeurs élevées de leurs effets observés par rapport aux effets des autres facteurs. En effet, le type de coagulant et sa concentration ont une influence négative sur la turbidité car elle diminue en passant du Sulfate d'alumine (Al₂(SO₄)₃) au chlorure ferrique (FeCl₃) et d'une concentration de 20 mg/l à une concentration de 100 mg/l alors que le pH a un effet positif. L'existence des interactions, type de coagulant-pH (b14) et concentration de coagulant-pH (b24) signifie que les effets principaux des facteurs X1 (type de coagulant) et X2 (Concentration de coagulant) varient suivant le niveau de X4 (pH), dont les facteurs ne sont plus indépendants. Ceci nous amène à discuter les effets d'interactions b14 et b24.

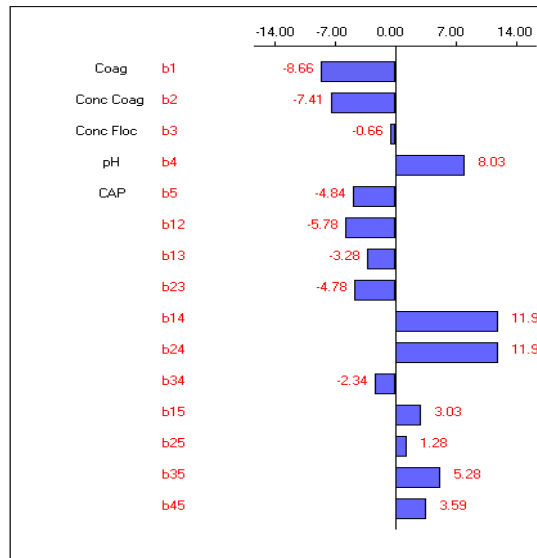


Figure III.4a : Etude graphique des effets de la réponse Y1 : Turbidité

b- Interactions concentration de coagulant - pH et type de coagulant – pH

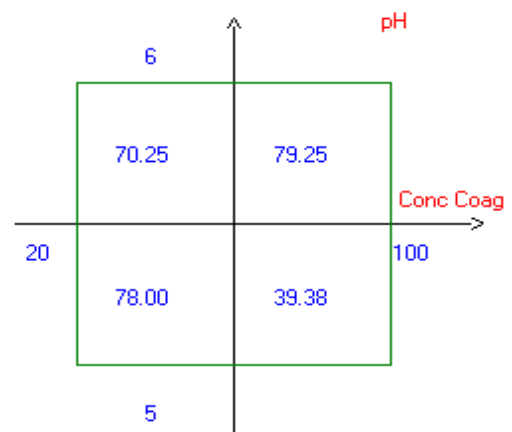
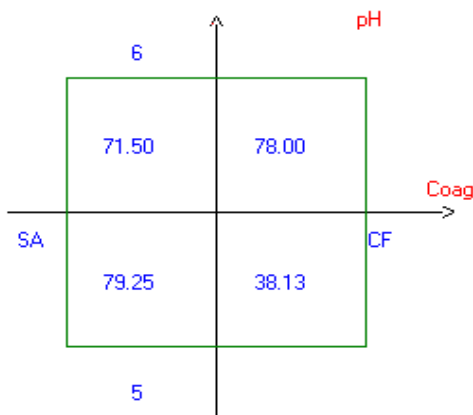


Figure III.4b Diagramme d'interaction X1 * X4

Figure. III.4c Diagramme d'interaction X2 * X4

- X2*X4 : L'interaction entre le pH et la concentration de coagulant montre qu'une concentration de 100 mg/l et un pH = 5 sont les conditions optimales qui permettent un abattement important de la turbidité (65%)

- X1*X4 : D'après le diagramme ci-dessous, nous remarquons qu'en passant du $Al_2(SO_4)_3$ au $FeCl_3$ et à pH = 5 la turbidité diminue.

III.2.2.2 Réponse Y2 : DCO

a- Etude des effets de la réponse Y2

L'analyse du diagramme (Fig. III.5) montre que l'effet le plus important sur la DCO et qui assure un abattement intéressant est celui du CAP (b5 = 234), on enregistre une diminution importante de la DCO en présence du charbon actif en poudre.

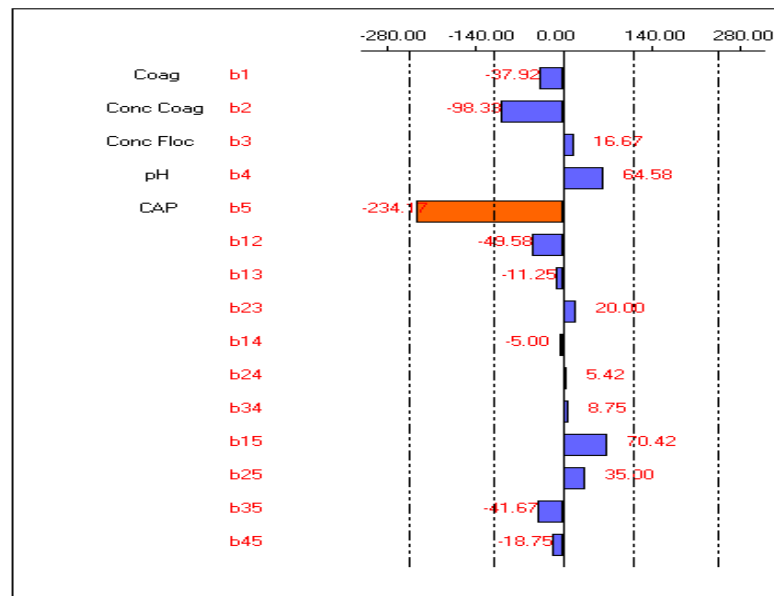


Figure III.5 : Etude graphique des effets de la réponse Y2 : DCO

III.2.2.3 Réponse Y3 : Absorbance 254 nm

Cette réponse est en relation avec les substances aromatiques rencontrées dans la matière organique dissoute.

a- Etude des effets de la réponse Y3

On retrouve pour cette réponse les deux interactions b14 et b24.

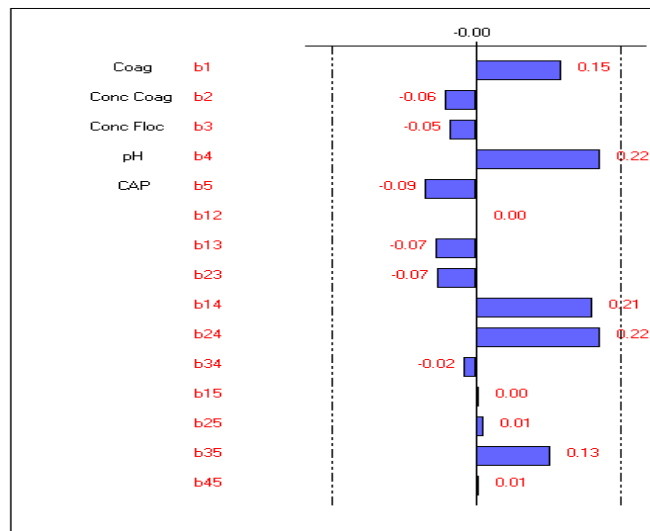


Figure III.6a : Etude graphique des effets de la réponse Y3 : Abs 254

b- Interactions type de coagulant – pH et concentration de coagulant - pH

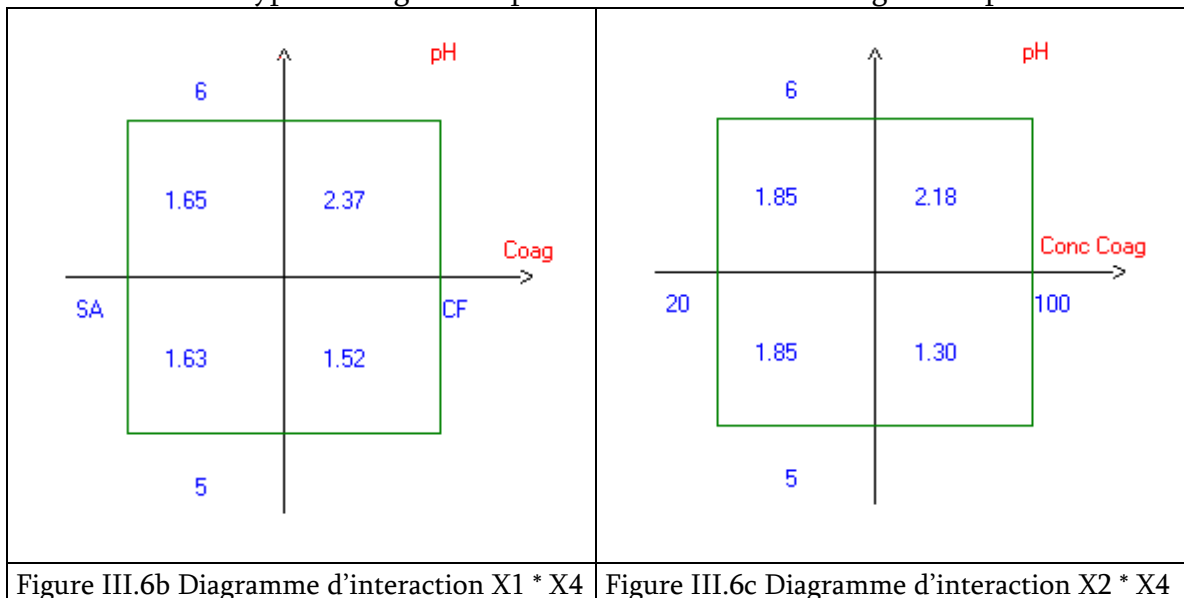


Figure III.6b Diagramme d'interaction X1 * X4 Figure III.6c Diagramme d'interaction X2 * X4

• X1*X4 : L'interaction entre le pH et la concentration de coagulant montre que lorsqu'on travaille à pH = 5 ou à pH = 6 en utilisant le $Al_2(SO_4)_3$, l'absorbance est presque la même, alors qu'en utilisant le $FeCl_3$ le meilleur résultat est obtenu à pH = 5 (abattement de 50%)

• X2*X4 : Cette interaction entre la concentration de coagulant et le pH montre que pour une concentration de 20 mg/l de coagulant, l'absorbance est la même quel que soit le pH, alors qu'une concentration de 100 mg/l assure une diminution plus importante de l'absorbance à pH=5 (57%) qu'à pH=6 (28%)

III.2.2.4 Réponses Y4 : (*Absorbance à 484 nm*) et Y5 (*absorbance à 620 nm*)

Ces réponses sont en relation avec la mesure de la couleur du rejet textile, les longueurs d'ondes choisies correspondent au maximum d'absorption de l'effluent étudié.

a- Etude des effets des réponses Y4 et Y5

Les interactions les plus importantes pour les deux réponses sont celles qui existent entre le type de coagulant et le pH (b14) et entre la concentration de coagulant et le pH (b24) comme le montre les figures (III.7a) et (b)

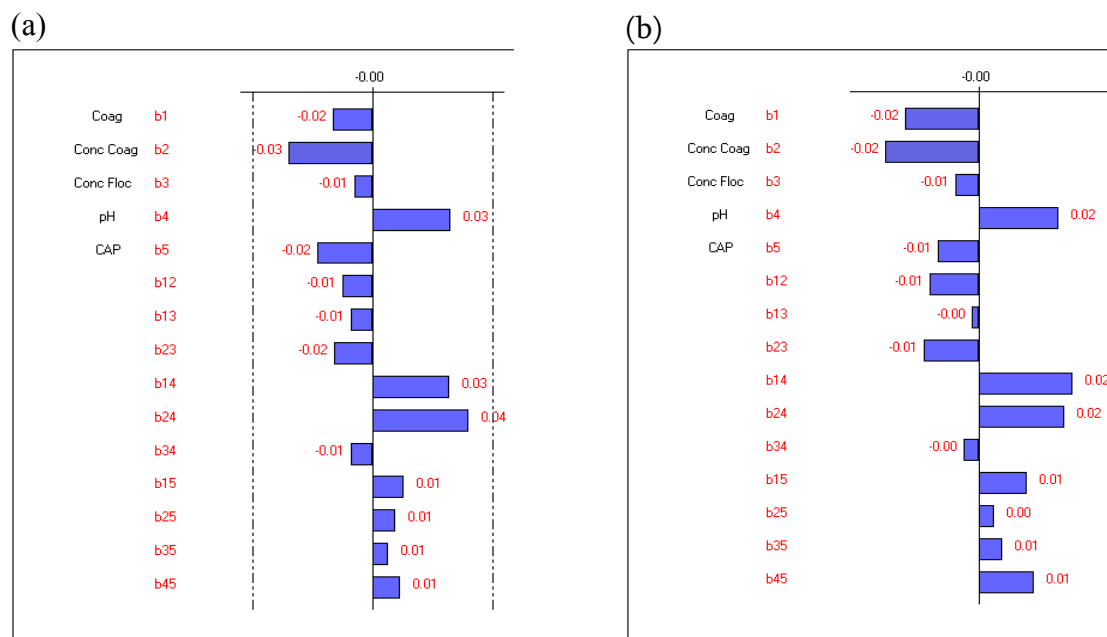


Figure III.7 : (a) Etude graphique des effets de la réponse Y4 ; (b) Etude graphique des effets de la réponse Y5

b- Interactions type de coagulant – pH et concentration de coagulant – pH

- X1*X4 : L'absorbance est la même quel que soit le pH en utilisant le $Al_2(SO_4)_3$, alors qu'avec le $FeCl_3$, la zone du pH = 5 est la plus intéressante (abattement de 40 à 44% de la coloration)

- X2*X4 : L'interaction entre le pH et la concentration de coagulant montre qu'avec une concentration de 20 mg/l l'absorbance est la même quand on est à pH = 5 ou à pH = 6, alors qu'avec une concentration de 100 mg/l l'absorbance est plus faible à pH = 5 (élimination de 44% de la coloration)

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis d'optimiser les taux de traitement. En effet, un pH = 5 et une concentration en coagulant de 100 mg/l assurent un rendement meilleur pour toutes les réponses. Pour ce qui concerne le type de coagulant, le $FeCl_3$ est plus efficace pour l'élimination de la turbidité, l'absorbance à 254, 484 et 620 nm alors que pour la DCO les deux agents ($Al_2(SO_4)_3$ et $FeCl_3$) sont performants en présence du charbon actif.

Les deux expériences n°4 et 7 ont donné de très bons rendements aussi bien pour la turbidité (91,5% et 48%), la DCO (82,2% et 82,5%), l'absorbance à 254 nm (60,3% et 54,3%), 484 nm (53,5% et 40,2%) et 620 nm (56,6% et 41,3%)

Au cours de nos études, nous avons remarqué que l'ajout du flocculant entraîne une déstabilisation des particules de CAP ce qui pourrait limiter son efficacité pour

l'élimination de la DCO. Ceci nous a mené à étudier l'effet de l'agitation des suspensions de charbons avant l'introduction du floculant.

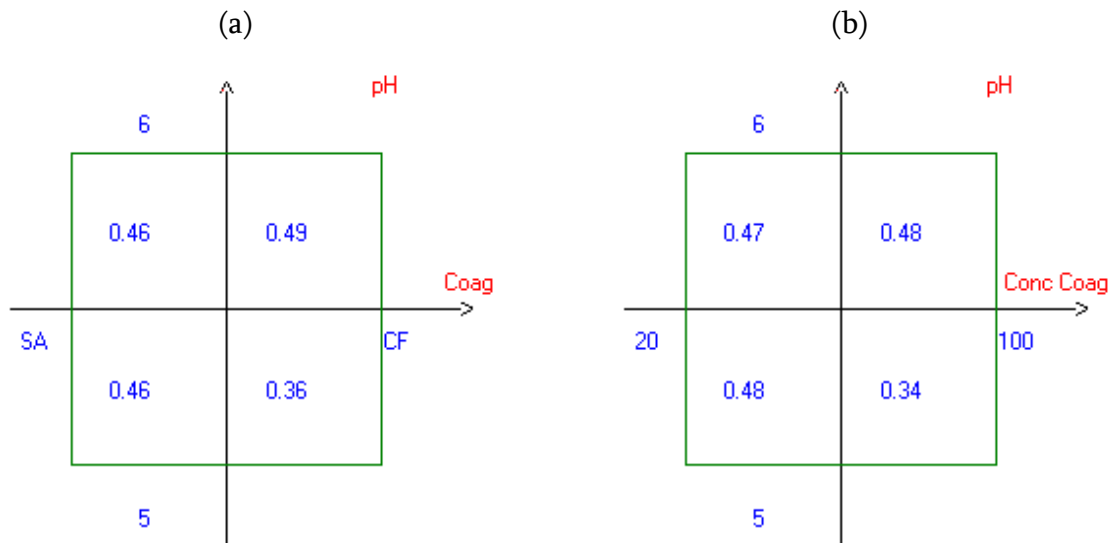


Figure III.8 (a) : Diagramme d'interaction X1*X4 pour la réponse Y4 (b14) ;(b) : Diagramme d'interaction X2*X4 pour la réponse Y4 (b24)

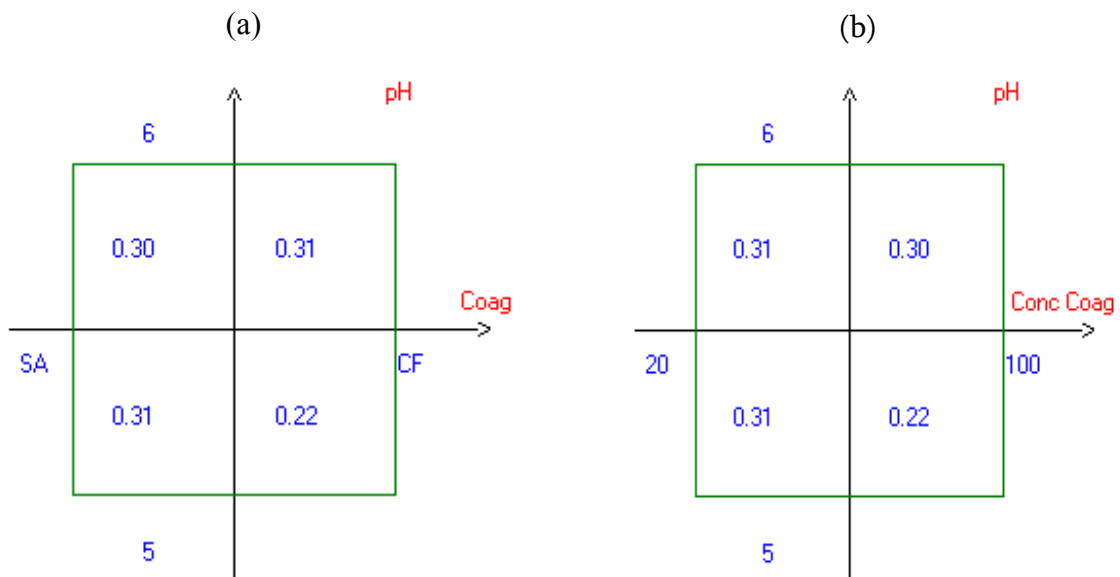


Figure III.9 (a) : Diagramme d'interaction X1*X4 pour la réponse Y5 (b) : Diagramme d'interaction X2*X4 pour la réponse Y5

III.2.3 Etude de l'effet du floculant sur l'élimination de la DCO :

L'analyse des résultats des expériences N°1, 2, 3 et 4 montre que quoi qu'on travaille avec le $Al_2(SO_4)_3$ ou le $FeCl_3$, l'ajout du floculant entraîne une augmentation importante de la DCO. En effet, elle passe de 733 mg/l à 1533 mg/l avec le $Al_2(SO_4)_3$ et de 1266 mg/l à 1600 mg/l avec le $FeCl_3$.

Tableau III.4 : Effet de l'agitation du CAP sur l'élimination de la DCO (DCO_i=1733 mg/l)

N°Exp	Type Coagulant	Coagulant (mg/l)	floculant (mg/l)	pH	CAP (mg/l)	DCO (mg/l)	Turbidité (NTU)	Abs à λ 254 nm	Abs à λ 525 nm
1	FeCl ₃	100	0	5	100	733,33	67	3	1,087
2	Al ₂ (SO ₄) ₃	100	0	5	100	1266,66	66	3	1,110
3	FeCl ₃	100	4	5	100	1533,33	68	3	1,086
4	Al ₂ (SO ₄) ₃	100	4	5	100	1600	66	3	1,092
5	FeCl ₃	100	4	5	100	360,00	68	3	1,066
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	100	4	5	100	433,33	65	3	1,068

Remarque : Pour les expériences 5 et 6 nous avons effectué une agitation de 30 min avant l'ajout du floculant.

Pour les expériences N°5 et 6, on remarque qu'une agitation du CAP pendant 30 min avant l'ajout du floculant entraîne une diminution très importante de la DCO par rapport aux expériences 2 et 4 où le floculant entraîne une déstabilisation des particules de charbon et leur séquestration par les floes, ce qui limite son efficacité pour l'élimination de la DCO.

Les conditions optimales obtenues dans cette partie de notre travail (un pH=5, une concentration du coagulant Al₂(SO₄)₃=100 mg/l, concentration du CAP=100 mg/l et une concentration du floculant WAC = 4 mg/l) ont été utilisées dans une deuxième partie lors du couplage avec un réacteur membranaire d'UF dans le but de déterminer les facteurs intervenant lors de la filtration d'une part et d'améliorer la qualité de l'eau traitée d'autre part.

III.3 Couplage coagulation-floculation / CAP / UF

Nous avons utilisé le logiciel NEMRODW (Mathieu et al., 2000) pour étudier les interactions entre les différents facteurs (Débit de production X1, aération du module X2 et aération du réacteur X3) et dont le but de les optimiser

Un plan factoriel intégrant toutes les combinaisons possibles entre les différents facteurs nous a conduit à réaliser un plan d'expérimentation avec 8 expériences. A partir des valeurs expérimentales de chaque réponse, nous avons pu estimer, en utilisant le logiciel NEMRODW, le poids de chaque facteur.

Le plan d'expérimentation correspondant à l'étude est donné dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.5 : Plan d'expérimentation

N°Expérience	Débit production	Aération Module	Aération Réacteur	Temps de fuite	Abattement DCO (après 5h)
Unité	l/h	l/min	l/min	h	%
1	5	0	0	5.00	49.97
2	10	0	0	3.00	51.08
3	5	1.5	0	6.00	50.39
4	10	1.5	0	5.00	54.46
5	5	0	10	4.00	42.13
6	10	0	10	1.50	25.14
7	5	1.5	10	14.00	59.21
8	10	1.5	10	6.00	55.44

III.3.1 Résultats

III.3.1.1 Réponse Y1 : Temps de fuite

a- Etude graphique des effets de la réponse Y1

L'analyse des résultats obtenus (Fig. III.10) montre que le débit de production a un effet négatif sur le temps de fuite, plus on fait augmenter le débit (de 5 l/h à 10 l/h) plus le temps de fuite est faible.

L'aération du module et l'aération du réacteur ont un effet positif sur le temps de fuite, plus l'aération est importante plus la membrane fonctionne longtemps sauf que le coefficient de X2 (2,19) est plus important que X1 (0,81)

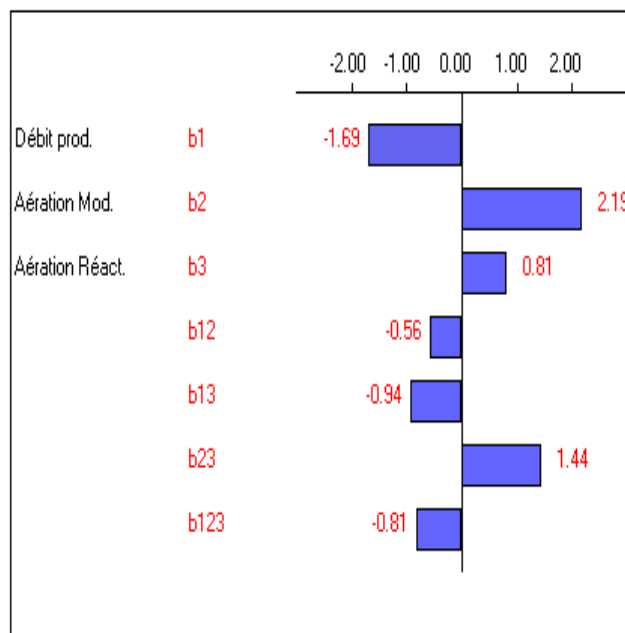


Figure III.10 : Etude graphique des effets de la réponse Y1 : Temps de fuite

b- Interactions Débit de production-Aération du réacteur et Aération du module-Aération du réacteur

•X1*X3 : L'interaction entre le débit de production et l'aération du réacteur montre qu'un débit de production de 5 l/h et une aération de réacteur de 10 l/h permettent d'avoir un temps de fuite important.

