

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed khider –Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie civil et d'Hydraulique  
Référence : ...../2019



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم الهندسة المدنية و الري  
المرجع ...../2019

## Mémoire de Master

Filière : Hydraulique

Spécialité : Hydraulique Urbaine

Thème

**Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque  
(Rouge Congo) par coagulation-floculation**

Nom et Prénom de l'étudiant :  
BEN MESSAOUD Nour El Houda

Encadreur : Pr. GUERGAZI Saâdia  
Co-Encadreur : Dr. GOUDGIL Sarah

Promotion Juillet 2019

## **Remerciements**

*Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donnée pour faire ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à l'université Mohamed Khider de Biskra par "**Melle Saadia GUERGAZI**" professeur à l'université de Mohamed Khider.*

*Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur **Melle Saadia GUERGAZI**, professeur à l'Université de Mohamed Khider, pour toute la diligence qu'elle m'a consentis tout au long de l'élaboration de ce mémoire par ses encouragements et ses précieux conseils.*

*Mes remerciements s'adressent également à **Melle sarah GOUDJIL** Doctorante au Département d'Hydraulique à l'Université de Biskra, pour son aide précieuse dans la contribution de la réalisation de ce travail.*

*Je dois présenter mes remerciements les plus vifs à Monsieur le professeur **Mohamed Toufik BOUZIANE** professeur à l'Université de Mohamed Khider qui m'a aidée à poursuivre mes études au sein de l'Université de Biskra.*

*Je tiens à remercier tous mes professeurs de Département d'Hydraulique à l'Université de Biskra.*

*Enfin, je remercie, tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

## *Dédicace*

*A mes parents (Mohammed et Aïcha)*

*Zui tout au long de mon existence m'ont couvert d'amour et d'affection et pour leurs sacrifices et efforts pour faire de moi ce que je suis.*

*A ma sœur Leïla et son mari Abd elkader Messaoudi et ses enfants (Yasmin, Mohammed et maria)*

*A ma sœur aussi Samira et son fils Ahmed et son mari Elhabib Nadjmi.*

*A ma sœur Fatima Zohra*

*A mes frères (Abdessatar et Yasser).*

*Et à toute la famille (Ben Messaoud)*

*A mes Amis (s) :*

*Gharizou Wahiba*

*Laieb Maïssa.*

*Mekki Hadjer*

*Toute la promotion 2018|2019 hydraulique.*

*Nour*

## Résumé

L'objectif de cette étude est d'étudier la possibilité d'éliminer le Rouge Congo, un colorant azoïque, utilisé très souvent dans l'industrie textile, par coagulation-floculation aux sulfates d'aluminium et aux chlorures ferrique. Les essais de la coagulation ont été réalisés à l'aide d'un banc de jar-test, constitué d'une série de six béchers. Le traitement des solutions contenant initialement 30 mg/l de Rouge Congo a enregistré que la dose optimale pour le sulfate d'aluminium est de 40 mg/l, tandis que celle du chlorure ferrique est de 100 mg/l. Cette élimination est accompagnée par une diminution dans les pH finaux. Très bonnes éliminations dans la gamme des teneurs initiale en Rouge Congo allant de 1 à 30 mg/l. Le pH du traitement est situé entre 4 et 6. La contribution des adjuvants à savoir le charbon actif en poudre, polymères et l'hydroxyde de calcium (chaux) n'est pas assez significatif.

**Mots clé :** Rouge Congo, Coagulation-Floculation, Sulfate d'aluminium, Chlorure ferrique, Adjuvants.

## Summary

The objective of this work is to study the possibility of eliminating the Congo Red, an azo dye, used very often in the textile industry, by coagulation-flocculation with aluminum sulphates and ferric chlorides. The coagulation tests were carried out using a Jar-Test bench, consisting of a series of six beakers. The treatment of solutions initially containing 30 mg / l of Congo Red recorded that the optimal dose for aluminum sulphate is 40 mg/l, while ferric chloride is 100 mg / l. This elimination is accompanied by a decrease in the final pH. Good eliminations in the range of initial levels in Red Congo ranging from 1 to 30 mg / l. The pH of the treatment is between 4 and 6. The contribution of the adjuvants to know activated carbon powder, polymers and calcium hydroxide (whitewas) is not significant enough.