•X2*X3 : Le temps de fuite est élevé quand on passe de 0 à 1,5 l/min (pour l'aération du module) et de 0 à 10 l/min (pour l'aération du réacteur)

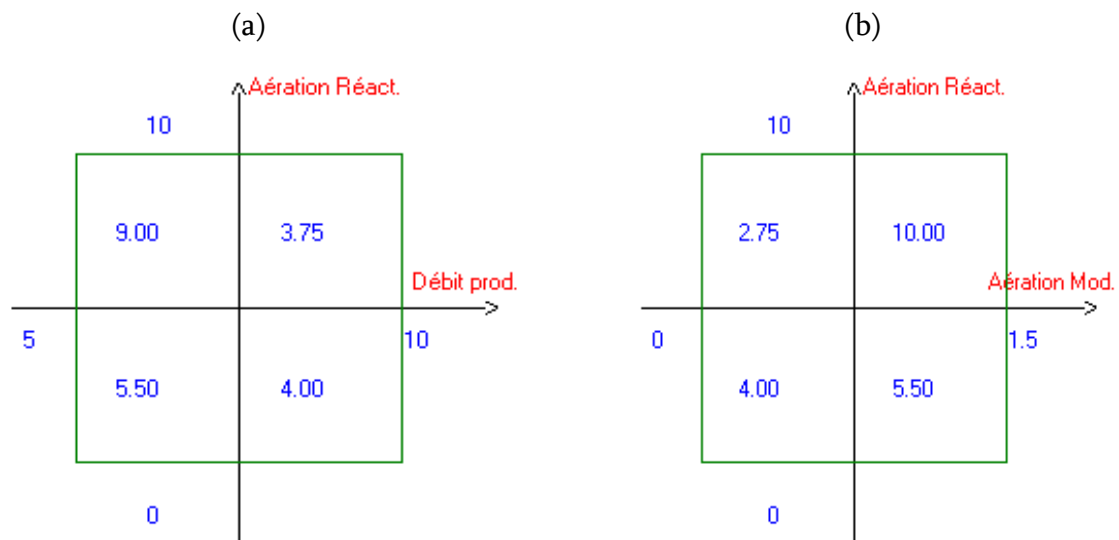


Figure III.11 (a) Diagramme d'interaction X1 * X3 ; (b) Diagramme d'interaction X2 * X3

III.3.1.2 Réponse Y2 : Abattement de la DCO

a- Etude graphique des effets de la réponse Y2 : Abattement DCO (après 5h)

Le débit de production et l'aération du réacteur ont un effet négatif sur l'abattement de la DCO, plus le débit de production est faible plus la diminution de la DCO est importante et plus on passe d'une aération du réacteur faible à une aération élevée plus l'abattement de la DCO est faible. L'effet de l'aération du module sur l'abattement de la DCO est important avec un coefficient de 6,40 (Fig. III. 12).

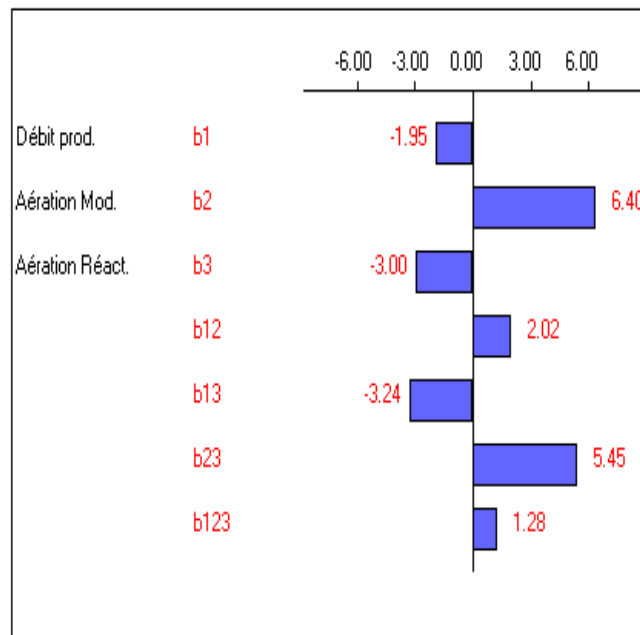


Figure III.12 : Etude graphique des effets de la réponse Y2 : Abattement DCO (après 5h)

b- Interactions Débit de production-Aération du module et Débit de production-Aération du réacteur :

- X1*X2 : L'interaction débit de production et aération du module montre que quand on est dans la zone d'aération du module de 1,5 l/min, l'abattement de la DCO est presque la même aussi bien pour un débit de production de 5l/h ou 10l/h
- X1*X3 : On remarque pour cette interaction qu'un débit de production de 5 l/h ou 10l/h donne un bon abattement de DCO 50,18% et 52,77% respectivement sans aération du réacteur (0l/min).

Et de même pour un débit de production de 5 l/h et une aération du réacteur de 10l/h on obtient 50,67% d'abattement de DCO.

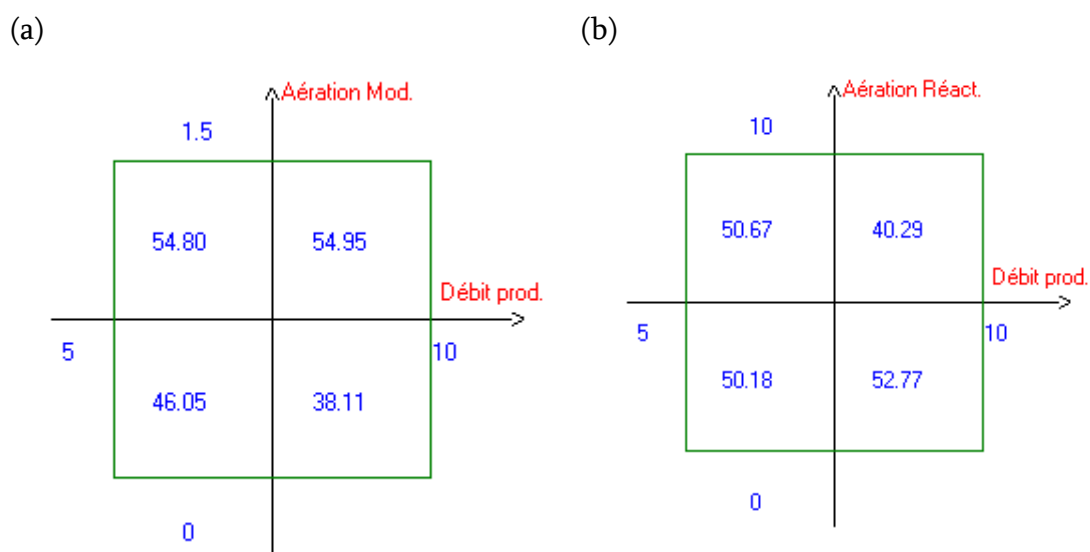


Figure III.13 (a) Diagramme d'interaction X1*X2 ; (b) Diagramme d'interaction X1*X3

c- Interactions aération du module et aération du réacteur :

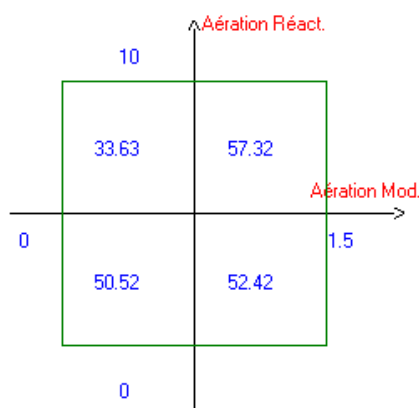


Figure III.13 :Diagramme d'interaction X2 * X3

•X2*X3 : L'interaction X2 et X3 montre que la bonne diminution de DCO (57,32%) est obtenue par une aération du module de 1,5 l/min et aération du réacteur de 10 l/min

III.4 Conclusion

Le couplage CF- CAP et UF a montré une nette amélioration de la qualité de l'eau en terme couleur, turbidité et DCO et a permis d'augmenter la durée de vie des membranes et diminuer la fréquence de nettoyage du module membranaire.

A partir de ces résultats on peut dire que les conditions optimales pour avoir un temps de fuite élevé et un bon abattement de DCO sont : un débit de production de 5 l/h, une aération du module de 1,5 l/min et une aération du réacteur de 10 l/min

L'application des techniques membranaires pour le traitement des rejets de textile nécessite certainement un pré-traitement pour éviter le colmatage et augmenter la durée de vie des membranes.

Cependant, avec la CF seule, nous n'avons pas atteint un bon abattement de DCO alors que la diminution de la l'absorbance était importante aussi bien pour la MF que l'UF.

Il est bien claire que la combinaison CF-CAP-UF est un traitement bien efficace concernant la réduction de DCO, absorbance et turbidité.

Dans le tableau suivant nous avons fait une comparaison des différentes combinaisons utilisées dans ce chapitre.

Tableau III.6 : Résultats des différents types de traitement des rejets textile (Y_{DCO} : abattement DCO ; Y_{Turbidité} : abattement turbidité ; Y_{Absorbance} : abattement absorbance)

Paramètre	CF	CF/MF	CF/UF	CF/CAP	CF/CAP/UF
Y _{DCO}	10%	30%	42%	80,00%	60,00%
Y _{Turbidité}	62%	100%	100%	90,00%	100%
Y _{Absorbance}	***	83%	95%	50%	90%

CHAPITRE IV

LA PHOTOCATALYSE

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'étude de dégradation photocatalytique des colorants textiles. En premier lieu nous avons appliqué la méthodologie de la recherche expérimentale pour étudier les effets de quelques paramètres opérationnels sur l'abattement de la couleur et la pollution par photocatalyse. Ensuite nous avons appliqué cette dernière en tant que pré-traitement couplé à un bioréacteur membranaire.

IV.1 Dégradation des colorants de textile par photocatalyse

Dans cette étude nous avons étudié la décoloration des colorants azoïques (l'Orange DR KGL CDG ; le Bleu DR KBL CDG) ou phtalocyanique (Vert DR K4GN 80% CDG), par photocatalyse hétérogène en utilisant le TiO_2 comme catalyseur déposé sur des fibres de cellulose. L'activité a été suivie par la variation du taux de décoloration en fonction du temps d'irradiation.

IV.1.1. Effet de l'hydrolyse

Nous avons commencé par étudier l'effet de l'hydrolyse sur les solutions colorées. Nous avons traité en premier lieu le colorant Orange DR KGL CDG à une concentration de 25 mg/l en testant une solution hydrolysée (SH) et autre non hydrolysée (SNH). Les résultats obtenus après deux heures d'exposition sont présentés dans la figure IV.1.

Pendant les 15 premières minutes, la vitesse de décoloration de la SNH est moins importante que celle constaté pour la SH.

Lors de l'hydrolyse du colorant OR DR KGL CDG, nous avons remarqué une décoloration importante de l'échantillon, l'absorbance initiale à la longueur d'onde maximale 393 nm est de 0,565 pour la SNH et 0,485 pour la SH et au bout des 15 premières minutes elle passe à 0,253 pour la SN et à 0,075 pour la SH. Après 30 min de traitement, la pente de la courbe devient moins importante pour les deux solutions tout en atteignant un taux de décoloration de 90 et 78% pour la SH et la SNH respectivement pendant 2 heures de réaction.

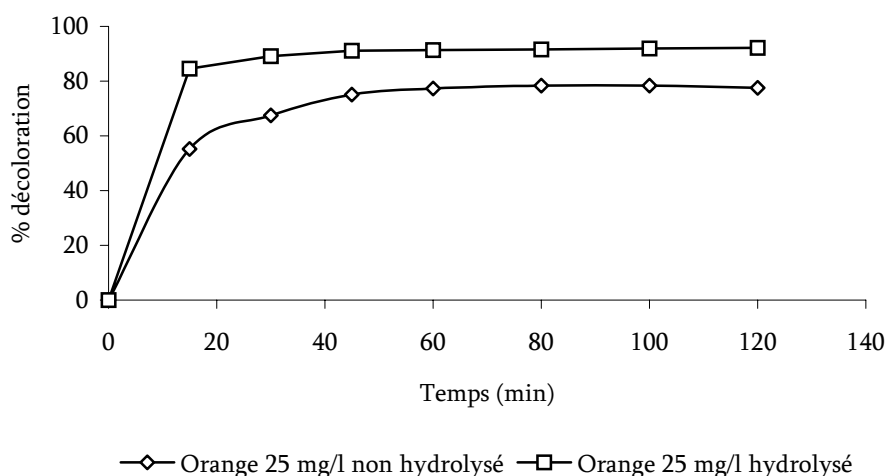
Les mêmes essais ont été testés sur le colorant bleu DR KBL CDG avec une concentration de 10 mg/l. La figure IV.1b montre les résultats obtenus : Au bout de 30 min, un taux de décoloration de 80 et 84% est obtenu pour les solutions non hydrolysée et hydrolysée respectivement. Au bout de deux heures de traitement les solutions se sont décolorées avec un taux de traitement de 94 et 96% pour la SNH et la SH respectivement.

L'hydrolyse semble avoir dans certains cas un effet positif sur la dégradation des colorants par photocatalyse hétérogène.

IV.1.2. Effet du type de polluant

Dans la figure IV.2 nous avons représenté le taux de décoloration de trois colorants (l'orange DR KGL CDG, le vert DR K4GN 80% CDG et le Bleu DR KBL CDG) à une même concentration de 25 mg/l au pH ajusté à 12 et hydrolysées, nous avons remarqué qu'au bout des 15 premières minutes, le taux de décoloration du colorant orange est plus important que celui des autres colorants.

(a)



(b)

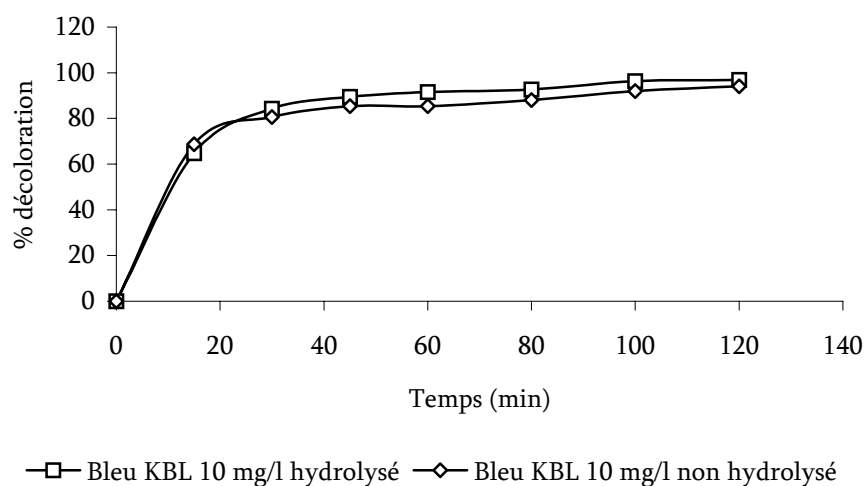


Figure IV.1 : Variation du taux de décoloration du colorant Orange DR KGL CDG (a) et Bleu DR KBL CDG (b) et en fonction du temps

Au bout de deux heures, nous avons atteint un taux de décoloration de 95 ; 90 et 87% pour l'orange, vert et bleu respectivement. La composition chimique des molécules a un effet important sur la décoloration des solutions colorées. Les molécules azoïques (colorants orange et bleu dans le cas présent) se dégradent plus facilement que les phthalocyaniques (colorant vert)

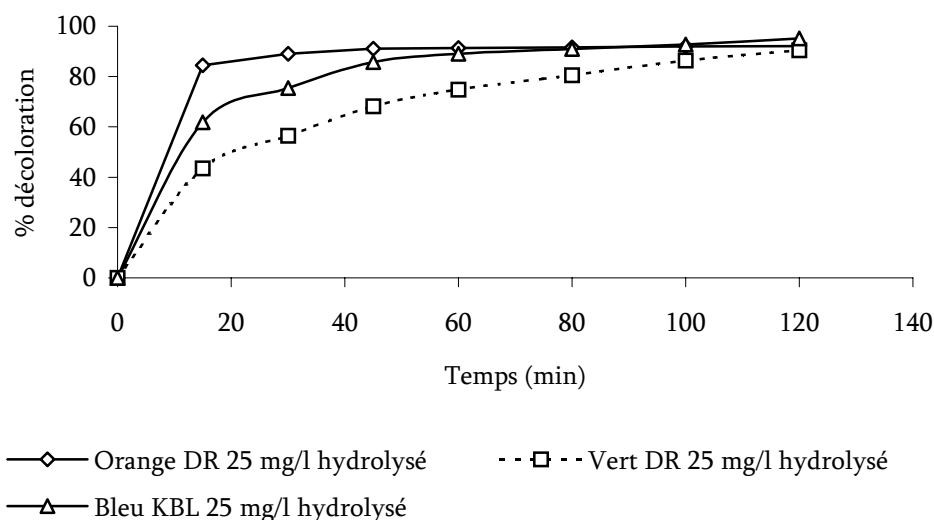


Figure IV.2 : Variation du taux de décoloration des colorants vert, Orange et bleu en fonction du temps

IV.1.3 Effet de la concentration en polluant

Pour voir l'effet de la concentration en polluant sur la décoloration des colorants nous avons testé trois concentrations pour les colorants vert phthalocyanique et bleu azoïque hydrolysés à savoir : 10, 25 et 50 mg/l. Les résultats de la figure IV.3a montrent que la vitesse de décoloration du colorant vert à 50 mg/l est moins importante que celle des solutions à 25 mg/l et 10 mg/l. En fait, plus la concentration en colorant est forte moins la décoloration est importante.

Après 2 heures de traitement, nous arrivons à décolorer avec un taux de 70, 90 et 90% les solutions à 50, 25 et 10 mg/l respectivement.

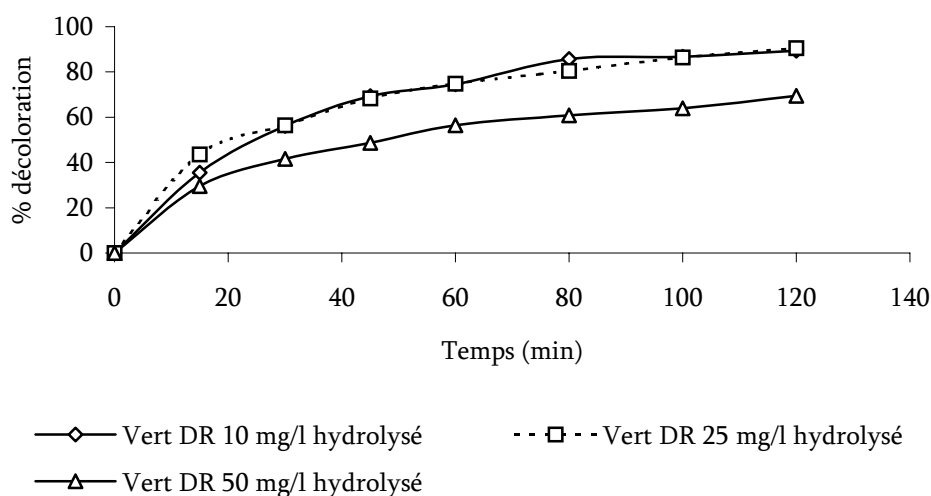
Pour le colorant bleu nous avons observé une allure des courbes semblable à celle obtenue pour le colorant vert. Plus on augmente de concentration moins la décoloration est importante, (Fig. IV.3b).

IV.1.4 Effet de l'irradiation

Nous avons testé l'effet de l'adsorption seule (sans irradiation) sur les trois colorants hydrolysés à une concentration de 25 mg/l puis nous avons entamé une comparaison avec les résultats obtenus lors de l'irradiation sous UV.

Les résultats de la figure IV.4a propres au colorant vert DR montrent une différence importante entre l'irradiation sous UV et l'adsorption du colorant. En fait, une telle différence observée pendant deux heures a permis d'avoir un taux de décoloration de 72% par rapport à un taux de 93% par irradiation sous UV.

(a)



(b)

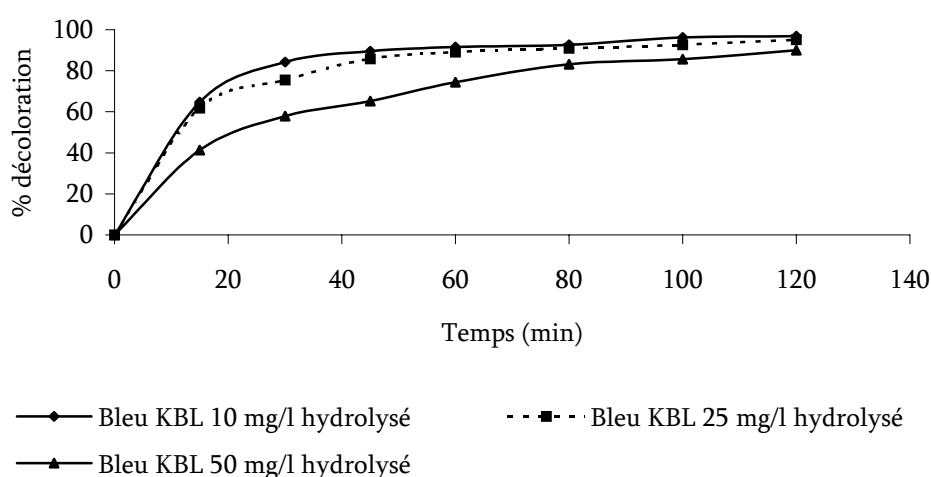


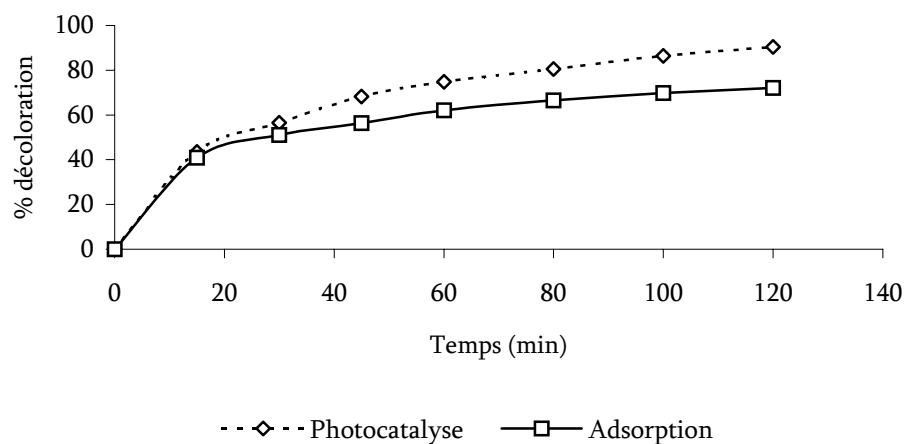
Figure.IV.3 : Variation du taux de décoloration du colorant Vert DR (a) et Bleu DR (b) à différentes concentrations

Pendant les 15 premières minutes, le taux de décoloration du colorant orange DR sous UV (85%) est plus important que celui sous adsorption (76%). Les courbes se rejoignent ensuite et nous obtenons un taux de décoloration de l'ordre de 98% et 93% sous adsorption et sous UV respectivement, (Fig. IV.4b).

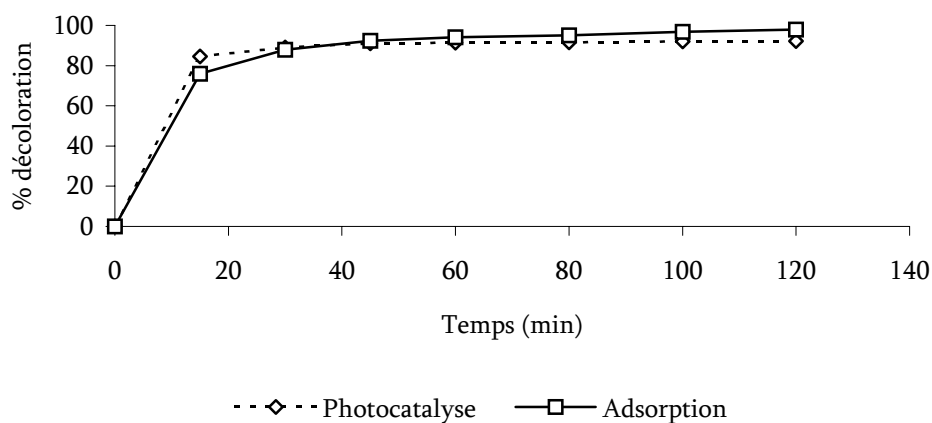
Le colorant bleu présente la même allure de courbe que celle du vert, (Fig. IV.4c). D'après ces essais nous avons pu montrer que l'irradiation par UV permet d'accélérer la vitesse de décoloration.

Nous avons appliqué dans la section suivante la MRE pour mieux étudier les effets des facteurs choisis dans cette partie.

(a)



(b)



(c)

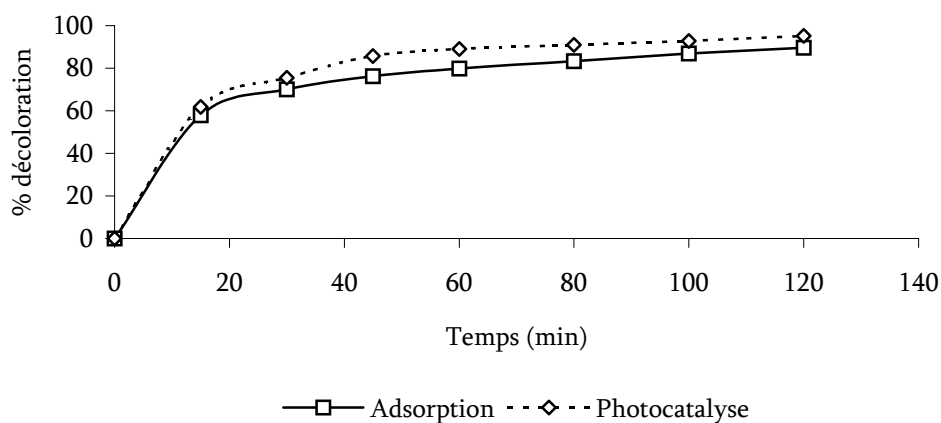


Figure IV.4 : Comparaison de la décoloration du colorant Vert (a); Orange (b) et bleu (c) par adsorption et irradiation sous UV

IV.2 Application de la MRE sur la dégradation photocatalytique des colorants de textile : effets des paramètres opérationnels

Dans ce travail, nous avons appliqué la méthodologie de la recherche expérimentale pour étudier les effets de 7 variables (Concentration en colorant, pH, l'eau oxygénée, le support, le type du réacteur, le type de colorant et le type du procédé) sur deux réponses choisies : L'abattement de couleur et l'abattement de pollution. Le temps d'irradiation est fixé à deux heures.

Les colorants utilisés sont : Le bleu DR KBL CDG (azoïque) et le vert DR K4GN (Ni-phthalocyanine). Le plan d'expérimentation correspondant à cette étude est donné dans le tableau (IV.1)

IV.2.1 Résultats

IV.2.1.1 Réponse Y1 : *Abattement de couleur*

a- Etude graphique des effets de l'Abattement de la couleur :

Un effet principal très important observé est celui de la nature du procédé, l'abattement de la coloration est très amélioré en présence d'UV, (Fig. IV.5).

Tableau IV.1 : Plan d'expérimentation

N° Exp	Conc. mg/l	Colorant	pH	H ₂ O ₂	Support	Réacteur	Type colorant	Procédé	Y _{col} %	Y _{poll} %
1	25		5	Absence	F cellulose	Inox	Azoïque	UV	57.97	59.28
2	25		12	Présence	F verre	Aluminium avec PTFE	phtalocyanique	Adsorption	16.38	18.93
3	50		5	Présence	F verre	Aluminium avec PTFE	phtalocyanique	Adsorption	20.97	23.32
4	50		12	Absence	F verre	Aluminium avec PTFE	phtalocyanique	Adsorption	16.31	12.87
5	50		12	Présence	F cellulose	Aluminium avec PTFE	phtalocyanique	Adsorption	35.84	30.92
6	50		12	Présence	F verre	Inox	phtalocyanique	Adsorption	16.31	20.95
7	50		12	Présence	F verre	Aluminium avec PTFE	Azoïque	Adsorption	13.15	21.79
8	50		12	Présence	F verre	Aluminium avec PTFE	phtalocyanique	UV	41.48	35.67
9	50		12	Absence	F cellulose	Inox	Azoïque	UV	55.36	49.52
10	50		5	Présence	F cellulose	Inox	Azoïque	UV	60.76	59.49
11	50		5	Absence	F verre	Inox	Azoïque	UV	29.16	26.22
12	50		5	Absence	F cellulose	Aluminium avec PTFE	Azoïque	UV	82.26	85.76
13	50		5	Absence	F cellulose	Inox	phtalocyanique	UV	64.95	44.38
14	50		5	Absence	F cellulose	Inox	Azoïque	Adsorption	18.10	20.04
15	25		12	Présence	F cellulose	Inox	Azoïque	UV	65.09	57.93
16	25		12	Absence	F verre	Inox	Azoïque	UV	72.40	30.64
17	25		12	Absence	F cellulose	Aluminium avec PTFE	Azoïque	UV	71.89	69.30
18	25		12	Absence	F cellulose	Inox	phtalocyanique	UV	71.22	62.27
19	25		12	Absence	F cellulose	Inox	Azoïque	Adsorption	26.73	30.55
20	25		5	Présence	F verre	Inox	Azoïque	UV	80.93	72.53
21	25		5	Présence	F cellulose	Aluminium avec PTFE	Azoïque	UV	76.47	84.39
22	25		5	Présence	F cellulose	Inox	phtalocyanique	UV	55.27	42.43
23	25		5	Présence	F cellulose	Inox	Azoïque	Adsorption	12.40	17.05
24	25		5	Absence	F verre	Aluminium avec PTFE	Azoïque	UV	47.55	39.65
25	25		5	Absence	F verre	Inox	phtalocyanique	UV	59.86	39.91
26	25		5	Absence	F verre	Inox	Azoïque	Adsorption	34.86	28.15
27	25		5	Absence	F cellulose	Aluminium avec PTFE	phtalocyanique	UV	80.45	72.78
28	25		5	Absence	F cellulose	Aluminium avec PTFE	Azoïques	Adsorption	25.72	35.88
29	25		5	Absence	F cellulose	Inox	phtalocyanique	Adsorption	33.55	23.08

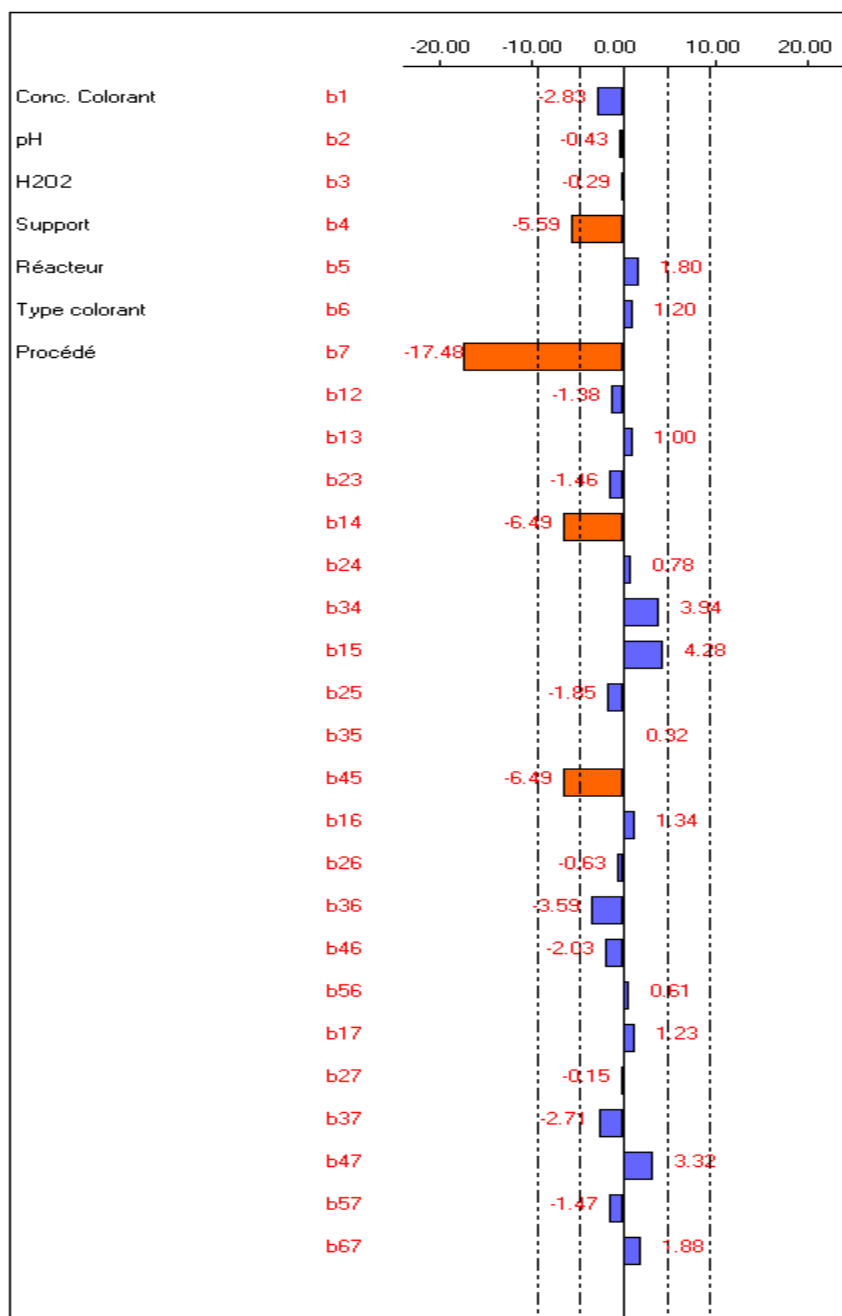


Figure IV.5 : Etude graphique des effets de l'abattement de la couleur

Les résultats obtenus dans le tableau IV.1 montre que le support en fibres de cellulose semble le meilleur, du fait que nous avons obtenu des taux de décoloration supérieurs à 55% dans l'ensemble des réactions utilisant le papier en fibres de cellulose et sous irradiation UV : (expériences 1,9,10,12,13,15, 17, 18, 21, 22 et 27). En ce qui concerne le type de réacteur on a constaté que le réacteur en aluminium est plus performant que celui en inox.

b- Interaction Concentration du colorant et type de support

Nous avons observé une interaction importante entre la concentration du colorant et le type de support (Fig. IV.6a). Avec le papier en fibres de cellulose et une concentration de 50 mg/l, nous avons aboutit à un taux d'abattement de couleur de l'ordre de 53,2%

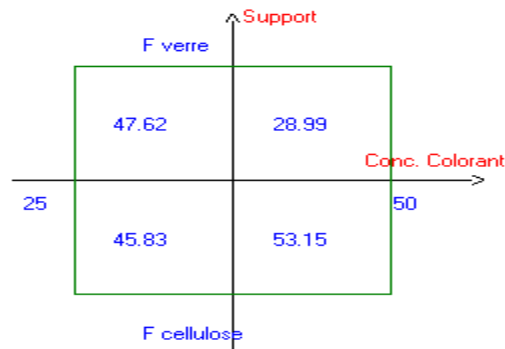


Figure IV.6a : Diagramme d'interaction (Concentration du coagulant et support)

c- Interaction type de support et type de réacteur

Les résultats de la figure IV.6b montrent une interaction importante observée entre le type du support et le type du réacteur. Avec les fibres de cellulose et le réacteur en aluminium sous PTFE nous avons obtenu des taux de décoloration de 57,8% alors qu'en présence de fibres de verre ce taux est de l'ordre de 33,6%.

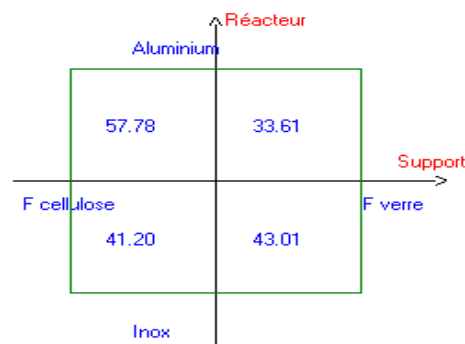


Figure IV.6b : Diagramme d'interaction (Réacteur et support)

D'autres interactions ont été observées :

- b15 (Concentration du colorant et réacteur) : pour ce cas on note un taux de décoloration de 47,2% avec une concentration en colorant de 50 mg/l et avec l'utilisation du réacteur en aluminium, alors qu'avec le réacteur en inox, ce taux de décoloration décroît pour atteindre 35% à la même concentration en colorant.

- b34 (H₂O₂ et support) : Par utilisation du papier à fibres de cellulose et en absence d'eau oxygénée on atteint un taux d'abattement de couleur de 53,7% alors qu'avec l'utilisation d'un support à fibres de verre le taux est de 34,7%.
- b36 (H₂O₂ et type de colorant) : le taux de décoloration du colorant azoïque est de 39,4% en absence de H₂O₂ et il atteint 46% en présence de ce dernier. Avec le colorant phtalocyanique on atteint un taux d'abattement de couleur de 49% en absence de l'eau oxygénée et il est d'une valeur de 41,2% en présence d'H₂O₂.
- b47 (réacteur et procédé) : en utilisant le réacteur d'aluminium sans irradiation le taux de décoloration est de 26,8% et on atteint une valeur de 64,6% sous irradiation UV. Avec le réacteur en inox sans irradiation le taux diffère légèrement (26,1%) de celui de l'autre réacteur et il est de 58,1 % sous UV.

IV.2.1.2 Réponse Y2 : *Abatement de la pollution*

a- Etude graphique des effets de l'Abatement de la pollution :

Pour l'abattement de la pollution, on observe la présence de deux effets principaux : l'effet du type de procédé et l'effet du support, (Fig. IV.7).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation du support en fibre de cellulose, le réacteur en aluminium et en présence d'irradiation UV.

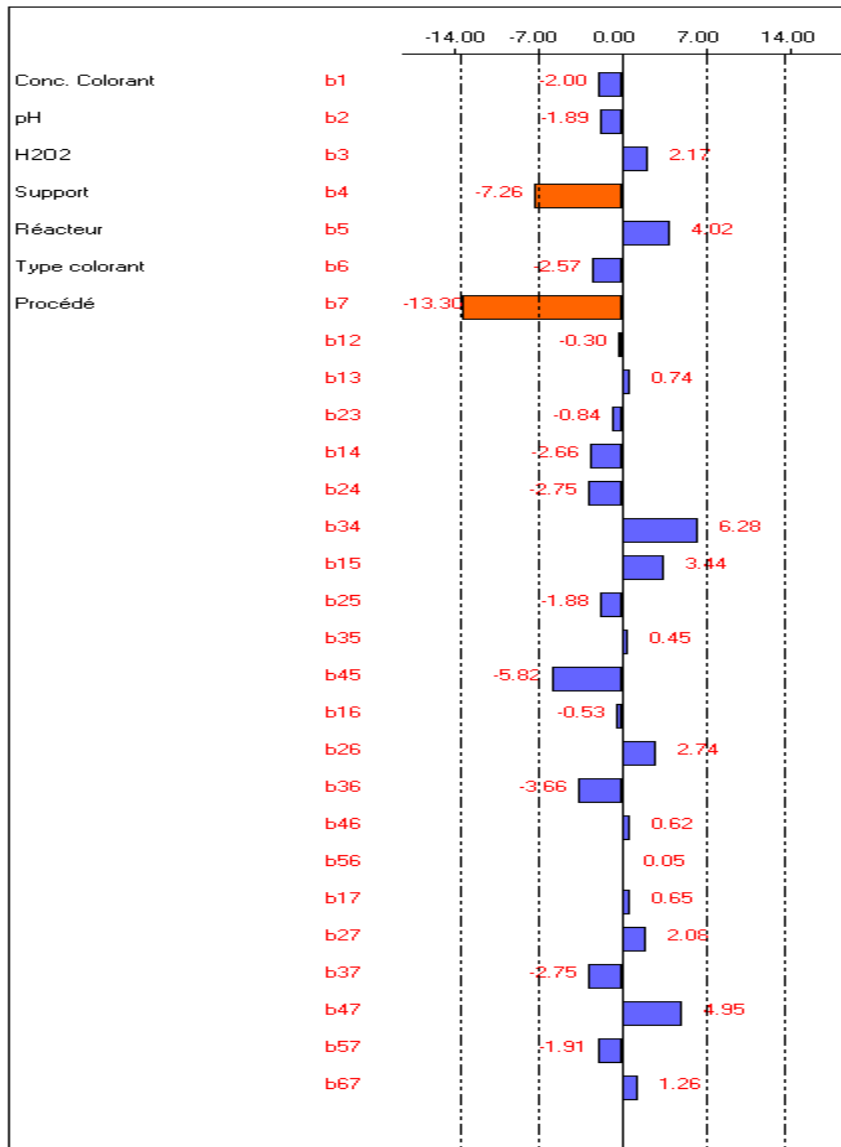
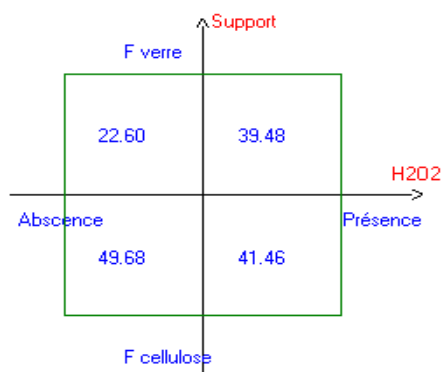


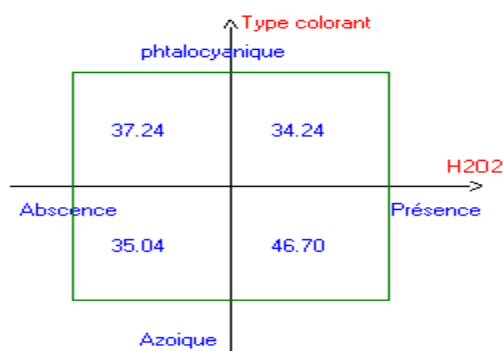
Figure IV.7 : Etude graphique des effets de l'abattement de la pollution

b- Interaction H₂O₂ - type de support

L'interaction entre l'H₂O₂ et le type de support est importante (Fig. IV.7 a), elle montre qu'en absence de l'eau oxygénée et avec des fibres de cellulose nous réalisons un taux d'abattement de pollution de 50% alors qu'avec le support de fibres en verre la diminution de pollution est de 22,6%.

Figure IV.7a : Diagramme d'interaction (Support et H₂O₂)c- Interaction H₂O₂ - type de colorant

Les résultats ont montré qu'il existe une interaction entre l'H₂O₂ et le type de colorant (Fig. IV. 7b). En effet, la décoloration du bleu azoïque en présence de l'eau oxygénée est d'un taux de 46,7% alors qu'en son absence le taux est de 35 %.

Figure IV. 7b : Diagramme d'interaction (type de colorant et H₂O₂)

d- Interaction type de support et type de réacteur

L'effet de l'interaction entre le type de support et le type de réacteur montre que l'utilisation des fibres de cellulose sur un réacteur en aluminium permet d'obtenir une décoloration de 55,4%. La figure IV.7c montre une telle interaction.

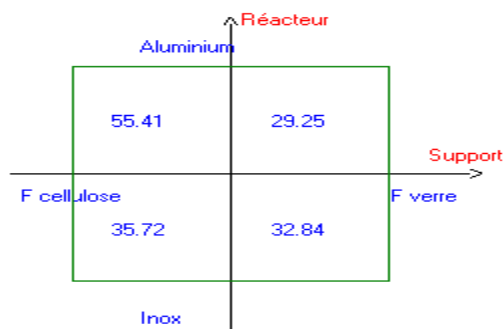


Figure IV.7c : Diagramme d'interaction (Réacteur et support)

e- Interaction type de support et type de procédé

Un abattement de couleur de 63,8% est observé en utilisant les fibres de cellulose sous irradiation UV, alors que sans irradiation l'abattement est faible (Fig. IV.7d).

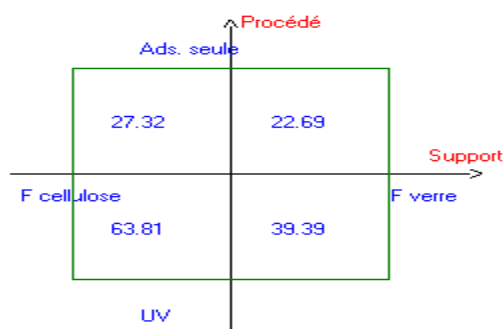


Figure IV.7d: Diagramme d'interaction (Procédé et support)

Nous constatons donc que pour les deux réponses étudiées, la meilleure combinaison est l'utilisation d'un support en fibres de cellulose et un réacteur en aluminium en présence d'irradiation UV.

Le pH n'a pas beaucoup d'influence (nous remarquons une légère amélioration pour l'abattement de la pollution à pH5). Pour l'eau oxygénée, elle n'a pas d'influence. Nous notons cependant une légère amélioration pour l'abattement de la pollution en présence d' H_2O_2 .

Pour confirmer ces résultats, nous avons validé cette combinaison sur d'autres colorants : Orange Dr KGL CDG (C1), Jaune Or Dr K2R CDG (C2), Bleu porcion herd (C3), Noir DR (C4) et le Vert DR K5BL (C5), (tableau IV.2).

Avec une concentration de 50 mg/l et le pH initial de la solution, nous avons étudié la dégradation des cinq colorants par photocatalyse en utilisant un support de fibres de cellulose supporté sur un réacteur en aluminium sous irradiation UV et en présence de l' H_2O_2 .

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.2 :

Tableau IV.2 : Validation des résultats des expériences (Y1 : abattement de pollution (%); Y2 : taux de décoloration (%); Y3 : Abattement de DCO (%))

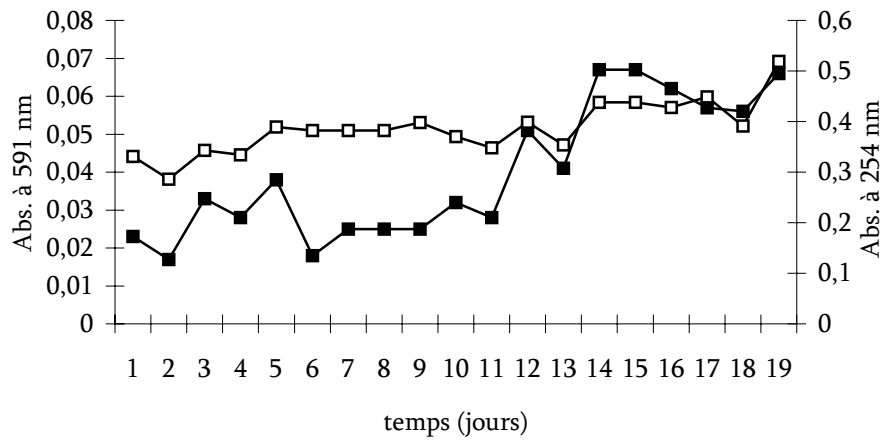
Colorant	Type	L.O (nm)	pHi	Y1	Y2	Y3
C1	Azoïque	398	5,76	56,304	89,655	20,826
C2	Azoïque	390	6,26	79,072	91,389	18,468
C3	Azoïque	616	5,92	73,458	85,912	32,270
C4	Azoïque	599	5,7	86,154	95,042	31,297
C5	Phtalocyanique	658	6,35	69,500	81,749	43,873

Les résultats présents dans le tableau IV.2 affirme que la décoloration est très importante pour le Noir DR (95%), et que des colorants se dégradent rapidement et plus facilement que d'autres. L'abattement de DCO pour le colorant phtalocyanique (43,9%) est le plus important en le comparant aux autres colorants. Ces remarques semblent conformes avec celles formulées auparavant.