**Key words:** Congo Red, Coagulation-Flocculation, Aluminum sulphate, Ferric chloride, Adjuvants.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية القضاء على صبغة الكونغو الأحمر ، وهي صبغة الآزو ، التي تستخدم في كثير من الأحيان في صناعة النسيج ، عن طريق التخثر - التكتل مع كبريتات الألمنيوم وكلوريد الحديد. تم إجراء اختبارات التخثر باستخدام اختبار جار-تست ، والتي تتكون من سلسلة ستة أكواب ، وسجلت معالجة المحاليل التي تحتوي في البداية على 30 ملغ / لتر من الكونغو الأحمر. إن الجرعة المثلى لكبريتات الألمنيوم 40 ملغ / لتر ، في حين الجرعة المثلى لكلوريد الحديد بلغت 100 ملغ / لتر. ويصاحب هذه الأزالة انخفاضاً في الرقم الهيدروجيني النهائي. عمليات التخلص من الكونغو الأحمر كانت جيدة جداً في نطاق المحتويات الأولية للكونغو الأحمر التي تتراوح من 1 إلى 30 ملغ / لتر. وتتراوح درجة الحموضة في العلاج الأمثل بين 4 و 6. مساهمة المواد المساعدة وهي مسحوق الكربون المنشط والبوليمرات وهيدروكسيد الكالسيوم (الجير) في التخلص من صبغة الكونغو الأحمر ليست كبيرة بما فيه كفاية.

**الكلمات المفتاحية:** الكونغو الأحمر ، التخثر والتكتل ، كبريتات الألمنيوم، كلوريد الحديد، المواد المساعدة.

# **Sommaire**

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **Partie I : Partie bibliographique**

### **Chapitre 1 : Généralités sur les colorants**

1.1	Introduction.....	3
1.2	Généralités sur les colorants.....	3
1.3	Propriétés générales des colorants .....	3
1.4	Différents types de colorants.....	4
1.5	Classification des colorants .....	5
1.5.1	Classification d'origine naturelle .....	5
a)	végétale.....	5
b)	animale .....	5
c)	minérale .....	5
1.2.5	Classification origine synthétique .....	5
A)	Les colorants solubles dans l'eau .....	5
a)	Les colorants acides .....	5
b)	Les colorants directs ou substantifs .....	6
c)	Colorants à mordants .....	6
d)	Colorants basiques ou cationiques .....	7
e)	Colorants métallifères .....	7
f)	Colorants de cuve .....	8
g)	Colorants azoïques insolubles .....	8
h)	Les colorants formés par oxydation .....	8
i)	Colorants platosolubles .....	8
j)	Les colorants réactifs .....	9
B)	Colorants pigmentaires.....	9
C)	Colorant alimentaires .....	10
1.6	Description générale du colorant Rouge Congo .....	11

1.7	Domaine d'utilisation des colorants .....	12
1.7.1	Colorants utilisés dans l'alimentation .....	12
1.7.2	Colorants utilisés dans l'industrie .....	13
1.8	Effets toxiques des colorants .....	13
1.8.1	Effet de la toxicité des colorants sur la santé humaine .....	13
1.8.2	Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels colorés.....	15
1.8.3	Toxicité par les colorants alimentaires .....	16
1.9	Conclusion .....	16

## **Chapitre 2 : théorie du procédé coagulation-floculation**

2.1	Introduction .....	17
2.2	Généralités sur la coagulation floculation .....	17
2.3	Mécanismes de la coagulation .....	18
2.3.1	Théorie de la double couche .....	18
2.3.2	Compression de la couche diffuse .....	19
2.3.3	Adsorption et neutralisation des charges .....	19
2.3.4	Emprisonnement des particules dans un précipité .....	20
2.3.5	Adsorption et pontage .....	21
2.4	Floculation .....	21
2.4.1	Principaux coagulants .....	21
2.4.2	Différents types de flocculant .....	23
2.5	Travaux d'élimination des colorants par coagulation- floculation .....	24
2.6	Conclusion .....	25