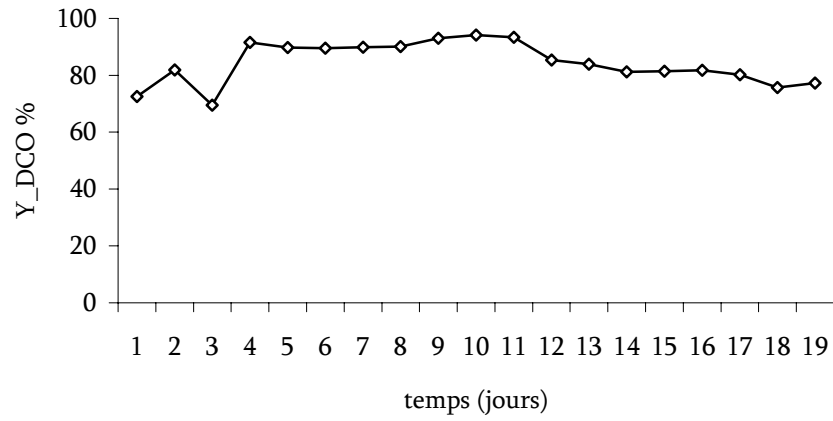
IV.3 Dégradation d'un colorant de textile azoïque par bioréacteur membranaire en utilisant la photocatalyse comme pré-traitement

La figure IV.8a montre la variation de l'absorbance à 591 nm et 254 nm en fonction du temps d'alimentation du réacteur en colorant azoïque. Lors de l'injection du colorant bleu pré-traité par photocatalyse on observe une augmentation de l'absorbance à 591 nm en fonction des concentrations du colorant (5, 10 et 25 mg/l) pendant les jours (3, 5 et 10) suivi d'un abattement (jours 4, 6 et 11). Quand à l'injection du colorant non pré-traité, on note une faible diminution de l'absorbance surtout pour les concentrations de 10 et 25 mg/l. Ceci peut-être expliquer par l'adsorption du colorant sur la biomasse.

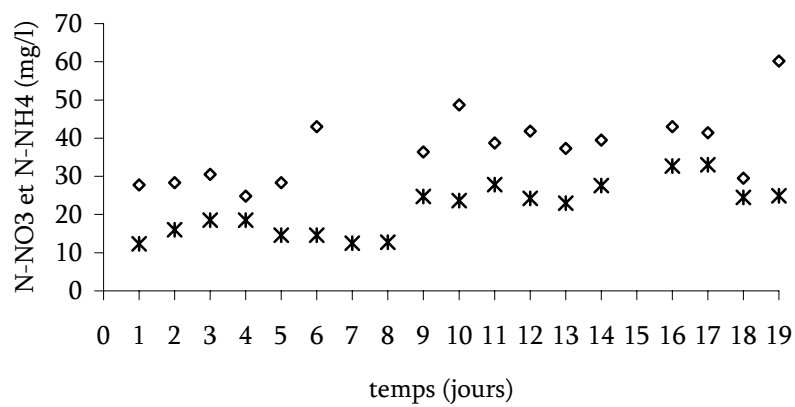
(a)



(b)



(c)



(d)

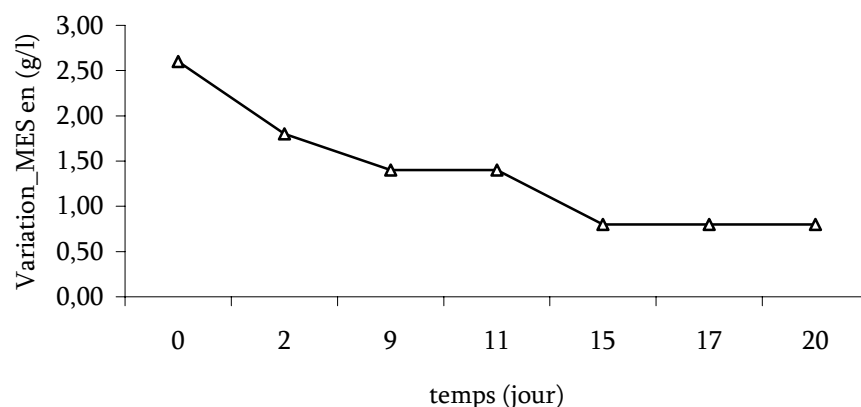
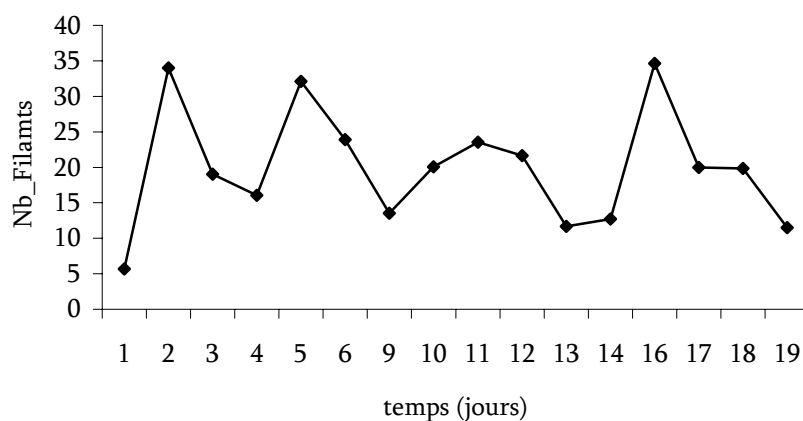


Figure IV.8 : Absorbance à $\lambda = 591$ (\square) et 254 nm (\blacksquare) (a) Abattement de la DCO (b) N-NO₃ (\diamond) et NH₄ ($*$) dans le BRM (c) et Variation de la matière en suspension (d)

La diminution de la DCO a atteint 91% du 3^{ème} jour jusqu'au 11^{ème} jour (Fig. IV.8b). Puis l'abattement de la matière organique diminue après l'alimentation en colorant non pré-traité. La nitrification est observée dans le BRM (Fig. IV.8c) avec une concentration résiduelle en azote ammoniacal de 25mg/l et une concentration en nitrate de 60 mg/l dans le dernier jour d'alimentation. L'évolution de la M.E.S montre une décroissance progressive de 2,8 g/l à 1,4 g/l dans le 11^{ème} jour d'alimentation en colorant traité, puis une chute à 0,8 g/l après alimentation en colorant non traité (Fig. IV.8d). Mais malgré cette diminution nous avons observé précédemment un abattement de la DCO et de l'ammonium. Ceci nous laisse la possibilité de dire qu'il s'agit peut-être d'une croissance dispersée de la biomasse. Elle se rencontre habituellement dans les bassins où les concentrations en substrat sont très faibles ou très élevées. Dans ces conditions les bactéries colonisent le plus grand volume de liquide possible (**Jenkins, 1992**). La cause la plus probable de ce phénomène rencontré dans notre BRM est le choc toxique provoqué par l'injection du colorant bleu azoïque.

(a)



(b)

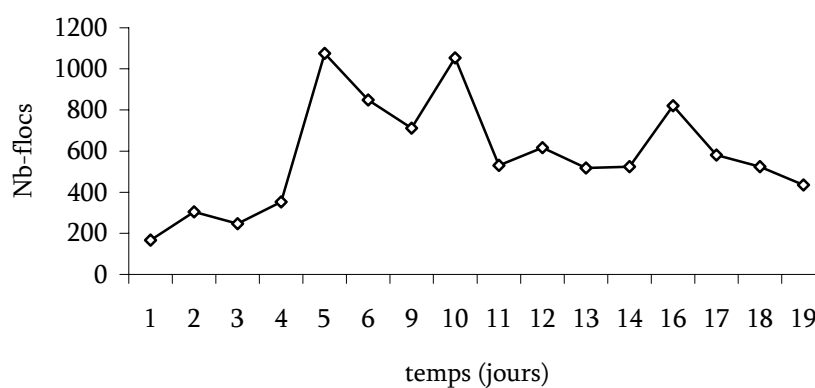


Figure IV.9 : Variation du nombre de filaments (a) et Nombre de flocs (b) dans le BRM

L'abondance en filaments varie beaucoup sans que l'on puisse vraiment expliquer pourquoi. La valeur de l'indice du volume des boues est restée $<100\text{ml/g}$ durant toutes les expériences ce qui correspond à une bonne décantation.

Sur la figure IV.10 est présenté le suivi du débit du perméat en fonction du temps. La décroissance observée prouve le développement d'un film sur la membrane qui colmate les pores en provoquant une diminution du flux du perméat de 0,5 à 0,1 l/j au dernier jour du fonctionnement du BRM.

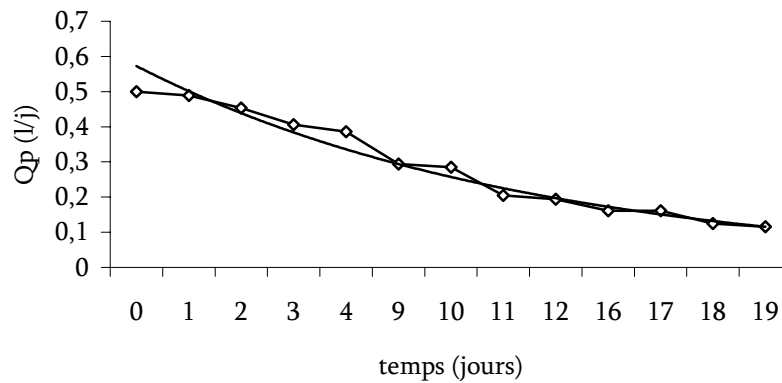


Figure IV. 10 : Variation du débit du perméat Q_p en fonction du temps

VI.4 Conclusion

Les résultats de la présente étude ont montré que l'efficacité de la photodégradation dépend de plusieurs facteurs et plus essentiellement : le type de support (fibres de cellulose, fibres de verre) ; le type de réacteur ; la concentration en colorant et le type du colorant, avec un taux de décoloration moyen des colorants textiles de 89% pour deux heures d'irradiation, un taux d'abattement de pollution moyen de 72% et un taux d'abattement de DCO de 30%.

La photocatalyse par TiO_2 fixé sur un support de fibres de cellulose a été combinée à un traitement biologique dans un bioréacteur membranaire pour étudier la dégradation d'une solution synthétique d'un colorant azoïque (Bleu DR KBL CDG) de teinture de textile. Le pré-traitement par photocatalyse est choisi dans le but de dégrader la molécule du colorant et éviter le choc toxique qui peut atteindre la biomasse dans le BRM. Le choix d'un substrat à base d'extrait de viande (Viandox) nous a permis d'évaluer l'effet de la variabilité du substrat sur la biomasse en plus de l'effet de la variation de la concentration du colorant et de l'utilisation ou non d'un pré-traitement. Malgré que la biomasse ait été influencée par ces effets et par le mode de fonctionnement continu du BRM, elle a pu résister à la variabilité des conditions et nous avons obtenu une abondance en filaments et en floccs aux cours de l'alimentation en colorant pré-traité. La diminution de la DCO a atteint 91%. L'abattement de la couleur a été prouvé par une diminution de l'absorbance à 591 nm durant les premiers jours d'alimentation.

CHAPITRE V

LE REACTEUR DISCONTINU SEQUENTIEL

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de dégradation de deux différents types de colorants (phthalocyanine et azoïque) par combinaison photocatalyse et traitement biologique dans un réacteur discontinu séquentiel (RDS), les performances sont comparées au même traitement biologique mais sans pré-traitement de la solution de colorant.

V.1 Introduction

Afin d'examiner l'efficacité d'un RDS pour la dégradation des colorants textiles nous avons choisi trois réacteurs dans lesquels nous avons étudié la dégradation de deux colorants : Le bleu DR KBL CDG (Azoïque, $\lambda_{\max.} = 591$ nm) et le vert DR K4GN (Niphthalocyanine, $\lambda_{\max.} = 661$ nm). Les performances sont comparées au même traitement biologique avec ou sans pré-traitement. Le prétraitement choisi est la photocatalyse réalisée sur TiO_2 déposé sur un support en fibres de cellulose. L'étude a été réalisée selon le protocole donné dans le chapitre 2 (Section II.1.7.3)

V.2 Taux de décoloration

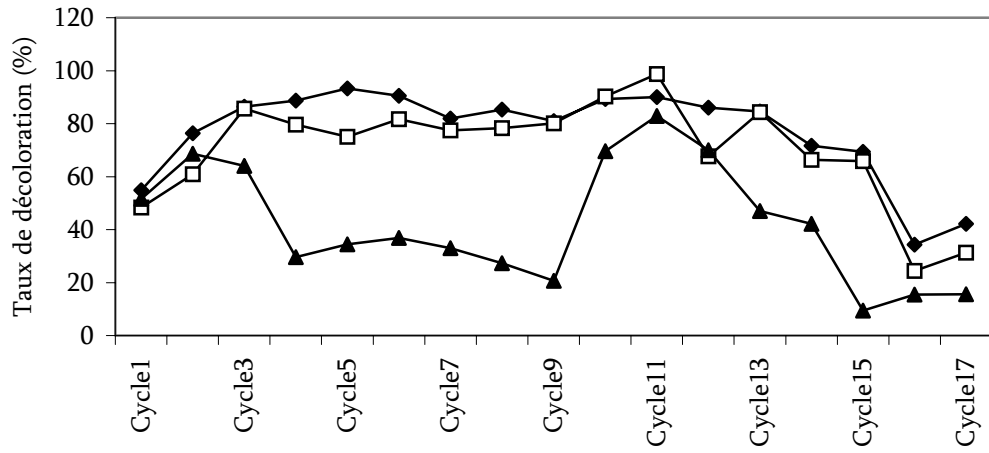
La figure V.1a présente le taux de décoloration du bioprocédé dans les trois RDS durant les 17 cycles. L'eau usée brute a une absorbance intrinsèque à $\lambda_{\max.}$, qui est éliminée dans le RDS1 (Fig. V.2a). Le taux de décoloration observé dans le réacteur alimenté par le colorant pré-traité (RDS2) est légèrement plus faible que le taux de décoloration dans le RDS1 dans le cas du colorant azoïque. Dans le cycle 8, quand la concentration du colorant est maximale (12 mg/l) dans RDS2, le taux de décoloration est de 78%. Aucune différence significative n'a été observée dans le cas du colorant phtalocyanique. Comme les colorants sont décolorés durant le pré-traitement, aucune différence significative n'a été observée entre le RDS1 et le RDS2 durant le traitement biologique, (Fig. V.2 b).

Le taux de décoloration dans le réacteur RDS3 est d'une valeur maximale de 27% durant le cycle 6 et le taux diminue quand la concentration du colorant azoïque augmente. Le colorant est probablement adsorbé par la biomasse mais non pas dégradé. Durant les cycles 9 et 10, quand l'eau brute sans colorant a été ajoutée dans le réacteur, la désorption s'est produite, comme le montre la bande d'absorbance observé dans le spectre UV-visible de l'effluent, (Fig. V.2). Le même phénomène a été observé par **Alinsafi et al. (2006b)** dans un système à boues activées continu. Avec le colorant phtalocyanique, une diminution du taux de décoloration a été observée dans le RDS3 quand la concentration en colorant a augmenté.

V.3 DCO

L'élimination de la DCO est plus faible dans les réacteurs RDS2 et RDS3 que dans le RDS1 avec le colorant azoïque, même à des faibles concentrations, (Fig. V.1b). Elle atteint 20% dans le cycle 4, quand 75% de la phase liquide a été échangée avec l'effluent coloré. Pour le colorant phtalocyanique, le taux d'abattement de la DCO diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration. Malgré le pré-traitement, un effet inhibiteur sur l'abattement de la DCO a été observé dans le RDS2. Ceci montre que, bien que la molécule initiale du colorant ait été fragmentée par l'étape de photocatalyse, les produits décolorés obtenus restent toxiques.

(a)



(b)

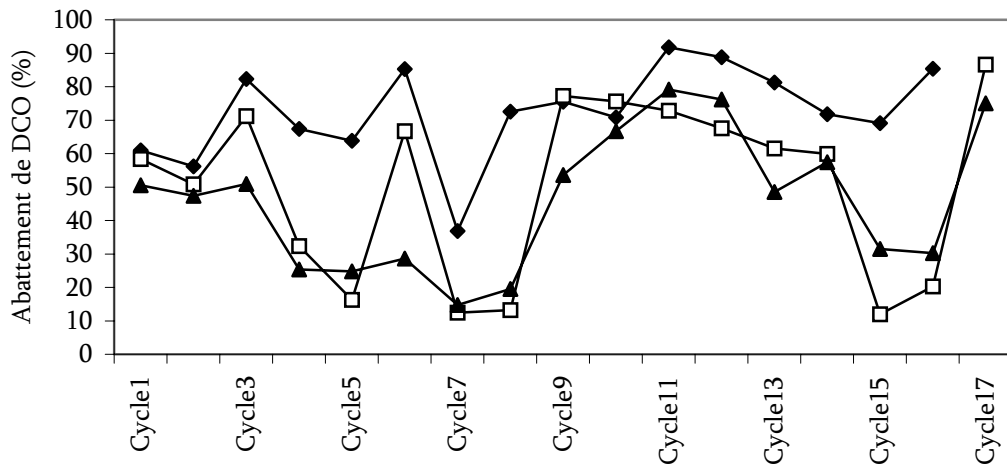
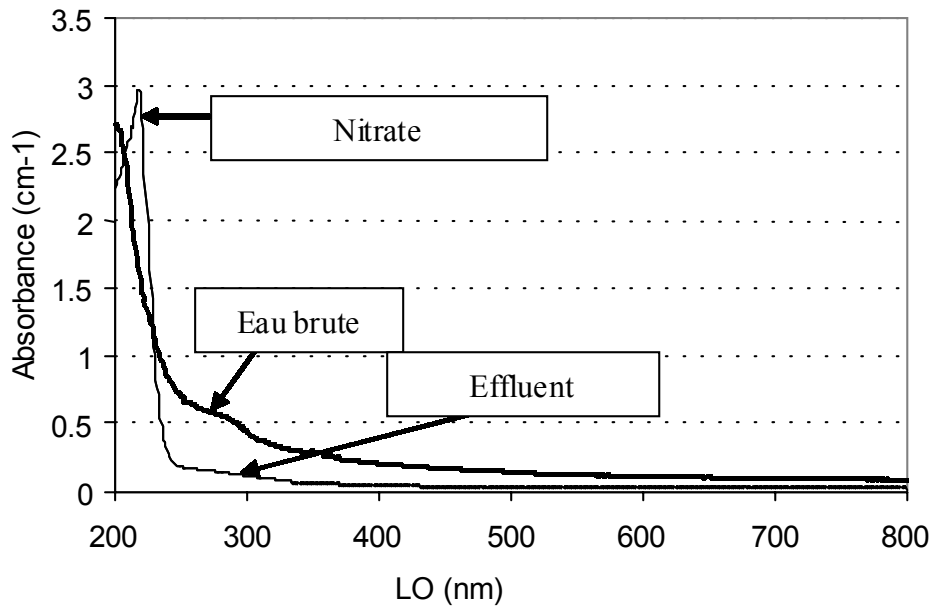
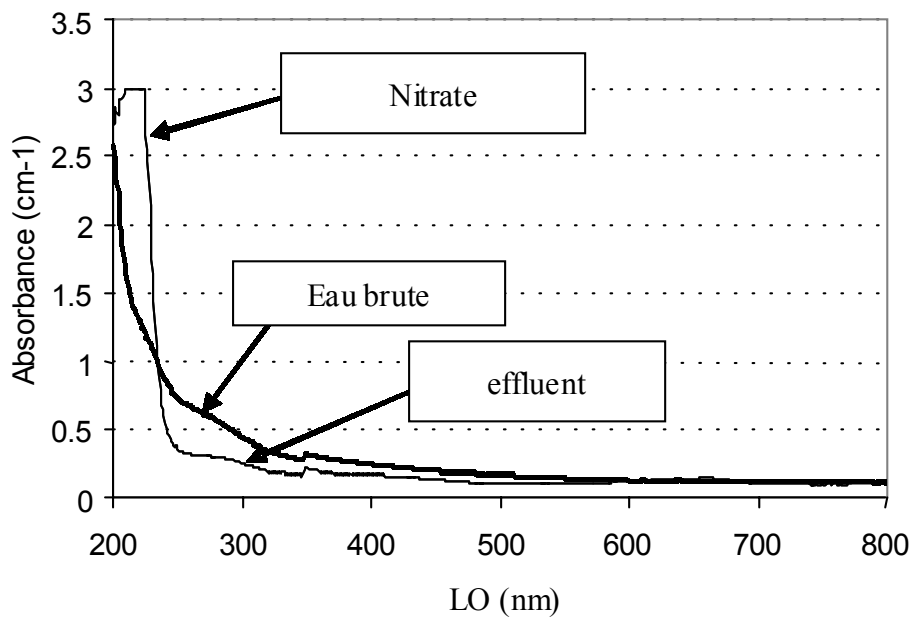


Figure V.1 : Taux de décoloration (a) et Taux d'abattement de DCO (b). RDS1 (◆), RDS2 (□) et RDS3 (▲)

(a)



(b)



(c)

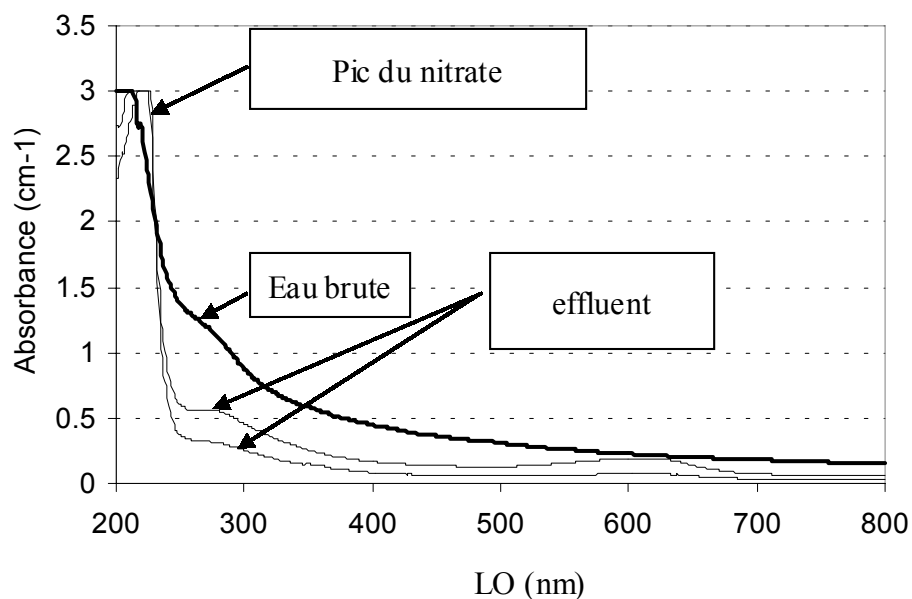
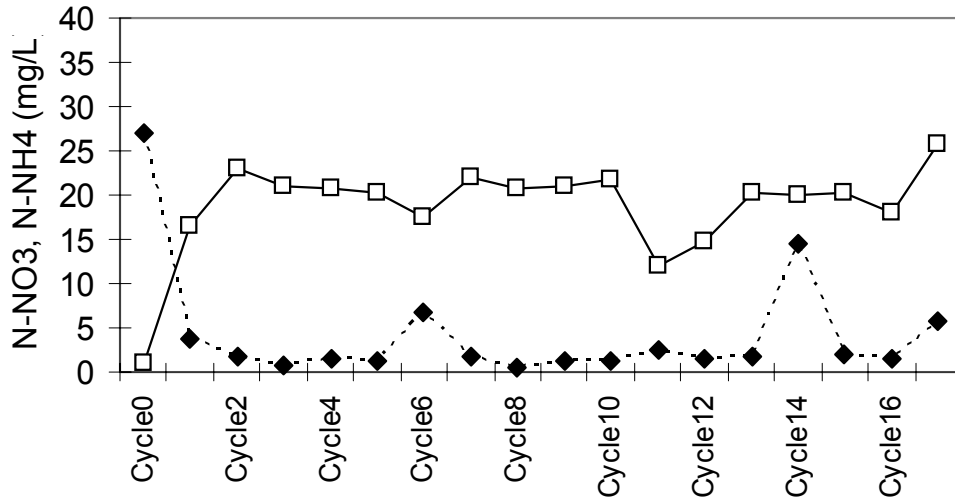


Figure V.2: Exemples de spectres UV-visible (alimentation et effluent): RDS1(a), RDS2 (b), RDS3 (c) durant les cycles 9 et 10

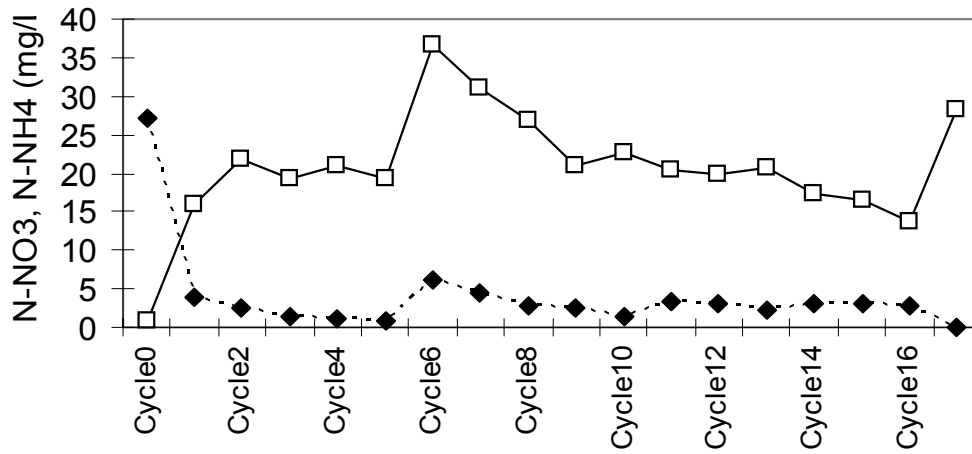
V.4 Nitrates

La nitrification a été observée dans les trois réacteurs avec une concentration de nitrates de 30 mg/l et une concentration d'azote ammoniacal résiduel au-dessous de 5 mg/l (Fig. V.3). L'azote ammoniacal résiduel est légèrement plus élevé dans le RDS3 avec une concentration élevée en colorant azoïque, (Fig. V.3c), ce qui indique probablement une inhibition des autotrophes.

(a)



(b)



(c)

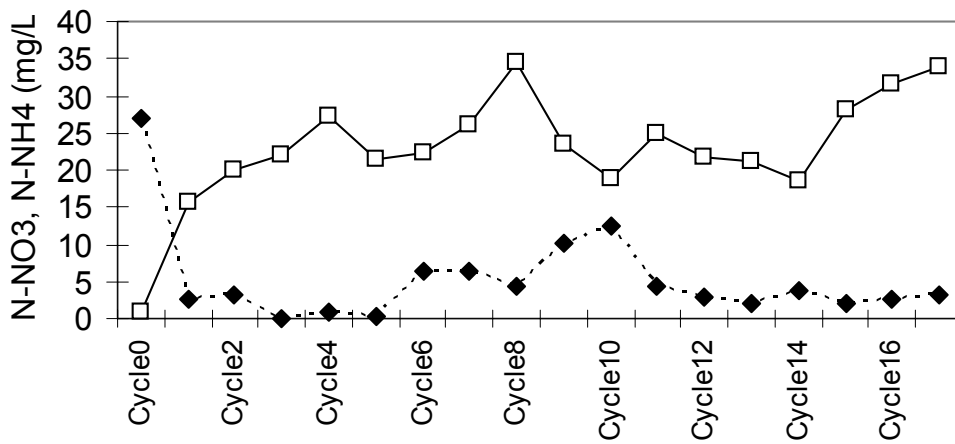


Figure V.3 : N-NO₃ (□) and N-NH₄ (◆) dans RDS1 (a), RDS2 (b) and RDS3 (c)

L'ammonification a été suivie par la diminution du tryptophane par fluorescence ($\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 330 \text{ nm}$) entre l'alimentation et l'effluent, comme le montre la figure V.4 pour le réacteur RDS1.

Dans les réacteurs RDS2 et RDS3 le tryptophane est plus faible dans les eaux d'alimentation que dans le réacteur RDS1. Ceci est dû probablement à des extincteurs de fluorescence (colorants ou leurs sous-produits oxydés). Aucune conclusion ne peut être tirée sur l'ammonification pour les réacteurs RDS2 et RDS3

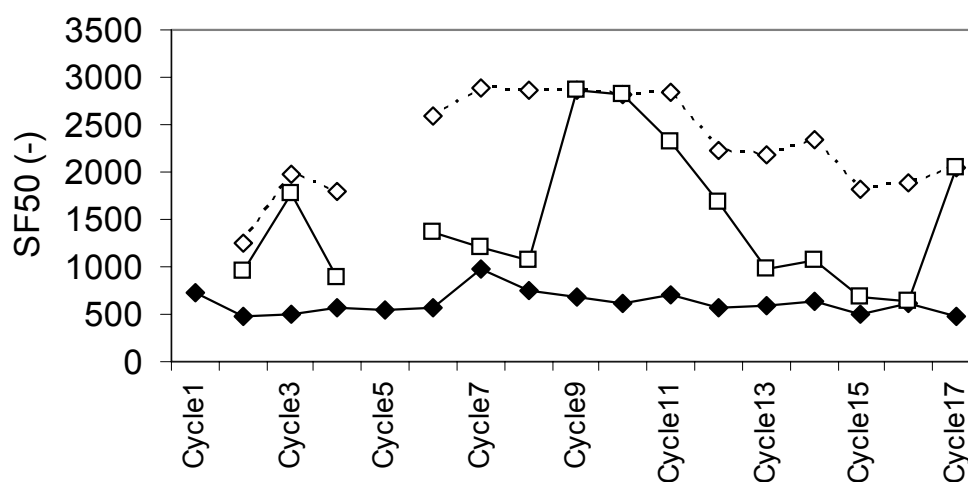


Figure V.4: Fluorescence synchrone ($\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 330 \text{ nm}$) pour RDS1 (alimentation = ◊ et effluent = ◆) et RDS3 (alimentation = ◻)

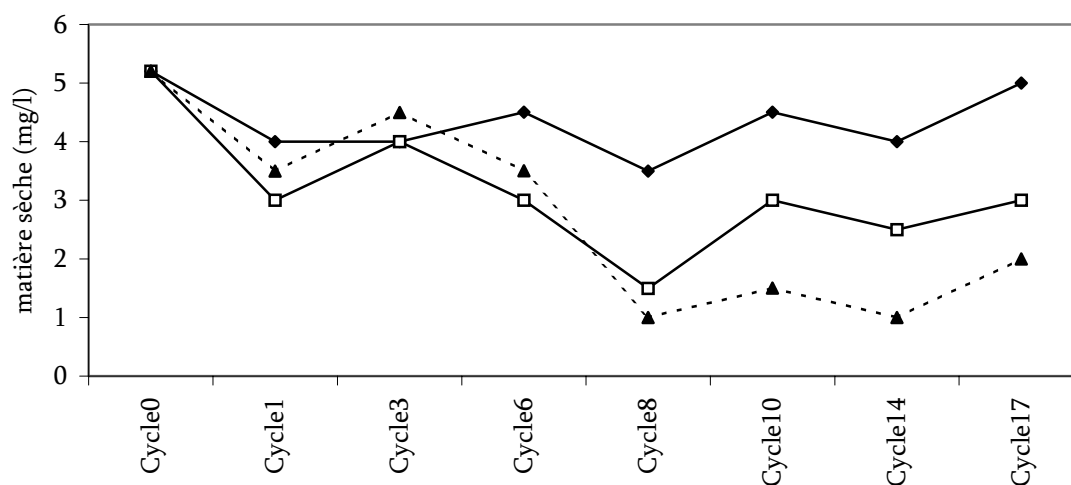
V.5 Analyse d'images

La teneur en matière sèche est constante tout le long de l'expérience pour le RDS1, (Fig.V.5a). Dans le RDS2 et RDS3 une diminution est observée lors de l'exposition au colorant azoïque. Puis elle demeure stable en présence du colorant phthalocyanique bien qu'elle est plus faible que dans le RDS1. Le contenu en biomasse dans le RDS2 est intermédiaire entre le RDS1 et RDS3 durant l'expérience avec le colorant phthalocyanique. La biomasse totale mesurée par analyse d'images est similaire dans les réacteurs RDS1 et RDS2 (Fig. V.5b). Elle diminue dans le RDS3 à une concentration élevée en colorant azoïque et reste stable en présence du colorant phtalocyanine.

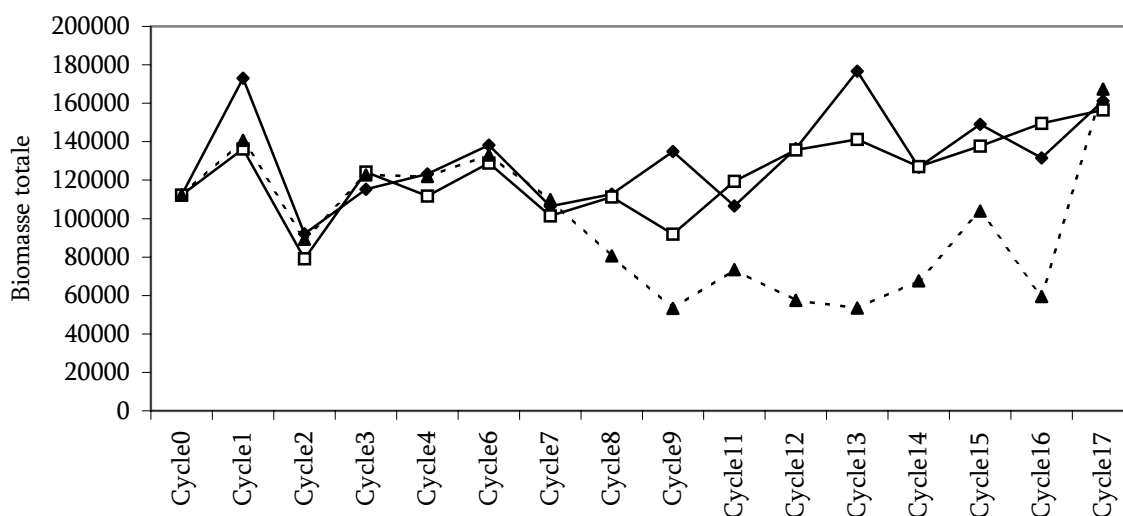
L'abondance des filaments diminue avec le temps dans les trois réacteurs, indiquant un changement de la communauté microbienne qui pourrait davantage être liée au mode de fonctionnement du RDS qu'à la présence des colorants (Fig. V.5c).

Dans les trois réacteurs, l'indice de volume de boues est inférieur à 100 mg/l ce qui correspond à de bonnes propriétés de décantation.

(a)



(b)



(c)

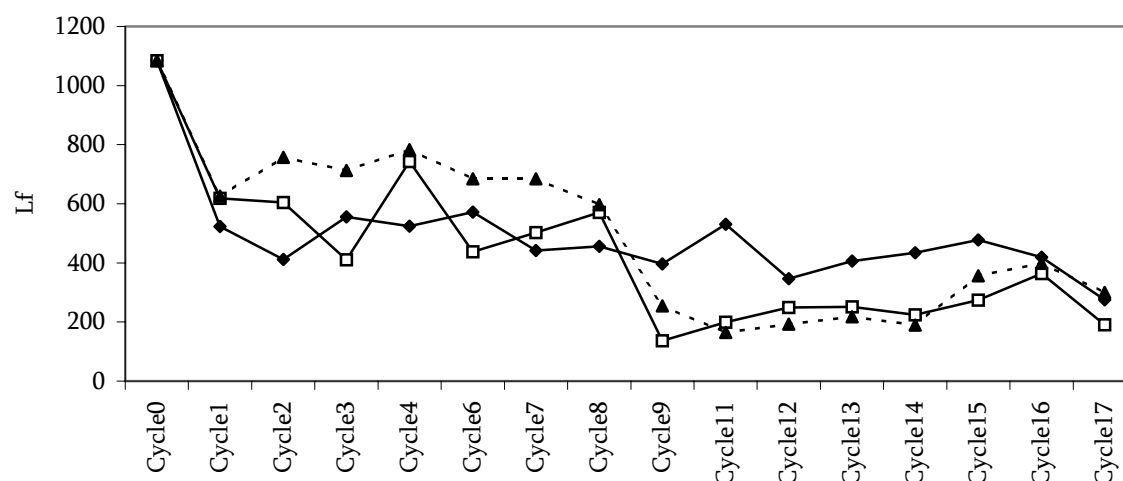


Figure V.5 : (a) Matière sèche, (b) biomasse totale / image et (c) Lf (μm) : longueur totale des filaments / image. RDS1 (◆), RDS2 (□) and RDS3 (▲)

V.6 Conclusion

La photocatalyse supportée sur le TiO_2 a été combinée avec un traitement biologique dans un réacteur discontinu séquentiel pour comparer la dégradation de deux colorants. L'utilisation de l'eau usée urbaine permet d'éviter un éventuel problème d'adaptation des microorganismes à un nouveau substrat et de centrer l'étude sur l'effet des colorants.

La biomasse a été influencée par la variabilité des conditions d'alimentation en terme de concentration et de type de colorants. Mais les microorganismes ont pu résister et

maintenir leur activité tout le long des expériences. Une diminution satisfaisante de la couleur a été observée avec le pré-traitement de photocatalyse. Sans pré-traitement l'élimination de la couleur est due à l'adsorption qui est un simple transfert de la pollution et non une vraie dégradation des substances toxiques. Le colorant azoïque semble être le plus toxique vis-à-vis de la biomasse que le colorant phtalocyanique. Ceci peut être observé par la diminution de l'élimination de la DCO, du contenu de la biomasse et d'une certaine limitation dans la nitrification. Dans le système continu de boues activées à échelle pilote étudié par **Alinsafi et al (2006)**, le colorant phtalocyanine était plus toxique que le colorant azoïque, mais les concentrations étaient plus élevées par rapport à ce présent travail.

Même après le pré-traitement où la décoloration totale a été réalisée, les sous produits photocatalytiques demeurent toxiques et peuvent empêcher l'élimination de la DCO. Ce présent travail porte sur l'optimisation du pré-traitement par photocatalyse supportée sur le TiO_2 pour augmenter la biodégradabilité du rejet textile et pour réduire les propriétés inhibitrices des sous-produits.

CHAPITRE VI

TRAITEMENT DES COLORANTS DE TEXTILE PAR VOIE ANAÉROBIQUE SIMPLE OU COUPLÉE À LA PHOTOCATALYSE

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de décoloration de différents types de colorant par traitement biologique ou chimique en anaérobiose simple ou combinée à un traitement photochimique. Le traitement chimique est réalisé par une hydrogénation catalytique par du palladium sur sulfate de baryum alors que dans le traitement biologique nous avons utilisé des boues granulaires.

VI.1 Introduction

Le traitement anaérobie-aérobie séquentiel est une solution peu coûteuse pour le traitement des effluents colorés puisque l'on diminue le coût dû à l'aération. La phase anaérobie est intéressante pour la coupure de la liaison des colorants azoïques (décoloration), aussi bien que pour la décoloration partielle d'autres types de colorants comme les anthraquinones, les phthalocyanines, les formazans et les triphénylméthanes. La phase aérobie sert à dégrader les produits de liaison des colorants azoïques (=amines aromatiques) et permet aussi d'éliminer, par adsorption et biodégradation, quelques types de colorants.

Cependant ce traitement a des limitations : les amines aromatiques et d'autres types de colorants ne sont pas tous dégradés.

En raison de cette limitation, nous avons opté dans ce dernier chapitre pour une comparaison du traitement anaérobie (soit biologique ou chimique) simple au même traitement couplé à la photocatalyse et cela pour en étudier les performances.

VI.2 Réduction chimique en anaérobiose

Dans cette partie nous avons étudié la décoloration de 8 colorants réactifs par hydrogénation catalytique. Les concentrations en colorants étaient de 5g/l et 50mg/l pour voir l'effet de la concentration sur la réduction.

Les pourcentages d'élimination de la couleur par réduction chimique en présence d'hydrogène sont présentés dans le tableau VI.1. Ils montrent que presque tous les colorants ont été en partie décolorés. Tous les colorants azoïques sont presque complètement décolorés. 12 heures d'incubation en présence d'H₂ était suffisante pour atteindre cette réduction à une concentration en colorant azoïque de 5 g.l⁻¹. A cette concentration, (Fig. VI.1), les colorants phthalocyanines (Vert DR K4GN CDG, Vert DR K5BL CDG) ; anthraquinone (Bleu DR KBL) et Formazan (Bleu DR K2LR CDG) présentent de faibles taux de réduction 26,99 ; 6,29 ; 24,99 et 21,68 % respectivement, alors que pour les colorants azoïques nous observons des taux de décoloration > 92% à l'exception du noir DR dont le taux de décoloration ne dépasse pas 60%.

Contrairement aux colorants azoïques, formazan et d'anthraquinone, les phthalocyanines (Vert DR K4GN CDG, Vert DR K5BL CDG) ont été à peine décolorés. Ceci a été constaté même pour des solutions diluées de colorant (50 mg.l⁻¹), le taux de réduction de la couleur ne dépassant pas les de 35%.

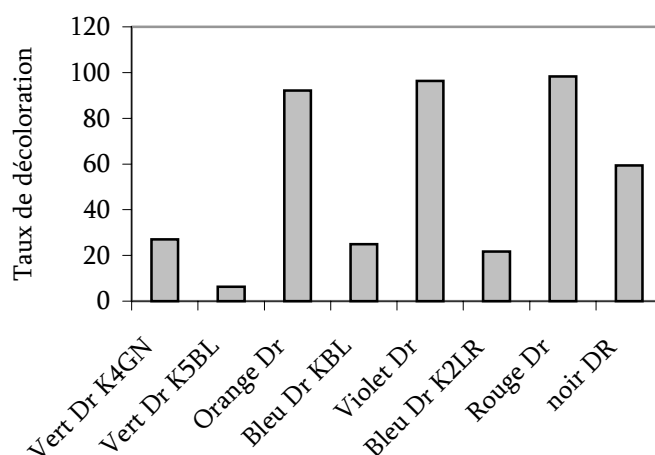


Fig. VI.1 Décoloration des colorants de textile à 5g/l par Hydrogénation catalytique (traitement chimique)

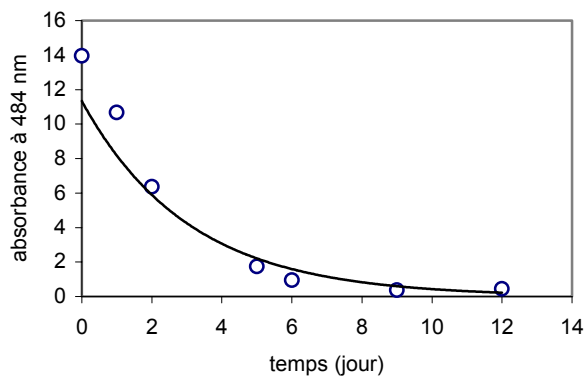
VI.3 Réduction biologique en anaérobiose

Afin de vérifier si la réduction chimique des colorants suit, d'une manière rapide, le devenir des colorants dans les systèmes de traitement biologiques en anaérobiose, une série de flacons contenant les mêmes colorants a été incubée avec des boues granulaires anaérobiques et la décoloration a été suivie en fonction du temps. Le tableau présente les taux de réduction de la couleur obtenus après incubation sur 12 - 16 jours. On remarque que la décoloration biologique des colorants azoïques et formazan est très semblable à la réduction chimique des colorants azoïques. Moins semblables, sont les résultats avec les colorants phtalocyanine, car aucune décoloration biologique n'a été détectée. En revanche, le colorant anthraquinone, qui est décoloré par hydrogénation catalytique est à peine affecté par traitement anaérobique, il s'est donc comporté plutôt différemment.

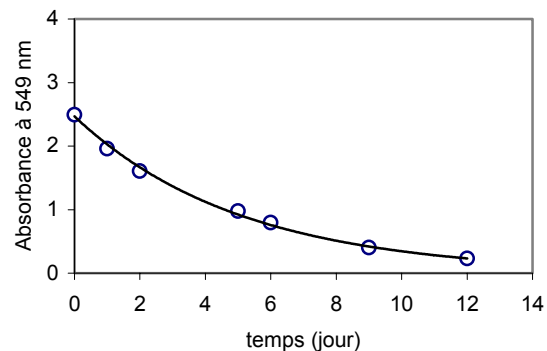
La figure VI.2 montre les courbes de variation de l'absorbance en fonction du temps d'incubation pour chaque colorant étudié. La concentration initiale en colorant étant de 200 mg/l. La variation de l'absorbance en présence des boues granulaires dépend du type de colorant, elle varie très lentement pour les colorant bleu DR KBL CDG, vert DR K4GN CDG et vert DR K5BL CDG.

Nous constatons que les colorants azoïques (Orange DR KGL CDG, Violet DR K2LR CDG, Rouge DR K4BL CDG, Noir DR K4BL CDG et Acide Orange 7) présentent des taux de décoloration > 94%. Le colorant Formazan (Bleu DR K2LR CDG) atteint 96%. Le taux est de 5,25 % pour le Bleu DR KBL CDG (Anthraquinone) et de 1,28 % pour les phtalocyanines.