## **Partie II : Méthodes et résultats expérimentaux**

### **Chapitre 3 : Procédure expérimentale**

3.1	Introduction .....	26
3.2	Matériels et réactifs .....	26
3.2.1	Matériels utilisés .....	26
3.2.2	Réactifs .....	28
3.2.2.1	Colorant Rouge Congo .....	28
3.2.2.1.1	Description générale du Rouge Congo .....	28
3.2.2.1.2	Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo.....	28
3.2.2.2	Les coagulants .....	28
3.2.2.3	Les adjuvants de la coagulation .....	29
3.3	Protocoles expérimentaux .....	29
3.3.1	Préparation des solutions .....	29
3.3.2	Préparation des solutions étalons .....	29
3.3.3	Description des essais de coagulation-floculation .....	30
3.3.4	Paramètres testés .....	31
3.3.4.1	Influence de la dose du coagulant.....	31
3.3.4.2	Influence de la teneur initiale en Rouge Congo .....	32
3.3.4.3	Influence du pH .....	32
3.3.4.4	Influence de la masse des adjuvants .....	32
3.5	Conclusion .....	32

### **Chapitre 4 : resultants et discussion**

4.1	Introduction.....	33
4.2	Effet de la variation de la dose du coagulant .....	33
4.3	Effet de la teneur initiale de Rouge Congo .....	36
4.4	Effet de la variation du pH .....	37
4.5.	Effet des adjuvants sur l'élimination du Rouge Congo par coagulation-	40

	floculation .....	
4.6.	Conclusion .....	44
	<b>Conclusion générale</b> .....	46
	<b>References bibliographiques</b> .....	48

## **Liste des figures et Liste des tableaux**

## Liste des figures

Figure 1	Formule développée du Rouge Congo.....	5
Figure 2	Structures de rouge janus et l'orange.....	6
Figure 3	Colorant C.I. Acid red 27.....	6
Figure 4	Colorant C.I. Basic green.....	7
Figure 5	Structure de le gris Irgalane.....	7
Figure 6	1-amino-2-hydroxy-anthraquinone.....	9
Figure 7	Rouge permanent R.....	9
Figure 8	Structure de rouge Congo .....	11
Figure 9	Représentation schématique de la compression de la couche diffuse..	19
Figure 10	Représentation schématique de neutralisation des charges.....	20
Figure 11	Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation.....	20
Figure 12	Adsorption et pontage à l'aide de polymères.....	21
Figure 13	pH mètre.....	26
Figure 14	La Balance.....	27
Figure 15	Spectrophotomètre.....	27
Figure 16	Floculateur de laboratoire utilisé pour les essais de coagulation - floculation.....	27
Figure 17	Gamme d'étalonnage préparée du Rouge Congo.....	30
Figure 18	Courbe d'étalonnage du Rouge Congo.....	30
Figure 19	Pompe de filtration sous vide.....	31
Figure 20	Evolution du rendement d'élimination du Rouge Congo en fonction de la dose du sulfate d'aluminium(a) et du chlorure ferrique(b).....	34
Figure 21	Photo montre l'effet de la variation de la dose du coagulant (SA).....	34
Figure 22	Evolution du pH final en fonction de la concentration du RC du le coagulant sulfate de SA et FeCl <sub>3</sub> .....	35
Figure 23	Photo montre l'Effet de la teneur initiale de Rouge Congo.....	36
Figure 24	Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation du teneur initiale du RC.....	36
Figure 25	Evolution du pH en fonction de la variation du la teneur initiale du	37