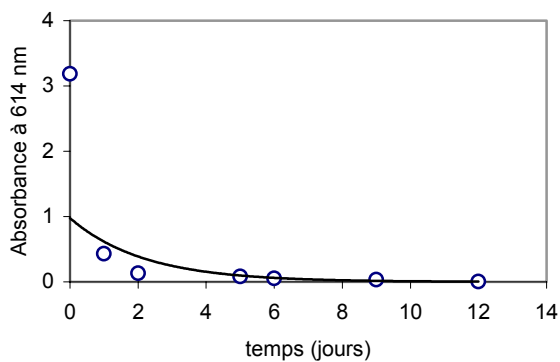
(a) Acide orange 7



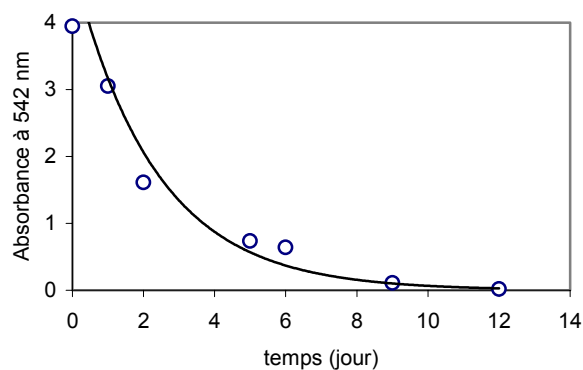
(b) Violet DR K2LR CDG



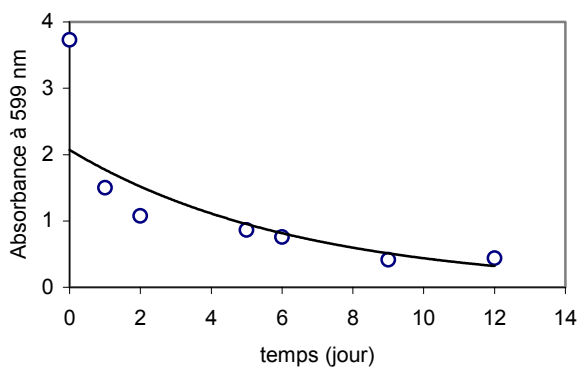
(c) Bleu DR K2LR CDG



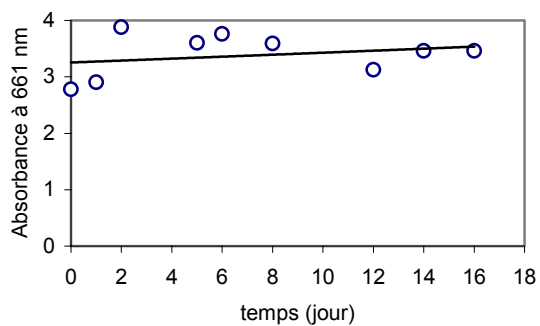
(d) Rouge DR K4BL CDG



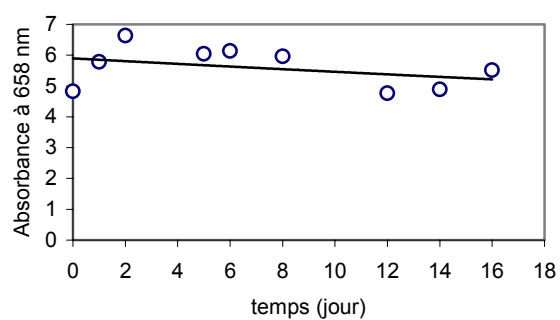
(e) Noir DR



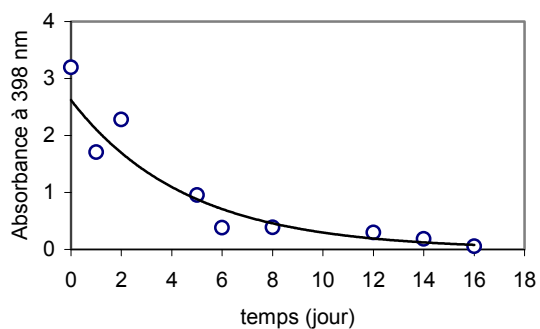
(f) Vert Dr K4GN CDG



(g) Vert Dr K5BL CDG



(h) Orange Dr KGL CDG



(i) Bleu Dr KBL CDG

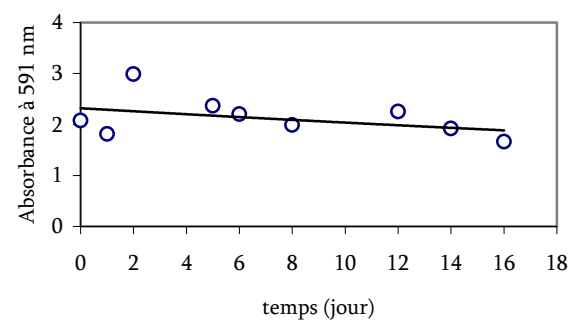
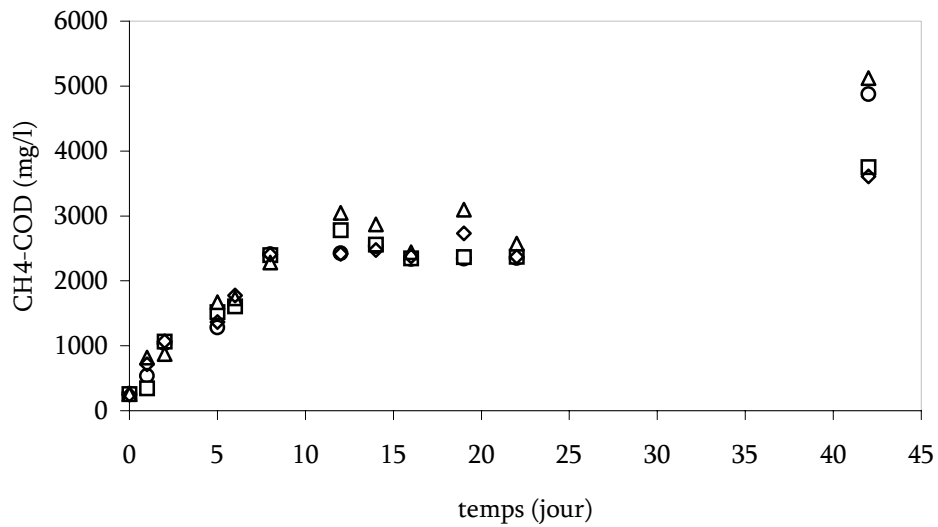


Figure VI.2 : Décoloration des colorants de textile en présence de boues granulaires (traitement biologique anaérobie)

Le suivi de la production du méthane par chromatographie gazeuse a montré qu'il n'y a pas de toxicité avérée pour tous les types de colorants, nous avons observé une production de gaz tout le long de l'expérience. Fig VI.3 (a et b)

(a)



(b)

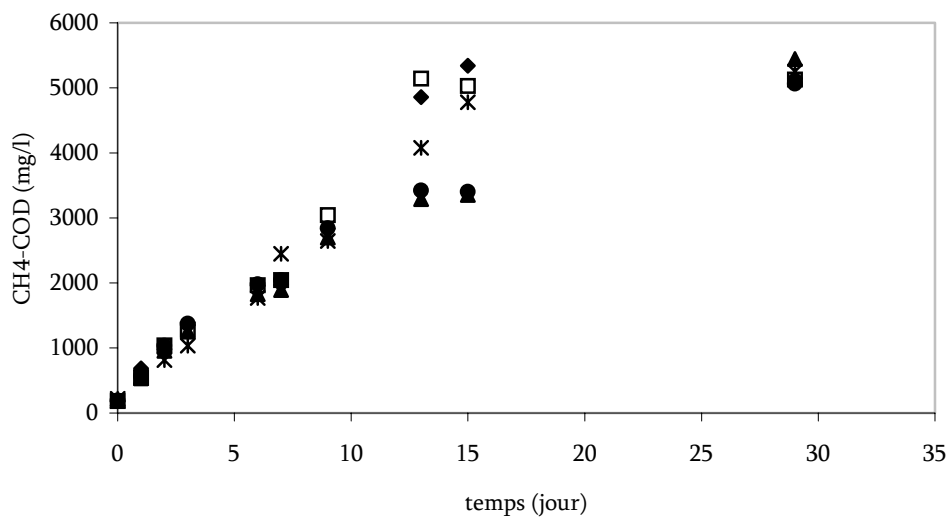


Figure VI.3 : Production du méthane : a. (■)Vert Dr K5BL CDG ; (◇) Bleu Dr KBL CDG ; (△) Orange Dr KGL CDG ; (○)Vert Dr K4GN CDG ; b. (▲) Acide orange 7 ; (●) Violet DR K2LR CDG ; (◆) Bleu DR K2LR CDG ; (□) Rouge DR K4BL CDG ; (*) Noir DR

VI.4 Autoxydation des colorants

Pour examiner l'autoxydation des produits formés lors de la réduction des colorants nous avons procédé à une dilution des colorants réduits dans une solution de phosphate sans acide ascorbique puis nous les avons comparés avec les mêmes solutions contenant de l'acide ascorbique pour empêcher l'autoxydation (Ce test a été fait seulement pour la concentration à 50 mg/l), (Fig. VI.4)

La plupart des solutions réduites des colorants azoïques ont été autoxydées lors de l'exposition à l'oxygène, produisant des composés colorés possédant une longueur d'onde caractéristique λ_{\max} distinct de celle du colorant original. La présence d'acide ascorbique dans les solutions diluées pour des mesures de spectrophotométrie empêche l'autoxydation des colorants azoïques réduits, mais son efficacité peut ne pas être totale.

Dans le tableau VI.1 nous avons présenté les données de décoloration chimique et biologique ainsi que celle concernant l'autoxydation. Nous avons introduit la longueur d'onde λ_{\max} et aussi le facteur d'absorbance qui est l'absorbance (unité / cm^{-1}) de 1 g.l^{-1} du colorant (ou colorant réduit autoxydé) à λ_{\max} . Cette donnée permet de comparer quantitativement l'intensité de la couleur du colorant original avec celle du colorant réduit (autoxydé). Cette donnée est importante puisqu'elle illustre l'importance du post-traitement après la réduction du colorant (même si la couleur formée par autoxydation est différente). Il est clair que même si la réduction du colorant azoïque induit à une décoloration, les produits autoxydés des colorants azoïques restent fortement colorés avec un facteur d'absorbance > 12% par rapport à celui du colorant original.

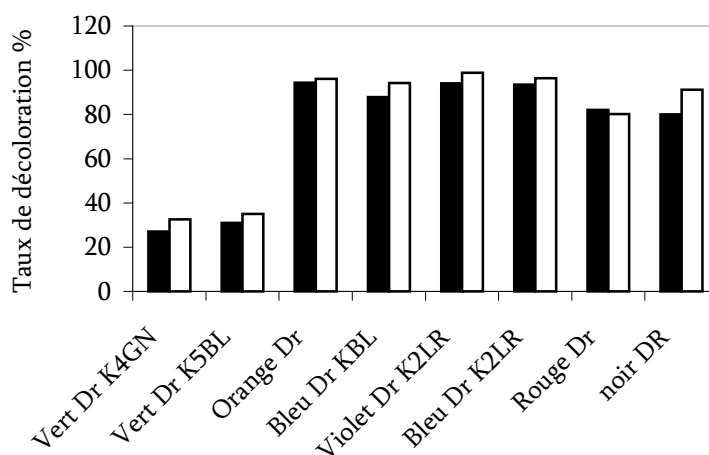


Figure VI.4 : Décoloration des colorants de textile à 50 mg/l par Hydrogénation catalytique : Phosphate (■) ; Phosphate + Acide ascorbique (□)

Tableau VI.1 Décoloration chimique et biologique des colorants et l'autoxydation des solutions de colorants réduits solutions après exposition à l'oxygène

Composé		Décoloration ^a Chimique / <i>Biologique</i>							Autoxydation		Coeff. Abs. ^c unité cm ⁻¹
Nom	type ^b	λ_{\max} nm	Abs. coeff. ^c unité cm ⁻¹	Réduction de couleur à λ_{\max} ^d %chem.. % <i>biol.</i>		Couleur résiduelle	o/n	couleur	Taux de décoloration λ_{\max} %	nouvelle λ_{\max} nm	
Noir DR K4BL CDG	azo	599	20.9	91 ^e	89	Bleu clair	o	---	92.37	---	7.03
Orange DR KGL CDG	azo	398	16.52	96	92	---	o	Violet	85.37	540	1.63
Rouge DR K4BL CDG	azo	542	20.4	98	100	Jaune clair	o	rouge	93.2	538	6.5
Violet DR K2LR CDG	azo	549	12.5	99	91	---	o	---	94.8	---	3.2
Bleu DR K2LR CDG	form	614	16.04	96 ^e	100	---	o	---	97.2	---	2.08
Bleu DR KBL CDG	anth	591	10.76	94 ^e	7	Jaune clair	n	---	---	---	---
Vert DR K4GN CDG	phth	661	13.94	33	0	---	n	---	---	---	---
Vert DR K5BL CDG	pthth	658	24.15	35 ^h	0	---	n	---	---	---	---

^a Décoloration chimique par H₂ en présence du Pd sur sulfate de baryum pour hydrogénation catalytique; la concentration en colorant est de 5 g L⁻¹ (colorants réactifs); Décoloration biologique avec acides gras volatiles et boues granulaires anaérobiques (0,04 gVSS⁻¹); la concentration est 200 mg L⁻¹, temps d'incubation 12-16 jours.

^b Type du colorant : azo = colorant azoïque, form = colorant formazan, anth = colorant anthraquinone, phth = colorant phtalocyanine

^c Coefficient d'absorbance qui est l'absorbance de 1 g L⁻¹ de colorant à λ_{\max}

^d Les données présentent des valeurs moyennes de deux à trois répétitions.

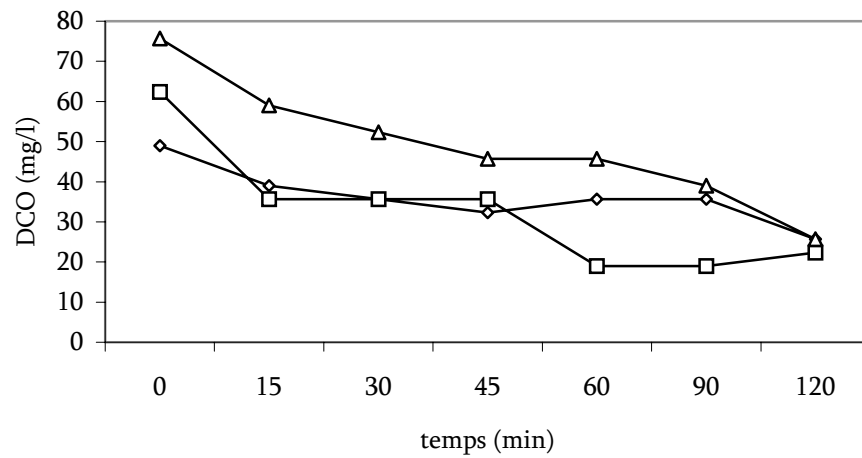
^e Réaction lente : La valeur représente la diminution de la couleur d'une solution diluée de colorant (50 mg.L⁻¹)

o/n : oui (autoxydation)/non

VI.5 Réduction anaérobie chimique par hydrogénation catalytique / photocatalyse

En général par réduction anaérobie des colorants nous n'arrivons pas à avoir une minéralisation totale. Pour cette raison, nous avons choisi la photocatalyse comme post-traitement à la réduction anaérobie chimique des deux colorants azoïques orange DR KGL CDG et le Violet DR K2LR CDG. La réduction chimique a été faite à 5 g/l (paragraphe VI.2) et le post-traitement par photocatalyse à 50 mg/l.

(a)



(b)

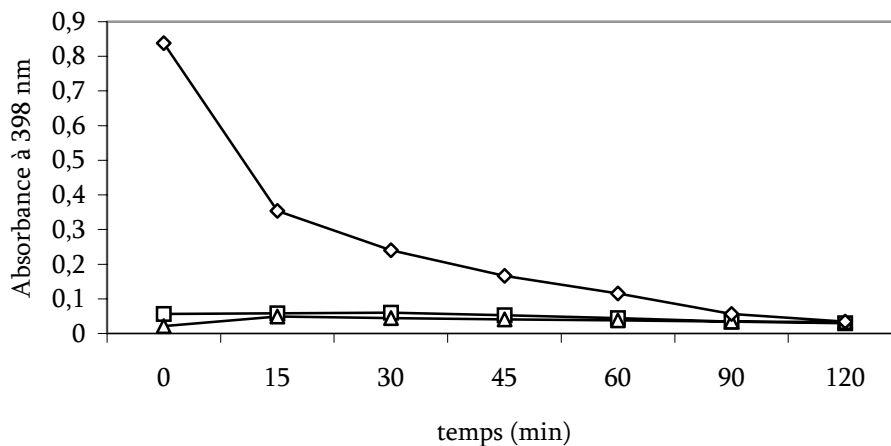
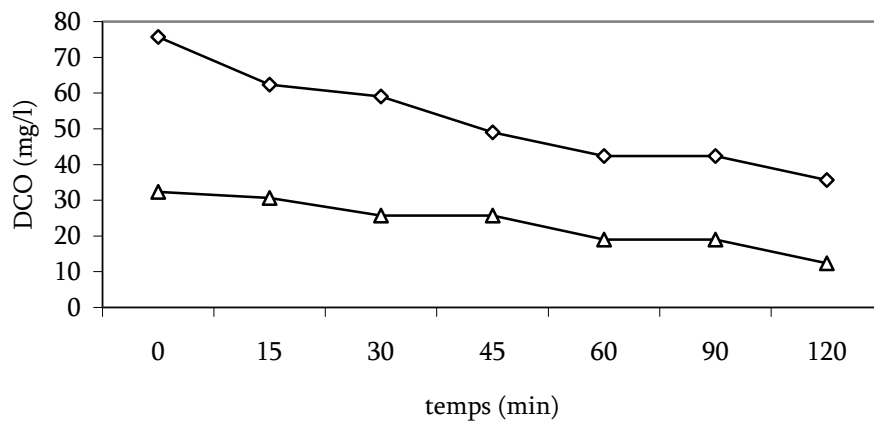


Figure VI.5 : DCO (a) et taux de décoloration (b) pour l'orange DR KGL CDG. (◇) Photocatalyse, (△)réduction chimique/photocatalyse, (□) réduction Chimique/autoxydation/photocatalyse

(c)



(d)

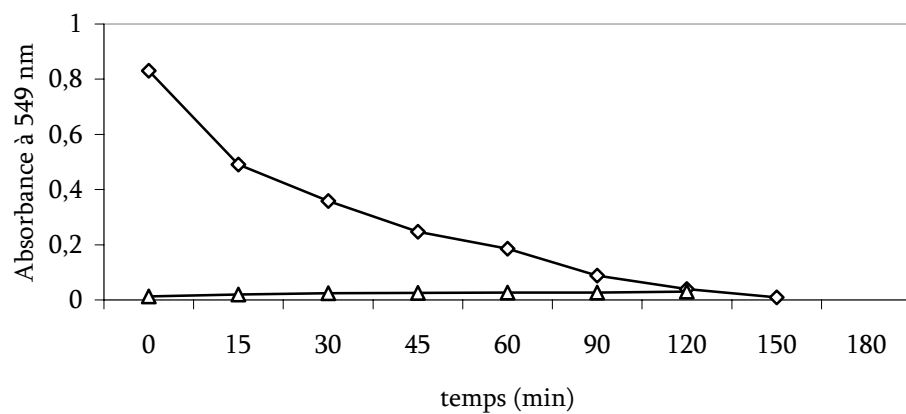


Figure VI.6 : DCO (c) et taux de décoloration (d) pour le violet DR K2LR CDG. (◇) Photocatalyse, (△) Hydrogénation catalytique/photocatalyse

Pour le colorant orange DR KGL CDG (Fig. VI.5 a), la valeur de DCO initiale de la solution traitée par photocatalyse est un peu plus élevée que celles du colorant réduit et du colorant réduit autoxydé, avec des taux de réduction de DCO au bout de deux heures de 47,61 ; 66,07 et 64,17% respectivement. Quand à l'absorbance (Fig. VI.5 b) il nous est difficile de faire la différence entre le traitement du colorant azoïque réduit et le colorant azoïque réduit autoxydé. Puisque le réacteur est aérobie et a une grande surface, l'autoxydation des colorants réduits sera une question de secondes varie à quelques minutes et les résultats obtenus sont semblables.

Nous avons remarqué la même différence en valeurs de DCO à l'état initial pour le colorant violet DR K2LR CDG. (Fig. VI.6 c).

Pour la combinaison du traitement chimique et photocatalyse nous n'avons pas remarqué un changement concernant la diminution de l'absorbance et ceci pour les deux colorants étudiés. (Fig. VI.5 b et Fig. VI.6 d)

Le tableau VI.2 présente les données du traitement photocatalytique : en terme d'élimination de la couleur et d'abattement de la DCO. Nous avons présenté les résultats après deux heures de réaction. Pour la réduction dans le domaine UV, nous avons choisi le pic du colorant le plus élevé.

Tableau VI.2 Abattement de la couleur, UV et DCO durant le traitement photocatalytique des colorants et colorants réduits (autoxydés)

Composé nom	type ^a	Conc. mg.l ⁻¹	Réduction dans l'UV		Réduction de couleur		Réduction de DCO
			λ_{\max}	t= 2h %	λ_{\max}	t= 2h %	t= 2h %
Orange DR KGL CDG	azo	50	225	52	389	95.89	47.61
Orange DR KGL CDG réduit (autoxydé)	---	---	---	---	389	48.26	64.17
violet DR K4BL CDG	azo	50	219	72.41	549	95.20	52.86
violet DR K4BL CDG réduit	---	---	---	---	---	NV ^b	61.85
Bleu DR K2LR CDG	form	50	278	85.36	614	96.69	62.25
Bleu DR KBL CDG	anth	50	214	76.6	591	98.58	52.43
Vert DR K5BL CDG	pthth	50	224	83.33	658	98.24	67.79

^a Type du colorant: azo = colorant azoïque, form = colorant formazan, anth = colorant anthraquinone, pthth = colorant phtalocyanine

^b n.v. = non valide

D'après ces résultats, plusieurs questions ont été soulevées : en comparant les résultats de la combinaison hydrogénation catalytique et photocatalyse comme post-traitement il nous est apparu que le traitement photocatalytique simple est plus efficace que le couplage avec un traitement anaérobie chimique. (Réduction de couleur et de DCO pour l'orange DR KGL CDG)

Si la photocatalyse est testée comme pré-traitement au traitement anaérobie (chimique ou biologique) est-ce que les produits de la photocatalyse sont biodégradable et toxiques ? Dans ce contexte nous avons étudié la combinaison de la photocatalyse comme pré-traitement au traitement biologique en anaérobiose.

VI.6 Couplage photocatalyse / réduction biologique en anaérobiose

Pour examiner la biodégradabilité en anaérobiose et la toxicité des colorants pré-traités par photocatalyse à 50 mg/l, nous avons traité 4 colorants : Vert DR K5BL CDG ; Orange DR KGL CDG ; Bleu DR KBL CDG et Bleu DR K2LR CDG. (voir chapitre matériel et méthodes)

L'activité des boues a été suivie par chromatographie gazeuse durant une semaine (Fig. VI.7). Les résultats montrent que l'allure de la courbe de production du méthane par la biomasse en présence des colorants pré-traités par photocatalyse suit la même allure que la courbe de référence. Aucune toxicité des boues n'a été observée ce qui prouve que les produits de dégradation des colorants par photocatalyse ne présentent pas de toxicité pour les boues granulaires anaérobiques.

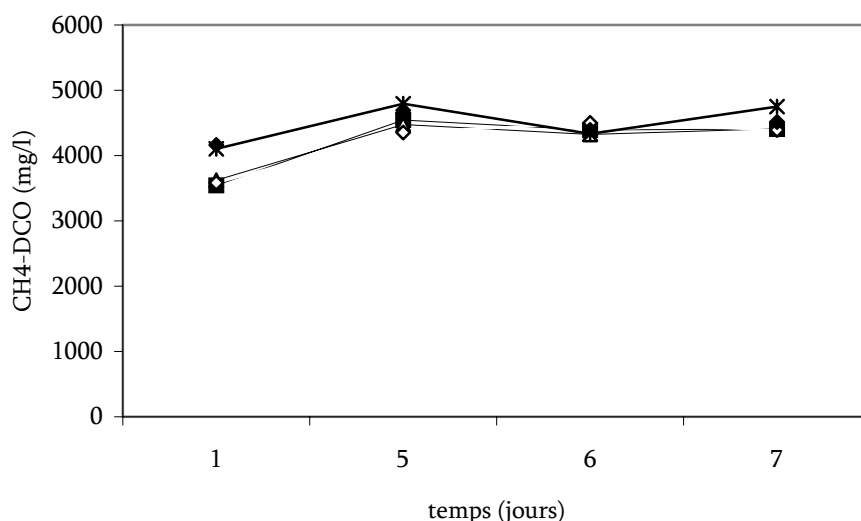


Figure VI.7 : Production du méthane: a. (■) Vert Dr K5BL CDG; (◇) Bleu Dr KBL CDG; (△) Orange Dr KGL CDG; (◆) Bleu DR K2LR CDG, (*) Blanc

Le spectre UV a été mesuré à t0 et tf. Le taux de décoloration est de 98.3, 96.3, 97.8 et 95.5% pour les colorants vert DR K5BL CDG ; orange DR KGL CDG ; bleu DR KBL CDG et bleu DR K2LR CDG respectivement (Fig. VI.8). Avec des boues autoclavées nous avons pu obtenir par adsorption des taux de décoloration de 4.93, 1.2, 0.08 et 0.4 pour les mêmes colorants respectivement. D'après ces résultats nous avons eu des faibles valeurs d'adsorption ce qui montre qu'il s'agit bien d'une décoloration et non pas d'une adsorption lors du traitement avec des boues en activité.