	RC .....	
Figure 26	Photo montre l'effet de la variation du PH (le coagulant SA).....	38
Figure 27	Photo présente l'effet de la variation du pH (le coagulant FeCl <sub>3</sub> ).	39
Figure 28	Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation du pH.....	36
Figure 29	Photo présente l'effet de la variation du l'adjuvant le charbon actif en poudre (CAP)le coagulant (Sulfate d'aluminium) .....	41
Figure 30	Photo présente l'effet de la variation du l'adjuvant le charbon actif en poudre (CAP)le coagulant(chlorure ferrique).....	41
Figure 31	Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation de la dose de la CAP.....	41
Figure 32	Photo présente l'effet de la variation du l'adjuvant polymère (le coagulant SA).....	42
Figure 33	Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation de la dose de polymère.....	42
Figure 34	Photo représente l'effet de la variation du l'adjuvant la chaux (le coagulant SA).....	42
Figure 35	Photo représente l'effet de la variation du l'adjuvant la chaux (le coagulant FeCl <sub>3</sub> ).....	43
Figure 36	Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation de la dose de la chaux.....	43

## Liste des Tableaux

Tableau 1	Classification standard des colorants .....	4
Tableau 2	Représente les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo.....	12
Tableau 3	Evolution du pH en fonction de la variation de la dose du CAP...	44
Tableau 4	Evolution du ph en fonction de la variation de la chaux.....	44
Tableau 5	Evolution du ph en fonction du la variation de la dose polymère.	44

# **Introduction générale**

Il est bien connu aujourd'hui, dans les industries textiles que les colorants sont le principal élément de la production, plus de 0,7 millions de tonnes de colorants organiques sont produits annuellement dans le monde entier. Autrement dit, plus de 10000 types de colorants et pigments sont utilisés dans ces industries (**Bouyakoub, et al , 2010**). De ce fait, les colorants et en particulier ceux qui sont organiques sont connus comme étant des polluants fréquents qui par leurs toxicités représentent un réel danger pour la faune et la flore.

Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels, caractérisés par une grande toxicité. De nombreux travaux ont montré la responsabilité de certains colorants dans plusieurs maladies (**Girard, 1981; Krifa et al, 1990; Uddin et al, 2009; Ahmed et Hameed, 2010 ; Guiza, et Bagane, 2013**). La décoloration des rejets de l'industrie textile, en particulier, est souvent difficile car les colorants organiques ne sont pas dégradés par les traitements conventionnels.

Pour remédier au problème de pollution des colorants organiques, les procédés de méthodes physico-chimiques (procédés membranaires, par adsorption sur matériaux et par coagulation-floculation, ...), ont toujours été considérées. De ce fait, des travaux ont bien montré que ces procédés ont un pouvoir d'élimination des colorants plus au moins important (**Zongo, 2009 ; Jarmany et al, 2002 ; Bouyakoub, 2010**). Par contre, d'autres travaux ont marqué que, tous ces procédés de décoloration présentent des inconvénients majeurs qui résident dans plusieurs aspects (**El Krati ,2000 ; Sutarik et Hendou, 1997**), et limitent ainsi le choix d'un tel procédé pour le traitement de ces eaux. (**Jarmany et al, 2002**) Or, dans certains pays comme l'Algérie, dont les ressources hydriques sont relativement limitées, les eaux traitées sont souvent réutilisées en irrigation. Si le traitement n'est pas suffisamment efficace, les toxiques peuvent atteindre l'homme à travers la chaîne alimentaire ; des essais pilotes effectués par une équipe de biologistes de l'Université d'Oran montrent que les légumes irrigués par les eaux provenant de l'industrie textile sont contaminés (**Kacha et al, 1997**).

De ce fait, l'objectif principal de notre travail est d'étudier la possibilité d'éliminer par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et au chlorure ferrique d'un colorant acide, le Rouge de Congo, en solution aqueuse. Le Rouge Congo est une molécule colorante (diazoïque). On utilise de moins en moins le Rouge Congo dans l'industrie du textile car c'est un colorant toxique.