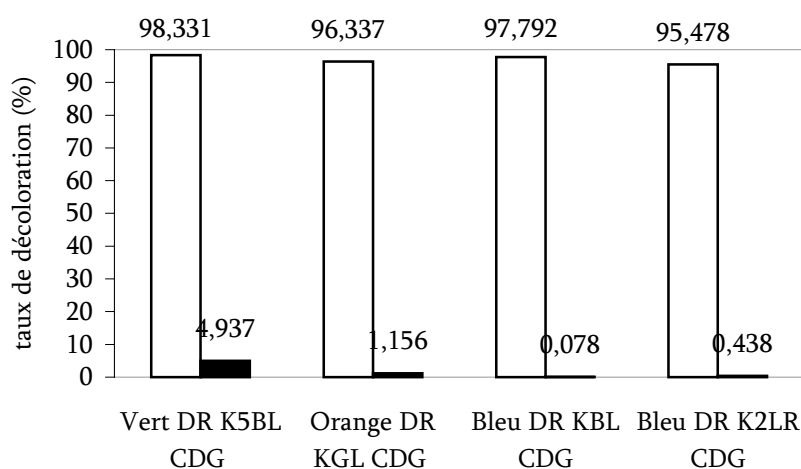


Fig. VI.8 Décoloration des colorants de textile par combinaison photocatalyse/réduction biologique (□) boues actives ; (■) boues non actives (autoclavées)

VI.7 Conclusion

Par réduction chimique simple et à une concentration de 5 g/l, les colorants anthraquinone, Formazan et phthalocyanine sont difficilement dégradables par hydrogénation catalytique. Et par réduction biologique simple, la dégradation des colorants phthalocyanine est encore plus difficile, la biomasse n'arrive pas à dégrader la structure complexe de la molécule.

L'efficacité des deux types de traitement anaérobiques dépend de la concentration en colorant et du type de la molécule.

La possibilité de combiner la photocatalyse à la réduction biologique en anaérobiose s'avère être efficace puisque nous sommes arrivés à atteindre des taux de décoloration semblables pour les différents types de colorants > 95% et aucune toxicité des produits obtenus lors du pré-traitement photocatalytique n'a été détectée.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail est d'examiner la faisabilité de l'application des techniques membranaires (ultra ou micro filtration) pour le traitement des effluents liquides des procédés de teinture de textile et de vérifier que les membranes peuvent être performantes pour débarrasser ces rejets de polluants (et notamment ceux difficilement biodégradables) et pour éliminer la coloration. Ainsi, l'élimination des pollutions dissoutes et particulaires permet d'obtenir une eau traitée de qualité telle qu'elle puisse être réutilisée pour un certain nombre d'applications. L'application des techniques membranaires a été comparée à d'autres techniques de traitement pour suggérer et optimiser une filière de traitement adéquate.

➤ Etude de la combinaison des procédés physico-chimiques et techniques membranaires :

Le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile par coagulation-floculation seule a prouvé une inefficacité vis-à-vis de la diminution de la demande chimique en oxygène (DCO) d'où l'idée d'étudier, dans cette première partie, différentes combinaisons : CF/MF ; CF/UF ; CF/CAP et CF/CAP/UF.

La combinaison CF/MF assure un pourcentage moyen d'abattement de turbidité, DCO et absorbance de 100, 30 et 83% respectivement alors que le couplage CF/UF est plus performant car il permet d'obtenir un perméat de turbidité très faible et dont le taux de diminution de DCO et absorbance atteint 42 % et 95% respectivement.

Le traitement des rejets textile par coagulation-floculation couplée aux et techniques membranaires et quelle que soit la composition en colorants a montré l'efficacité des membranes d'ultrafiltration pour l'abattement de la turbidité, la DCO et la dégradation de la décoloration.

Lors du couplage CF/CAP, nous avons fait appel à la méthodologie de la recherche expérimentale pour pouvoir étudier les effets des différents facteurs et leurs interactions.

Les résultats obtenus ont permis d'optimiser les taux de traitement. En effet, un pH = 5 et une concentration en coagulant de 100 mg/l assurent un rendement meilleur pour toutes les réponses. Pour le type de coagulant, le Chlorure ferrique $FeCl_3$ est plus efficace pour l'élimination de la turbidité, l'absorbance à 254, 484 et 620 nm alors que pour la DCO les deux agents (Sulfate d'Alumine ou Chlorure ferrique) sont performants en présence de CAP. Les conditions optimales obtenues ont permis d'abattre plus de 90% de turbidité, 82% de DCO et de 50% de la couleur.

Ces conditions optimales ont été utilisé lors du couplage avec un réacteur membranaire d'UF dans le but de déterminer les facteurs intervenants lors de la filtration (Le débit de production, l'aération du module et l'aération du réacteur) d'une part et d'améliorer la qualité de l'eau traitée (Coloration, turbidité et DCO) d'autre part. Le couplage CF- CAP et UF a montré une nette amélioration de la qualité de l'eau en terme de couleur, turbidité et DCO et a permis d'augmenter la durée de vie des membranes et diminuer la fréquence de nettoyage du module membranaire.

➤ **Etude de la dégradation des colorants textiles par photocatalyse simple ou combinée à un bioréacteur membranaire (BRM):**

Dans une deuxième partie de ce travail, nous avons utilisé la méthodologie de la recherche expérimentale pour étudier les effets de 7 variables (Concentration en colorant, pH, H₂O₂, le support, le type du réacteur, le type de colorant et le type du procédé) sur deux réponses choisies : L'abattement de couleur et l'abattement de pollution, lors du traitement de deux colorants : Le bleu DR KBL CDG (azoïque) et le vert DR K4GN (Ni-phthalocyanine) par photocatalyse, on constate donc que pour les deux réponses étudiées, la meilleure combinaison est l'utilisation d'un support en fibres de cellulose et un réacteur en aluminium en présence d'irradiation UV.

Le pH n'a pas beaucoup d'influence (on remarque une légère amélioration pour l'abattement de la pollution à pH5). Pour l'eau oxygénée, elle n'a pas d'influence. On note cependant une légère amélioration pour l'abattement de la pollution en présence d'H₂O₂.

Pour la combinaison de la photocatalyse et du BRM, malgré que la biomasse ait été influencée par ces effets de la variation de la concentration du colorant et par le mode de fonctionnement continu du BRM, elle a pu résister à la variabilité des conditions et nous avons obtenu une abondance en filaments et en flocs aux cours de l'alimentation en colorant pré-traité. La diminution de la DCO a atteint 91%. L'abattement de la couleur a été prouvé par une diminution de l'absorbance à 591 nm durant les premiers jours d'alimentation.

➤ **Etude de la dégradation des colorants textiles par photocatalyse simple ou combinée à un réacteur discontinu séquentiel (RDS) :**

La troisième partie de notre travail a permis d'évaluer les performances d'un RDS pour la dégradation de deux types de colorants (phthalocyanine et azoïque) avec ou sans pré-traitement. Le prétraitement choisi est la photocatalyse réalisée sur TiO₂ déposé sur un support en fibres de cellulose.

La biomasse a été influencée par la variabilité des conditions d'alimentation en terme de concentration et de type de colorants. Mais les microorganismes ont pu résister et maintenir leur activité tout le long des expériences. Avec pré-traitement, une diminution satisfaisante de la couleur a été réalisée, alors que sans pré-traitement, la décoloration est certainement due à l'adsorption des colorants sur la biomasse. Cependant cette combinaison reste limitée car les sous produits photocatalytiques demeurent toxiques et peuvent empêcher l'élimination de la DCO.

➤ **Etude du traitement des colorants textiles par photocatalyse simple ou combinée à un traitement anaérobique :**

L'efficacité des deux types de traitement anaérobiques (chimique par hydrogénation catalytique et biologique par boues granulaires) dépend de la concentration en colorant et du type de la molécule.

La possibilité de combiner la photocatalyse à la réduction biologique en anaérobiose s'avère être efficace puisque nous sommes arrivés à atteindre des taux de décoloration semblables pour les différents types de colorants > 95% et aucune toxicité des produits obtenus lors du pré-traitement photocatalytique n'a été détectée.

➤ Perspectives

Ce travail qui a pour objectif principal traiter le plus finement possible pour avoir un rejet recyclable nous permet de proposer :

- L'installation d'un bassin d'égalisation et homogénéisation des rejets issus de plusieurs machines.
- Un pré-traitement par Coagulation-floculation, Adsorption sur charbon actif ou photocatalyse pour éviter le colmatage des membranes.
- Faire un dimensionnement en se basant sur les valeurs optimales déjà trouvées (la concentration en coagulant et flocculant pour la coagulation floculation, la concentration en charbon actif pour l'adsorption et le type d'irradiation et de support pour la photocatalyse) et en tenant compte du débit de rejets à traiter.
- Une filtration à travers des membranes d'Ultrafiltration semble être efficace et dont la tenue chimique doit permettre de travailler dans des domaines extrêmes de température, pH et de pression.
- Un nettoyage en place automatique est nécessaire (1 fois / semaine à 1 fois / mois). La séquence doit comprendre un nettoyage alcalin et nettoyage acide (précédées est suivies d'un rinçage)

L'étude reste encore incomplète et ouvre encore de nombreuses perspectives de recherche à savoir :

- Etude détaillée des paramètres influençant le traitement membranaire.
- Etudier tous les critères de dimensionnement de la future installation.
- Etude du devenir des boues produites lors de l'étape de pré-traitement.

Références bibliographiques

- Abdessemed D., Ben Aim R.**, Treatment of wastewater by ultrafiltration. *Desalination* 126 (1999) 1-5
- Abdessemed D., Nezzal G. and Ben Aim R.**, Coagulation-adsorption-ultrafiltration for wastewater treatment and reuse. *Desalination* 131 (2000) 307-314
- Abdessemed D., Nezzal G.**, Treatment of primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse. *Desalination* 152 (2002) 367-373
- Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E.K.**, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over newly deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 55-62
- Akbari A., S. Desclaux, J.C.Remigy, P.Aptel**, Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane. *Desalination* 149 (2002) 101-107
- Al-Degs Y., Khraisheh M. A. M., Allen S. J. and Ahmad M. N.**, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water research* 34 (3) (2000) 927-935
- Aleboyeh A., Moussa Y., Aleboyeh H.**, Kinetics of oxidative decolouration of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Separation and Purification Technology* 43 (2005) 143-148
- Alinsafi A., M. Khemis, M.N. Pons., J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine**, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing* 44 (2005) 461-470
- Al-Malak M.H., Anderson G.K.**, Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater. *J. Membr. Sci.* 121 (1996) 59-70
- Aptel P., Buckley, C. A.** Categories of membrane operations, chapitre 2 du livre *Water Treatment Membrane Processes*, AWWA-Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, McGraw-Hill, New York, NY, 1996
- Anselme C., Jacobs E.P.**, Ultrafiltration in: *Water Treatment Membrane Process*, Chapitre 10, McGraw-Hill, 1996, 88 p
- Arslan I., Balcioglu I.A. and Bahnemann D.W.**, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments* 47 (2000) 207-218

Arslan I., Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalysed ozonation. *J. Hazard Mater.*, 85 (3) (2001) 229-241

Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55 (1) (2004) 35-43

Baker A. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring. *Water Research* 36 (1) 2002 189-195

Bali U., Catalkaya E., Sengul F., Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study, *J. Hazard. Mater. B* 114 (2004) 159-166

Barclay S., Buckley C. 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*, Janvier 2000, Volume 1

Baudin I., Laine J.M., Dionysiou D.D., Suidan M.T., Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 153-171

Bauer C., Jacques P., Kalt A., photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 140 (2001) 87-92

Belfort G., Davis R.H., Zydney A.L., The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, in: *Journal of Membrane Science* 96 (1994) 1-58

Benitez J., Rodriguez A. & Malaver R. Stabilisation and dewatering of wastewater using hollow fiber membranes. *Wat. Res.* 29 (10) (1995) 2281-2286

Bes-Pias A., A. Iborra-Clar, J.A.Mendoza-Roca, M.I. Iborra-Clar, M.I. Alcaina-Miranda, Nanofiltration of biologically treated textile effluents using ozone as a pretreatment, *Desalination* 167 (2004) 387-392

Bes-Pias A., J.A.Mendoza-Roca, Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies, *Desalination* 149 (2002) 169-174

Beydilli M., Pavlostahis S.G. & Tincher W.C, Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. *Water Sci. Technol.*, 38 (1998) 225-232

Bouhabila E.H., Ben Aim R., Buisson H., Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment), *Desalination* 118 (1998) 315-322

Bouhabila E.H., Ben Aim R., Buisson H., Fouling characterization in membrane bioreactors, *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 123-132

Bousselmi L., Gharbi A., Ghazzi K., Zayani G., Ennabli M., Traitement par catalyse solaire de colorants commerciaux, *Water waste and Environnement Res.* 1 (1) (2000) 77-85

Boyaval P., Lavenant C., Gésan G. & Daufin G. Transient and stationary operating conditions on performance of lactic acid bacteria crossflow microfiltration. *Biotechnology and Bioengineering* 49 (1996), 78-86

Brites Alves A.M., Maria Norberta de Pinho, Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters, *Desalination* 130 (2000) 147-154

Brown M.A., Devito S.C., predicting azo dye toxicity. Critical review in *environ. Sc. And techn.* 12 (1993) 405- 414

Brown J.P., Reduction of polymeric azo and nitro dyes by intestinal bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 41 (1981) 1283-1286

Brown D. & Laboureur P., The degradation of dyestuffs: Part I – Primary biodegradation under anaerobic conditions. *Chemosphere* 12 (1983) 397-404

Bukallah S.B., Rauf M.A., Ashraf S.S., Photocatalytic decolouration of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 353-356

Capon M., Courilleu V., Valette C. *Chimie des couleurs et des odeurs*, nantes, 1999, culture et technique.

Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Microbial decolorisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA* 21 (1) (1995) 61-69

Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Buckley C.A, Mulholland D.A & Senior E., Anaerobic decolorisation of reactive dyes in conventional sewage treatment processes. *Water SA* 20 (1994) 341-344

Chakraborty S., De S., Basu J.K., DasGupta S., Treatment of a textile effluent: application of combination method involving adsorption and nanofiltration, *Desalination* 174 (2005) 73-85

Chang J., Manem J. & Beaubien A., Membrane for the denitrification of drinking water supplies, *Journal of Membrane Science*, 80 (1993) 233-239

Chen C.C., Lu C.S., Chung Y.C., Photocatalytic degradation of ethyl violet in aqueous solution mediated by TiO₂ suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181 (2006) 120-125

Chiemchaisri C., Wong Y.K., T. Urase & Yamamoto K., Organic stabilisation and nitrogen removal in a membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment. *Filtration & separation* 3 (1993) 247-252

Chiemchaisri C., Yamamoto K. & Vigneswaran S., Household membrane bioreactor in domestic wastewater treatment. *Wat. Sci. Tech.* 27(1) (1993) 171-178

Chiemchaisri C., Yamamoto K., Performance of membrane separation bioreactor at various temperatures for domestic wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 87 (1994) 119-129

Churchouse S., Operating experiences with the Kubota submerged membrane activated sludge process. The 1st International Meeting on Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. Cranfield University. UK. March 1997

Ciardelli G. and Ranieri N., The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Water Research* 35 (2) (2001) 567-572

Ciardelli G., Corsi L., Marcucci M., Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Res. Conserv. And recycling* 31 (2000) 189-197

Combes R.D., Haveland-Smith R.B. a review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation research/reviews in genetic toxicology* 2 (1982) 101-243

Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H., Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. *Mutation research* 506-507 (2002) 55-63

Depa (Danish Environmental Protection Agency), survey of azo-colorants in denmark, toxicity and fate of azo dyes, 2000

Desjardins R., *Le traitement des eaux*, 2^e édition revue et améliorée, Montréal, 1990

Da Motta M., Pons M-N., Roche N., Vivier H., Characterisation of activated sludge by automated image analysis, *Biochemical Engineering Journal* 9 (2001) 165-173

Edzwald J.K., Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Wat. Sci. Technol.*, 27 (1993) 21

Edzwald J.K., Tobiason J.E., Enhanced coagulation: USA requirements and a broader view, In: *Removal of humic substances from water, Conference proceedings, Trondheim, 1999*

EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may 1998

Faisal M., Abu Tariq M., Muneer M., Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 233-239

Fane A. G., Hodgson P. H., Leslie G., Fell C. J. D., Franken A. C. M., Chen V. et Liew K. H. “ Strategies to minimise fouling in the membrane processing of biofluids”. In *Frontiers in Bioprocessing II*, RN19 eds. Todd P., Sirkdar K. And Bier M. ACS Series. (1992)

Fernandez A., Lassaletta G., Jimenez V.M., Justo A., Gonzalez-Elipse A.R., Herrmann J.-M., Tahiri H., Ait-Ichou Y., Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysis supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental* 7 (1995) 49-63

Fernandez J., Kiwi J., Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D., Factorial experimental design of orange II photocatalytic discolouration, *J. Photochem Photobiol. A: Chem* 151 (2002) 213-219

FitzGerald S.W., Bishop P.L. Two stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonated azo dyes. *J. Environ. Sci. Health*, 1996, A30 (6) (1995) 1251-1276

Forstmeir M., Goers B., Wozny G., UF/NF treatment of rinsing waters in a liquid detergent production plant, *Desalination* 149 (2002) 175-177

Franc M.J.W., Westerink J.B., Recycling of industrial waste water by using a two-step nanofiltration process for the removal of colour, *Desalination* 145 (2002) 69-74

Ganesh R. Fate of azo dye in sludges. *Th : Chim. : Virginia polytechnic institute and state university* : 1992, 193 p

Ganesh R., Boardman G.D & Michelsen D., Fate of azo dye in sludges. *Water Res.* 28 (1994) 1367-1376

Georgiou D., Aivazidis A., Hatiras J. and Gimouhopoulos K., Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate, *Water Research* 37 (2003) 2248-2250

Golob V., Vinder A., Simonic M., Efficency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents, *Dyes and Pigments* 67 (2005) 93-97

Goltara A., J.Martinez and R.Mendez, Carbon and nitrogen removal from tannery wastewater with a membrane bioreactor, *Water Science and technology* 48 (1) (2003) 207-214

Guo W.S., Vigneswaran S., Ngo H.H. et Chapman H., Experimental investigation of adsorption-flocculation-microfiltration hybrid system in wastewater reuse, *Journal of membrane science* 242 (2004) 27-35

Habibi M.H., Hassanzadeh A., Mahdavi S., The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *J. Photochem Photobiol. A: Chem* 172 (2005) 89-96

Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments* 49 (2001) 117-125

Han S-S., Bae T-H., Jang G-G., Tak T-M., Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system, *Process biochemistry* 40 (7) (2005) 2393-2400

Hilal N., Busca G., Talens-Alession F., Atkin B.P., Treatment of waste coolants by coagulation and membrane filtration, *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004) 811-821

Hitz H.R., Huber W., Reed R.H., The absorption of dyes on activated sludges. *J. Soc. Dyers and colorists.* 94 (2) (1978) 71-76

Huang X., Gui P. and Qian Y., Effect of sludge retention time on microbial behaviour in a submerged membrane bioreactor, *Process Biochemistry* 36 (2001) 1001-1006

Iarc, world health organization international agency for research on cancer, monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "some industrial chemicals and dyestuffs", lyon, france, 1982, vol. 29

Jefferson B., Laine A.L., Judd S.J. and Stephenson T., Membrane bioreactors and their role in wastewater reuse, *Water Science and Technology* 41 (1) (2000) 197-204

Jimenez B., Noyola A. & Capdeville B., Selected dyes for residence time distribution evaluation in bioreactors, *Biotechnol. Techniques* 2 (1988) 77-82

Jiraratananon R., Sungpet A., Luangsowan P., Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt, *Desalination* 130 (2000) 177-183

Kannan N., Sundaram M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study, *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25-40

Kang I-j., Lee C-H., Kin K-j., Characteristics of microfiltration membranes in membrane coupled sequencing batch reactor system, *Water Research* 37 (2003) 1192-1197

Kang S-F., Liao C-H., Chen M-C., Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere* 46 (2002) 923-928

Kapdan I.K. and Alparslan S., Application of anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. *Enzyme Microb. Technol.*, 36 (2005 b) 273-279

Kapdan I.K. and Oztekin R., Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fed-batch reactor under anaerobic condition, *Enzyme Microb. Technol.* 33 (2003) 231-235

Kapdan I.K. and Oztekin R., Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: Sludge age and initial dyestuff concentration, *Journal of Hazardous Materials B123* (2005 a) 217-222

Kim T.H., Lee Y., Yang J., Lee B., Park C. & Kim S. Decolorization of dye solutions by a membrane bioreactor (MBR) using white-rot fungi. *Desalination* 168 (2004) 287-293

Kim T.H, Park C., Shin E.B and Kim S., Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride, *Desalination*, 161 (2004) 49-58

Kishino H., Ishida H., Iwabu H. & Nakano I., Domestic wastewater reuse using a submerged membrane bioreactor. *Desalination* 106 (1996) 115-119

Knoblock M. D., Sutton P.N., Gupta K. & Janson A., Membrane biological reactor system for the treatment of oily wastewaters. *Wat. Environ. Res.*, 66(2) (1994) 133-139

Kormann C., Bahnemann D., Hoffmann M.R., Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, *Environmental Science Technology* 25 (1991) 494-500

Kudlich M., Hetheridge M.J., Knackmuss H-J. & Soltz A., Autoxydation Reactions of different aromatic o-Aminohydroxynaphtalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes, *Environmental Science Technology* 33 (1999) 896-901

Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M. The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II. *Dyes Pigments* 54 (2002) 67-78

Lacoste B., Etude d'un procédé de traitement des eaux usées sur membranes minérales par couplage microfiltration ou ultrafiltration tangentielle et systèmes biologiques en aérobiose. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, (1992)

Lee W., Kanf S., Shin H., Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors, *Journal of membrane science* 216 (2003) 217-227

Lee J-W., Choi S-Ph., Thiruvengkatachari R., Shim W-G. and Moon H., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments* 69 (2006) 196-203

Lee Y.H, Matthews R.D & Pavlostathis S.G., Anaerobic biodecolorization of textile reactive anthraquinone and phthalocyanine dyebaths under hypersaline conditions. *Water Sci. Technol.*, 52 (1-2) (2005) 377-383

Le Roux H., Glasser L., Transferable potentiels for Ti-O system, *Journal of Materials Chemistry* 7 (5) (1997) 843-851

Li X. Z. and Zhang M., Decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂- sensitized photo-oxidation process, *Water Sci. technol.*, 34 (9) (1996) 49-55

Li Y-Z., He Y-L., Liu Y-H., Yang S-C., Zhang G-J., Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors, *Desalination* 174 (2005) 305-314

Litter M. I., Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 89-114

Lourenço N.D., Novais J.M. and Pinheiro H.M., Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *J. Biotechnol.* 89 (2001) 163-174

Machenbach I., Membrane technology for dyehouse effluent treatment. *Membr. Technol.*, 96 (1998) 7-10

Mallevalle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: *Water Treatment Membrane Process*, Chapitre 1, McGraw-Hill, 1996 10 p.

Marie-Noel I., Lebrun R., Bouchard C. R., Electro-nanofiltration of a textile direct dye solution, *Desalination* 129 (2000) 125-136

Madhavan J., Muthuraaman B., Murugesan S., Anandan S., Maruthamuthu P., Peroxomonosulphate, an efficient oxidant for the photocatalysed degradation of a textile dye, acid red 88, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 1875–1887

Majewska-Nowak K. Kabsch-Korbutowics M., Winnicki T., Capillary membranes for separation of dye particles, *Desalination* 105 (1996) 91-103

Maleriat J.P, Trebouet D., Jaouen P. and Quemeneur F., Proc., 7th World filtration Congress, Hungary, 1.2 (1990) 456

Malik P.R, use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acide dyes: a case study of Acide yellow 36, *Dyes and pigments* 56 (2002) 239-249

Manahan S.E., Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, 1994

Manuel Fernando R. Pereira, Samanta F. Soares, José J. M. Órfão and José L. Figueiredo, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 41(4) (2003) 811-821

Marcucci M., Ciardelli G., Matteucci A., Ranieri L. and Russo M., Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes, *Desalination* 149 (2002) 137-143

Marcucci M., Nosenzo G., Capannelli G., Ciabatti I., Corrieri D., Ciardelli G., Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies, *Desalination* 138 (2001) 75-82

Métivier-Pignon H., Faur-Brasquet C., Pierre le Cloirec, Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters, *Separation and Purification Technologie* 31 (2003) 3-11

Mills C., Bull R.J., Cantor K.P., Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au canada*, (1998), 19, 3.

Molinari R., Borgese M, Drioli E., Palmisano L., Schiavello M., Hybrid processes coupling photocatalysis and membranes for degradation of organic pollutants in water, *Catalysis today* 75 (2002 a) 77-85

Molinari R., Grande C., Drioli E., Palmisano L., Schiavello M., Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water, *Catalysis Today* 67 (2001) 273–279

Molinari R., Palmisano L., Drioli E., Schiavello M., Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification, *Journal of membrane science* 206 (2002 b) 399-415

O'Neill C., Hawkes F.R., Esteves Sandra RR., Hawkes D.L., & Wilcox S.J., Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. *Journal of Chem. Technol. Biotechnol.*, 74 (1999) 993-999

Órfão J.J.M., Silva A.I.M., Pereira J.C.V., Barata S.A., Fonseca I.M., Faria P.C.C. and Pereira M.F.R., Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons- Influence of pH, *Journal of Colloid and Interface science*, 296 (2) (2006) 480-489

Pagga U., Brown D. The degradation of dyestuffs part ii: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15 (4) (1986) 479-491

Pagga U., Taeger K., Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Wat. Res.*, 28 (5) (1994) 1051-1057

Pankhania M., Brindle K., Stephenson T., Membrane aeration bioreactors for wastewater treatment: completely mixed and plug-flow operation, *Chemical Engineering Journal* 73 (1999) 131-136

Papic S., Koprivanac N., Bozic A-L. and Metes A., Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments* 62 (2004) 291-298

Petrov S. P., Stoychev P.A., Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes, *Desalination* 154 (2003) 247-252

Peuchot M. and Ben aim R., Couplage de floculation et de la microfiltration tangentielle, *Récents progrès en Génie des procédés*, Lavoisier, Toulouse, Vol. 8a, (1989) 313-319

Piscopo A., D. Robert, J.V. Weber, Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts, *journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 139 (2001) 253-256

Piscopo A., D. Robert, J.V. Weber, Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001) 117-124

Pontié M. et coll., Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives, Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité, 2001, 212p

Prieto O., Feroso J., Nunez Y., del Valle J.L., Irusta R., Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂, Solar energy 79 (2005) 376-383

Rathi A., Rajor H.K., Sharma R.K., Photodegradation of Direct Yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺, J. Hazard. Mater. B 102 (2003) 231

Razo Flores E., Luijten M., Donlon B.A, Lettinga G. & Field J.A., Complete biodegradation of the azo dye azodisalicylate under anaerobic conditions. Enviro. Sci. Technol., 31 (1997) 2098-2103

Ribeiro R.M., Bergamasco R., Gimenes M. L., Membrane synthesis study for colour removal of a textile effluent, Desalination 145 (2002) 61-63

Robert D., Piscopo A., Heintz O., Weber J.V., Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass- fibre by using artificial and natural light, Catalysis today 54 (1999) 291-296

Rodier J., traitement de l'eau, Lavoisier, Paris, 1992.

Rozzi A., Malpei F., Bianchi R. and Mattioli, Pilot-scale membrane bioreactor and reverse osmosis studies for direct reuse of secondary textile effluents, Water Science and technology 41 (10-11) (2000) 189-195

Sanghi R., Bhattacharya B., Dixit A. and Singh V., Ipomoea dasysperma seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions, Journal of Environmental management 81(1) (2006) 36-41

Sani R.K., Banerjee U.C., Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia sp. Enzyme and microbial Tech. 24 (1999) 433-437

Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov 1999b

Schoeberl P., Brik M., Bertoni M., Braun R., Fuchs W., Optimization of operational parameters for a submerged membrane bioreactor treating dyehouse wastewater. Separation and Purification Technology 44 (2005) 61-68

Schoeberl P., Brik M., Braun R., Fuchs W., Treatment and recycling of textile wastewater-case study and development of a recycling concept. Desalination 171 (2004) 173-183

Selcuk H., Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, Dyes and pigments 64 (2005) 217-222

Seo G. T., Ohgaki S. and Suzuki Y., Sorption characteristics of biological powdered activated carbon in BPAC-MF (biological powdered activated carbon-microfiltration) system for refractory organic removal. *Water Sci. Tech.* 35(7) (1997) 163-170

Seo G. T., Suzuki Y. and Ohgaki S., Biological powdered activated carbon (BPAC) microfiltration for wastewater reclamation and reuse. *Desalination* 106 (1996) 39-45

Seshadri S., Bishop P.L., Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste Manag.*, 14(2) (1994) 127-137

Shaul G.M., Holdsworth T.J., Dempsey C.R. & Dostal K.A., Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere* 22 (1991) 107-119

Shimuzu Y., Uryu K., Okuno Y. & Watanabe A., Cross-flow microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 81(1) (1996) 55-60

Shu H.Y., Huang C.R. and Chang M.C., Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: A case study of acid red 1 and acid yellow23, *Chemosphere* 29 (1994) 2597-2607

Shu L., Waite T.D., Bliss P.J., Fane A., Jegatheesan V., Nanofiltration for the possible reuse of water and recovery of sodium chloride salt from textile effluent, *Desalination* 172 (2005) 235-243

Sojka-Ledakowicz J., Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse, *Desalination* 119 (1998) 1-10

Sponza D.T, Isik M., Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process, *Enzyme and Microbial Technology* 31 (2002) 102-110

Sung-pet A., Jiratananon R., Luangsowan P., Treatment of effluents from textile-rinsing operations by thermally stable nanofiltration membranes, *Desalination* 160 (2004) 75-81

Supaka N., Juntongjin K., Damronglerd, Delia M-L. and Strehaiano P., Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chem. Eng. J.* 99 (2004) 169-176

Suzuki T., A dense cell culture system for microorganisms using a stirred ceramic membrane reactor incorporating asymmetric porous ceramic filters. *Journal of fermentation and Bioengineering*, 82(3) (1996) 264-271

Tan B.H., Teng T.T and Mohd Omar A. K., Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Water Research* 34 (2000) 597-601

Tan N.C.G., Opsteeg J.L., Lettinga G., Field J.A., Integrated anaerobic/aerobic EGSB bioreactor for azo dye degradation. In: Alleman, B.C., Battelle, A.L.(Eds.), Bioremediation of Nitroaromatic and Haloaromatic compounds. Battelle Press, San Diego, California, 1999a, 253-259

Tan N.C.G., Opsteeg J.L., Lettinga G., Field J.A., Mineralization of azo dyes under integrated anaerobic/aerobic conditions. In: Fass, R., Flashner, Y., Reuveny, S. (Eds), Novel Approaches of Bioremediation of organic pollution. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999b, 83-93

Tanaka K., Padermpole K., Hisanaga T., Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, Wat. Res. 34 No.1 (2000) 327-333

Tang C., V.Chen, Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, Desalination 143 (2002) 11-20

Toyozo Hamada, Yasumitsu Miyazaki, Reuse of carwash water with a cellulose acetate ultrafiltration membrane aided by flocculation and activated carbon treatments, Desalination, 169 (2004) 257-267

Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H., the comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. Mutation research 465 (2000) 11-26

Tulay A. Ozbelge, Onder H. Ozbelge & Songul Z. Baskaya, Removal of phenol compounds from rubber-textile wastewater by physico-chemical methods, Chemical Engineering and processing, 41 (2002) 719-730

Ueda T., Hata K., Domestic Wastewater treatment by a submerged membrane bioreactor with gravitational filtration, Water research 33(12) (1999) 2888-2892

Ueda T., Hata K., Kikuoka Y. & Seino O., Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor. Wat. Res. 31 (3) (1997) 489-494

Van der Zee F.P, Lettinga G. & Field J.A., Azo dye decolouration by anaerobic granular sludge, Chemosphere 44 (2001) 1169-1176

Viero A. F., A.C.R. Mazzarollo, K. Wada, I.C. Tessaro, Removal of hardness and COD from retanning treated effluent by membrane process, Desalination 149 (2002) 145-149

Vigneswaran S. 1992 and S. Boonthanon, Cross flow microfiltration with in line flocculation, water technology (1992) 29-31

Voigt I., Stahn M., Wohner St., Junghans A., Rost J., Voigt W., Integrated cleaning of coloured waste water by ceramic NF membranes, *Separation and Purification Technology* 25 (2001) 509–512

Walker G.M. & Weatherley L.R., Adsorption of dyes from aqueous solution – The effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation, *Chemical engineering journal* 83 (2000) 201-206

Walker, G.M., Weatherley L.R., COD removal from textile industry effluent : pilot plant studies. *Chem Eng. J.* 84 No 2 (2001) 125-131

Wang Y., Solar Photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension, *Wat. Res.* 34 (3) (2000) 990-994

Weber E., Wolfe N.L., Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) 911-920

Willmott Nj, Guthrie Jt, Nelson G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *JSDC*, 1998, 114, 38-41

Xi W., Geisseen S.U., Separation of TiO₂ from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Research* 35 (5) (2001) 1256-1262

Xu L., Wenping, Shuqun Lu, Zhi Wang, Qixin Zhu, Yi Ling, Treating dyeing wastewater by ceramic membrane in crossflow microfiltration, *Desalination* 149 (2002) 199-203

Xu X-R. , Li H-B, Wang W-H, Gu J-D., Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate, *Chemosphere* 59 (2005) 893-898

Yamamoto K., Hiasa M., Mahmood T., Matsuo T., Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Water Science and Technology* 21(4-5) (1989) 43-54

Yamamoto K. & Win K.M, Tannery wastewater treatment using a sequencing bath membrane reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 23 (1991) 1648-1939

Yang C.L., McGarrahan J., Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization, *Journal of Hazardous Materials* 127 (2005) 40-47

Yoon T., Lee H.S., Kim C.G., Comparison of pilot scale performances between membrane bioreactor and hybrid conventional wastewater treatment systems, *Journal of Membrane Science* 242 (2004) 5-12

Yu S., Gao C., Su H., Liu M., Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production, *Desalination* 140 (2001) 97-100

Zhang H-M., Xiao J-N., Cheng Y-J., Liu L-F., Zhang X-W., Yang F-L., Comparison between a sequencing batch membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor, *Process Biochemistry* 41(1) (2006) 87-95

Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., the pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th world conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome.

Zollinger H., color chemistry, synthese, properties and applications of organic dyes and pigments. Vch, 1987

ANNEXES

ANNEXE 1 : Nettoyage des membranes

Les membranes sont nettoyées par trempage statique des modules selon les trois étapes suivantes :

Etape 1 : Nettoyage chloré seul : 200 ppm de chlore pendant deux heures. Température 20°C jusqu'à 35°C.

Etape 2 : Nettoyage soude aidé de chlore. 4 g/l de soude + 200 ppm de chlore pendant deux heures. Température 20°C jusqu'à 35°C.

Etape 3 : Nettoyage acide oxalique. 5 g/l d'acide oxalique. Température 20°C jusqu'à 35°C.

Après nettoyage il faut bien rincer la membrane et vérifier pour cela que le pH revient bien à la neutralité.

ANNEXE 2 : LISTE DES FIGURES

Figure I.1	: Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5)	13
Figure I.2	: Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène	14
Figure I.3	: Membrane sélective	18
Figure I.4	: Paramètres influençant le colmatage des membranes	30
Figure I.5	: Différents types de colmatage	31
Figure I.6	: Principe du réacteur discontinu séquentiel	45
Figure I.7	: Bioréacteur à membrane avec boucle externe	47
Figure I.8	: Bioréacteur à membrane immergée	47
Figure II.1	: Le procédé de fabrication du tricot	52
Figure II.2	: Schéma du réacteur membranaire	56
Figure II.3	: Réacteur photocatalytique	57
Figure II.4	: Le réacteur discontinu séquentiel	58
Figure II.5	: Le pilote du bioréacteur membranaire	59
Figure II.6	: Droite d'étalonnage pour la mesure de la turbidité	62
Figure II.7	: Droite d'étalonnage pour la mesure de l'ammonium	63
Figure II.8	: Droite d'étalonnage pour la mesure du nitrate	64
Figure II.9	: Droite d'étalonnage pour la mesure de DCO	65
Figure III.1	: Variation de la turbidité en fonction de Al_2SO_4 pour les rejets 1 (a), 2(b) et 3(c)	79
Figure III.2	: Abattement de turbidité et de DCO pour les rejets 1 (a) et 2(b)	80
Figure III.3	: Spectre d'absorption des 3 rejets avant et après traitement	82
Figure III.4a	: Etude graphique des effets de la réponse Y1 : Turbidité	85
Figure III.4b	: Diagramme d'interaction $X1 * X4$	85
Figure III.4c	: Diagramme d'interaction $X2 * X4$	85
Figure III.5	: Etude graphique des effets de la réponse Y2 : DCO	86
Figure III.6a	: Etude graphique des effets de la réponse Y3 : Abs 254	87
Figure III.6b	: Diagramme d'interaction $X1 * X4$	87
Figure III.6c	: Diagramme d'interaction $X2 * X4$	87
Figure III.7a	: Etude graphique des effets de la réponse Y4	89
Figure III.7b	: Etude graphique des effets de la réponse Y5	89
Figure III.8	: Diagramme d'interaction $X1 * X4$ (a) et $X2 * X4$ (b) pour la réponse Y4	90
Figure III.9a	: Diagramme d'interaction $X1 * X4$ pour Y5	90
Figure III.9b	: Diagramme d'interaction $X2 * X4$ pour Y5	90
Figure III.10	: Etude graphique des effets de la réponse Y1 : temps de fuite	92
Figure III.11a	: Diagramme d'interaction $X1 * X3$	93
Figure III.11b	: Diagramme d'interaction $X2 * X3$	93
Figure III.12	: Etude graphique des effets de la réponse Y2 : Abattement DCO (après 5h)	94
Figure III.13	: Diagramme d'interaction $X1 * X2$ (a) et $X1 * X3$ (b)	94
Figure III.13c	: Diagramme d'interaction $X2 * X3$	95
Figure IV.1	: Variation du taux de décoloration du colorant Orange DR KGL CDG (a) et Bleu DR KBL CDG (b) et en fonction du temps	98
Figure IV.2	: Variation du taux de décoloration des colorants vert, Orange et bleu en fonction du temps	99

Figure IV.3	: Variation du taux de décoloration du colorant Vert DR (a) et Bleu DR (b) à différentes concentrations	100
Figure IV.4	: Comparaison de la décoloration du colorant Vert (a); Orange (b) et bleu (c) par adsorption et irradiation sous UV	101
Figure IV.5	: Etude graphique des effets de l'abattement de la couleur	104
Figure IV.6a	: Diagramme d'interaction (Concentration du coagulant et support)	105
Figure IV.6b	: Diagramme d'interaction (Réacteur et support)	105
Figure IV.7	: Etude graphique des effets de l'abattement de la pollution	107
Figure IV.7a	: Diagramme d'interaction (Support et H ₂ O ₂)	108
Figure IV.7b	: Diagramme d'interaction (Type de colorant et H ₂ O ₂)	108
Figure IV.7c	: Diagramme d'interaction (Réacteur et support)	109
Figure IV.7d	: Diagramme d'interaction (Procédé et support)	109
Figure IV.8	: Absorbance à 591 (□) et 254 nm (■) (a) Abattement de la DCO (b) N-NO ₃ (◇) et NH ₄ (*) dans le BRM (c) et Variation de la matière en suspension (d)	112
Figure IV.9	: Variation du nombre de filaments (a) et Nombre de floccs (b) dans le BRM	113
Figure IV.10	: Variation du débit du perméat Q _p en fonction du temps	114
Figure V.1	: Taux de décoloration (a) et Taux d'abattement de DCO (b) RDS1 (◆), RDS2 (□) et RDS3 (□)	117
Figure V.2	: Exemples de spectres UV-visible (alimentation et effluent): RDS1(a), RDS2 (b), RDS3 (c) durant les cycles 9 et 10	119
Figure V.3	: N-NO ₃ (□) and N-NH ₄ (◆) dans RDS1 (a), RDS2 (b) and RDS3 (c)	120
Figure V.4	: Fluorescence Synchronique ($\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 330 \text{ nm}$) pour RDS1 (alimentation = ◇ et effluent = ◆) et RDS3 (alimentation = □)	121
Figure V.5	: (a) Matière sèche, (b) biomasse totale / image et (c) L _f (μm) : longueur totale des filaments / image. RDS1 (◆), RDS2 (□) and RDS3 (▲)	123
Figure VI.1	: Décoloration des colorants de textile à 5g/l par Hydrogénation catalytique	127
Figure VI.2	: Décoloration des colorants de textile en présence de boues granulaires	129
Figure VI.3	: Production du méthane : a. (■) Vert Dr K5BL CDG ; (◇) Bleu Dr KBL CDG ; (△) Orange Dr KGL CDG ; (○) Vert Dr K4GN CDG ; b. (▲) Acide orange 7 ; (●) Violet DR K2LR CDG ; (◆) Bleu DR K2LR CDG ; (□) Rouge DR K4BL CDG ; (*) Noir DR	130
Figure VI.4	: Décoloration des colorants de textile à 50 mg/l par Hydrogénation catalytique : Phosphate (■) ; Phosphate + Acide ascorbique (□)	131
Figure VI.5	: La DCO (a) et taux de décoloration (b) pour l'orange DR KGL CDG. (◇) Photocatalyse, (△) réduction chimique/photocatalyse, (□) réduction Chimique/autoxydation/photocatalyse	133
Figure VI.6	: La DCO (c) et le taux de décoloration (d) pour le violet DR K2LR CDG. (◇) Photocatalyse, (△) Hydrogénation catalytique/photocatalyse	134
Figure VI.7	: Production du méthane: a. (■) Vert Dr K5BL CDG; (◇) Bleu Dr KBL CDG; (△) Orange Dr KGL CDG; (◆) Bleu DR K2LR CDG, (*) Blanc	136
Figure VI.8	: Décoloration des colorants de textile par combinaison photocatalyse/réduction biologique (□) boues actives ; (■) boues non actives (autoclavées)	137

ANNEXE 3 : LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	: Principaux groupes chromophores et auxochromes	9
Tableau I. 2	: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	16
Tableau 1.3	: Propriétés des membranes (ordres de grandeur)	25
Tableau II.1	: Caractéristiques du charbon actif en poudre	55
Tableau II.2	: Caractéristiques des modules membranaires	57
Tableau II.3	: Les colorants réactifs utilisés (DR = Drimarène)	59
Tableau II.4	: Caractéristiques moyennes des différents rejets de teinture de textile	70
Tableau II.5	: Composition des différents rejets de teinture de textile	70
Tableau II.6	: Domaines de variations des facteurs	71
Tableau II.7	: Caractéristiques moyennes de l'effluent de teinture de textile	72
Tableau II.8	: Domaines de variations des facteurs	72
Tableau II .9	: Réponses expérimentales	72
Tableau II.10	: Réponses expérimentales	73
Tableau II.11	: Les différentes variables et leurs niveaux utilisés	74
Tableau II.12	: Séquences d'alimentation pour les réacteurs RDS2 et RDS3	75
Tableau II.13	: Série d'alimentation du BRM	75
Tableau III.1	: Taux de réduction de différents paramètres des trois types de rejets	80
Tableau III.2	: L'absorbance du rejet 1 et rejet 2	81
Tableau III.3	: Plan d'expérimentation	84
Tableau III.4	: Effet de l'agitation du CAP sur l'élimination de la DCO (DCO _i =1733 mg/l)	91
Tableau III.5	: Plan d'expérimentation	92
Tableau III.6	: Résultats des différents types de traitement des rejets textile	95
Tableau IV.1	: Plan d'expérimentation	103
Tableau IV.2	: Validation des résultats des expériences	110
Tableau VI.1	: Décoloration chimique et biologique des colorants et l'autoxydation des solutions de colorants réduits solutions après exposition à l'oxygène	132
Tableau VI.2	: Abattement de la couleur, UV et DCO durant le traitement photocatalytique des colorants et colorants réduits (autoxydés)	135

ANNEXE 4 : COMMUNICATIONS

PUBLICATION DANS UNE REVUE INTERNATIONALE

Farida HARRELKAS, Marie-Noëlle PONS, Orfan ZAHRAA, Abdelrani YAACOUBI, El Khadir LAKHAL, Application of a sequential batch reactor system for textile dyes degradation: Comparison between azo and phthalocyanine dyes ; Water Science and technology 55 (10) (2007) 107-114

ARTICLES EN COURS DE PUBLICATION

Farida HARRELKAS, Abdelaziz Azizi, Abdelrani Yaacoubi, Ahmed Benhammou, Marie Noelle Pons, Treatment of textile dye effluents using coagulation / flocculation coupled with membrane separation and adsorption on powdered activated carbon. Desalination

Farida HARRELKAS, Ana PAULO, Madalena ALVES, Orfan Zahraa, Marie Noelle Pons, Frank PIETER VAN DER ZEE, Photocatalytic and combined anaerobic photocatalytic treatment of textile dyes. Chemosphere

COMMUNICATIONS DANS DES CONGRES INTERNATIONNAUX

Farida HARRELKAS, Abdelrani YAACOUBI et Ahmed BENHAMMOU, Traitement des eaux usées de l'industrie de textile par couplage coagulation-floculation et procédés membranaires, 1^{er} Colloque International sur « LA GESTION DES DECHETS LIQUIDES ET SOLIDES » ; 26 et 27 avril 2004, Université Hassan II, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia

Farida HARRELKAS, Aziz AZIZI, Abdelrani YAACOUBI, Ahmed BENHAMMOU, Marie-Noëlle PONS, Traitement des effluents de textile par procédés membranaires couplés à la coagulation-floculation et l'adsorption sur charbon actif ; 6^{ème} Congrès International du GRUTTE sur « LE DEVENIR DES POLLUTIONS ET TRAITEMENTS DES EAUX » ; 27, 28 et 29 septembre 2005, Aix les bains.

Farida HARRELKAS, Aziz AZIZI, Ahmed BENHAMMOU, Abdelrani YAACOUBI, Couplage de procédés physico-chimiques et membranaires pour la dépollution d'un rejet de textile ; 2^{ème} Congrès Méditerranéen sur « LES RESSOURCES EN EAU DANS LE BASSIN MEDITERRANEEN » WATMED 2, du 14 au 17 novembre 2005, FSSM, Marrakech.

Aziz AZIZI, Farida HARRELKAS, Abdelrani YAACOUBI, Ahmed BENHAMMOU, Chakib BENNOUNA, Traitement des rejets de textile par combinaison coagulation-floculation_ charbon actif ; 2^{ème} Congrès Méditerranéen sur « LES RESSOURCES EN EAU DANS LE BASSIN MEDITERRANEEN » WATMED 2, du 14 au 17 novembre 2005, FSSM, Marrakech.

Farida HARRELKAS, Marie-Noëlle PONS, Orfane ZAAHRA, Abdelrani YAACOUBI, El Khadir LAKHAL, Ahmed BENHAMMOU, Photocatalytic degradation of textile dyes by TiO₂ supported on various supports (glass fibers / cellulose fibers): comparative study ; International Meeting

Photochemistry, Photocatalysis and Environmental Applications (PHOTOCAT2006) ; du 29 au 31 mars 2006, Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences, Agadir.

Aziz AZIZI, Farida HARRELKAS, Aziz OUNAS, Abdelrani YAACOUBI, M. A. BENNOUNA, Optimisation d'un procédé de traitement de rejet de textile par couplage de techniques membranaires (UF ou MF) et charbon actif en poudre utilisation de la méthodologie de la recherche expérimentale ; V^{ème} Symposium International En Environnement, Catalyse et Génie des Procédés, ECGP'5, 24,25 et 26 avril 2006, FES.

Farida HARRELKAS, Marie-Noëlle PONS, Orfan ZAHRAA, Abdelrani YAACOUBI, El Khadir LAKHAL, Application of a sequential batch reactor system for textile dyes degradation: Comparison between azo and phthalocyanine dyes ; The Seventh International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, du 27 au 29 septembre 2006, Amsterdam RAI, The Netherlands.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Christophe DAGOT, Professeur, ENSIL, Limoges

Monsieur Nicolas ROCHE, Professeur, MSNM-GP, Aix-en-Provence

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame HARRELKAS Farida

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou
biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 09 janvier 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORÊT-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANCEUVRE CEDEX