Pour aboutir à notre objectif et présenter le travail réalisé, nous l'avons scindé notre mémoire en quatre chapitres structuré comme suit :

La première partie de notre étude est une synthèse bibliographique organisée au tour :

- Chapitre 1 : donne une généralité sur les colorants, dans ce chapitre nous allons décrire les propriétés générales des colorants et les différents types de colorants ; la classification des colorants ; une description générale du colorant Rouge Congo ; domaine d'utilisation des colorants, ainsi que les colorants utilisés dans l'industrie et leurs effets toxiques.
- Chapitre 2 : présente la théorie du procédé de la coagulation-floculation une synthèse sur les travaux qui ont été réalisés dans ce domaine vont être également marqués.

La deuxième partie comporte deux autres chapitres :

- Chapitre 3 : décrire l'ensemble des méthodes expérimentales et les différents coagulants utilisés ainsi que le matériel utilisé dans cette étude.
- Chapitre 4 : correspond à la présentation et à la discussion des résultats obtenus au cours de cette étude.

En conclusion, une synthèse des résultats obtenus sera présentée, en insistant sur les points les plus pertinents rencontrés lors de cette étude.

# **Partie Bibliographique**

# **Chapitre 1**

## **Généralités sur les colorants**

### 1.1. Introduction

Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs domaines industriels : on les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile (Gupta et al, 1992 ; Sokolowska-Gajda et al, 1996), le papier (Ivanov et al, 1996), le cuir (Tunay et al, 1999), les semences, le ciment, les enduits, le bois, etc.. On les utilise également dans l'industrie alimentaire (Bhat et Mathur, 1998 ; Slampova et al, 2001). De plus, ils peuvent être utilisés dans le domaine de la recherche (Cook et Linden, 1997), afin de faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes.

De ce fait, l'objectif de ce chapitre est de présenter d'une part, quelques généralités sur les colorants et les grandes familles des colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. D'autre part, nous allons marquer une simple description générale sur le colorant Rouge Congo qui fait l'objectif de notre présent travail, ainsi que les effets toxiques des colorants vis-à-vis de l'environnement et l'humanité.

### 1.2. Généralités sur les colorants

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression.

Actuellement, parmi les plus importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement (Capon et al, 1999 ; Rangabhashiyam et al, 2013).

### 1.3. Propriétés générales des colorants

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**).

#### 1.4. Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par **Perkin en 1856**. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, au ramine etc. ...) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...). Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acide yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes (**Needles et al ,1986**). Le tableau 1 présente la classification standard des colorants.

**Tableau 1** : Classification standard des colorants

<p><b>Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants acides</li> <li>- Colorants directs</li> <li>- Colorants à mordants</li> </ul>	<p><b>Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants de cuves</li> <li>- Colorants au soufre</li> <li>- Colorants azoïque</li> </ul>
<p><b>Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants basiques</li> </ul>	<p><b>Classe spéciale des colorants</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants dispersés</li> <li>- Colorants solubles</li> <li>- Pigments</li> <li>- Colorants naturels</li> </ul>

### 1.5. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines (**Lemonnier et Viguiet, 2002**), origine naturelle ou bien synthétique:

#### ❖ Classification d'origine naturelle

- a) **végétale** : indigo, garance, safran, orseille, cachou, curcuma, natrum, pastel, noix de galle, gaude,...
- b) **animale** : cochenille, kermès, pourpre,...
- c) **minérale** : oxyde de fer, bleu de Prusse, graphite, .....

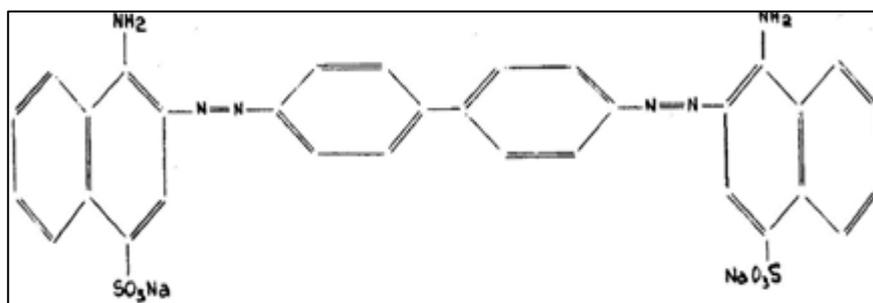
#### ❖ Classification origine synthétique

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent (**Majault, 1961**) Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage (**Levisalles et al, 1974**). Se sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants. Ainsi, on distingue trois types de colorants :

**A) Les colorants solubles dans l'eau** : Dans cette classe de colorants, on a plusieurs sous classes :

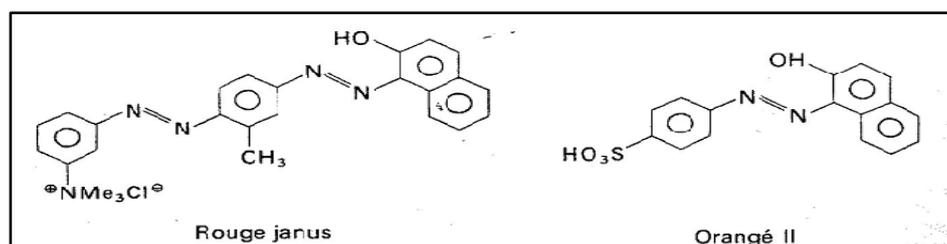
a) **Les colorants acides** : Comme leur nom l'indique, ce sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides ( $\text{SO}_3\text{H}^-$  et  $\text{COOH}$ ) (**Abdelwahab et Helaly, 2017**) (**Majault, 1961**) Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides (**Lemonnier, Viguiet, 2002**). Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le rouge Congo (**Majault, 1961**).

Formule développée du rouge Congo est présenté dans la figure 1.



**Figure 1** : Formule développée du Rouge Congo

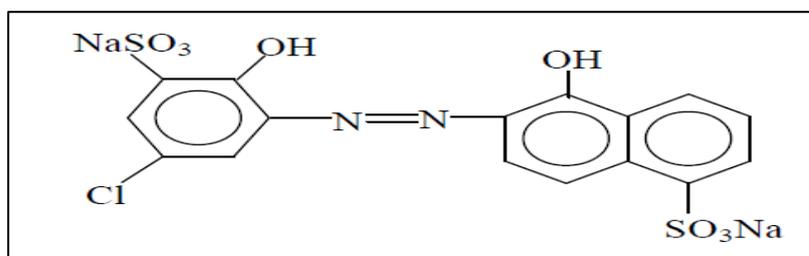
**b) Les colorants directs ou substantifs :** Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes (**Lemonnier et Viguié 2002**) Malheureusement, ces colorants ne sont pas toujours très solidement fixés sur le coton, pour résoudre ce problème, un traitement de solidification est nécessaire (**Majault, 1961**). La figure 2 représente les structures de rouge janus et l'orange.



**Figure 2 :** Structures de rouge janus et l'orange.

### c) Colorants à mordants

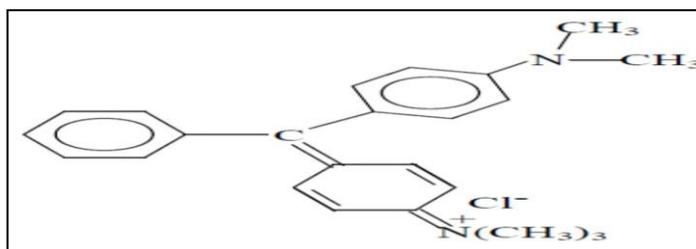
Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant qui est un sel métallique  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , qui sert de liant avec la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Suivant le sel fixé, un colorant donné produira une nuance différente. Ce procédé est appelé mordantage. Les colorants à mordant appliqués sur la laine sont appelés colorants au chrome et les colorants à mordant appliqués sur le coton sont appelés colorants d'Alizarine. La figure 3 représente le colorant C.I. Acid red 27.



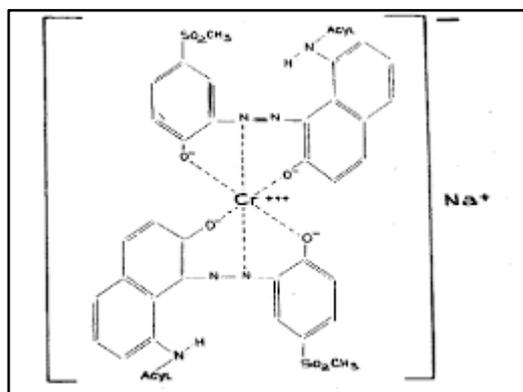
**Figure 3 :** Colorant C.I. Acid red 27

**d) Colorants basiques ou cationiques**

Leur appellation découle de leur nature chimique : ce sont des bases. Les groupements basiques peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres animales. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques. Bien que ces colorants n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces dernières avec des « tannins », on peut obtenir une teinture assez solide (**Lemonnier, Viguié, 2002**). La figure 2 donne un exemple de colorant basique. Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène. La figure 4 est représentée le colorant C.I. Basic green.

**Figure 4:** Colorant C.I. Basic green**e) Colorants métallifères**

Dans ce cas, l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve donc simplifiée puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant (**Majault, 1961**). Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et à l'eau (**Brossard, 1970**). Comme exemple, on peut citer le gris Irgalane BL (**Majault, 1961**) dont la structure est la suivante (figure 5) :

**Figure 5 :** Structure de le gris Irgalane

**f) Colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont utilisés en teinturerie sur fibres cellulosiques et sur fibres animales, dans quelques rares cas, ils peuvent également être appliqués sur des fils synthétiques. Ce sont des colorants insolubles rendus solubles avec des agents réducteurs en milieu fortement alcalin. Cette action se nomme cuver ou réduire. Sous la forme soluble ils ont la capacité de teindre. Après la teinture, il faut oxyder les colorants pour régénérer la forme insoluble du colorant au sein de la fibre.

**g) Colorants azoïques insolubles**

Appelés aussi les colorants développables ou colorants naphthol-base, ils sont faits par une réaction chimique entre un constituant déjà fixé sur la fibre et un constituant dissous dans une solution (**Levisalles et al, 1974 ; Majault,1961**). Primitivement, le processus de formation se décompose en deux parties (**Lemonnier et Viguier, 2002**) :

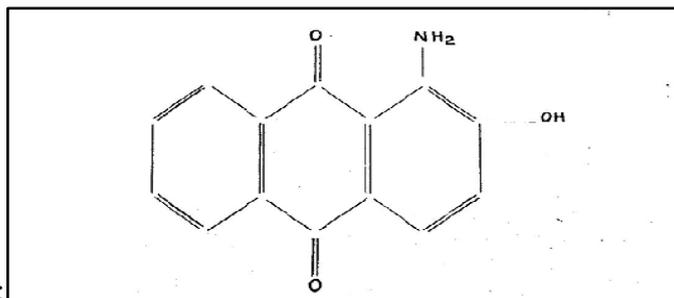
- Imprégnation de la fibre par un phénol ou une amine suivie d'un bain dans un composé diazoïque aromatique « le diazo ».
- Par une réaction nommée copulation, le phénol et le diazo ou l'amine et le diazo se lient entre eux pour former un colorant insoluble, le colorant azoïque;

**h) Les colorants formés par oxydation**

Certains corps tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation (traitement à l'eau oxygénée par exemple) des produits quiconque colorés. Le plus connu est le « noir d'aniline » (**Lemonnier et Viguier, 2002**)

**l) Colorants platosolubles**

Appelés encore colorants dispersés, ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes, c'est-à-dire n'ayant aucune affinité pour l'eau (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres) (**Lemonnier et Viguier ,2002 ; Majault 1961**). La figure 6 est représentée la structure de 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone.



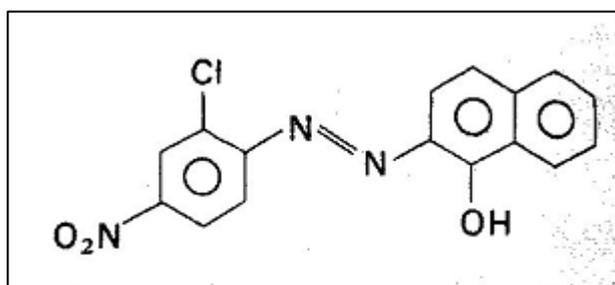
**Figure 6** :1-amino-2-hydroxy-anthraquinone

### j) Les colorants réactifs

C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de la découverte de produits intermédiaires obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, susceptibles de former des combinaisons stables avec la cellulose et pouvant être utilisés comme matières colorantes. C'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » (**Lemonnier et Viguiet, 2002**)

### B) Colorants pigmentaires

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. A la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliqués sur leur surface. La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple : une résine synthétique. Ces pigments peuvent également être dispersés au sein de la masse filable (par exemple un collodion d'acétate). La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre, est particulièrement solide (**Majault, 1961**). La figure7 représente la structure de rouge permanent R.



**Figure7** : Rouge permanent R

### C) Colorant alimentaires

Depuis des temps reculés, l'homme a coloré ses mets afin de provoquer l'appétence du consommateur. La coloration permet de redonner aux produits transformés les couleurs qu'ils ont en partie perdues au cours de leur transformation. Les colorants alimentaires sont considérés comme des additifs par le règlement N°1333/2008 relatif aux additifs alimentaires et par le droit français. Ils sont définis ainsi : (On entend par « colorants » des substances qui ajoutent ou redonnent la couleur à des denrées alimentaires. Il peut s'agir de constituants naturels de denrées alimentaires ou d'autres sources naturelles, qui ne sont pas normalement consommés comme aliment en soi et qui ne sont pas habituellement utilisés comme ingrédients caractéristiques dans l'alimentation).

Il existe différents types de colorants alimentaires autorisés en alimentation :

#### ❖ *Les colorants naturels*

**Le bois de santal** : Il est de couleur rouge orangé, utilisé surtout dans les parfums. Sa stabilité thermique semble très bonne. Il pourrait être utilisé dans les jus de fruits, les sorbets, les liqueurs, les sauce tomate et les confitures.

**La rousselle** (hibiscus sabdariffa L.) : c'est un arbuste dont les fleurs sont particulièrement riches en anthocyanes, dérivés de la cyanidine et de la delphinidine. La coloration rouge ainsi extraite est utilisable dans les préparations à base de fruits.

**Les spirulines** : sont des micro-algues qui renferment un pigment bleu, mais aussi des caroténoïdes et des chlorophylles.

**Le monascus** : c'est un pigment d'origine fongique, produit par un champignon microscopique (Monascus sp.) se développant sur du riz cuit à la vapeur. Les pigments formés sont de couleur jaune ou orangée, utilisé au Japon pour la coloration du surimi. Il est toutefois interdit en Europe, car Monascus purpureus produit aussi des substances antibiotiques.

#### ❖ *Les colorants de synthèse*

- Les colorants « identique nature » (qui existent dans la nature, mais produits industriellement)
- Les colorants artificiels (qui n'ont pas d'équivalent dans la nature).

### 1.6. Description générale du colorant Rouge Congo

Le rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, et il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleussait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles. La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge, mais il se trouve que cette année-là correspondait à la première exploration de cette région africaine par STANLEY et son inventeur se conforma à l'usage courant de cette époque de nommer une nouvelle substance en faisant référence à un événement important (Abdelwahab et helaly, 2017).

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides....etc. néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile (Mckay et al ,1987).

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués (Nikfar et Jaberidoost, 2014). La figure 8 représente la structure de rouge Congo

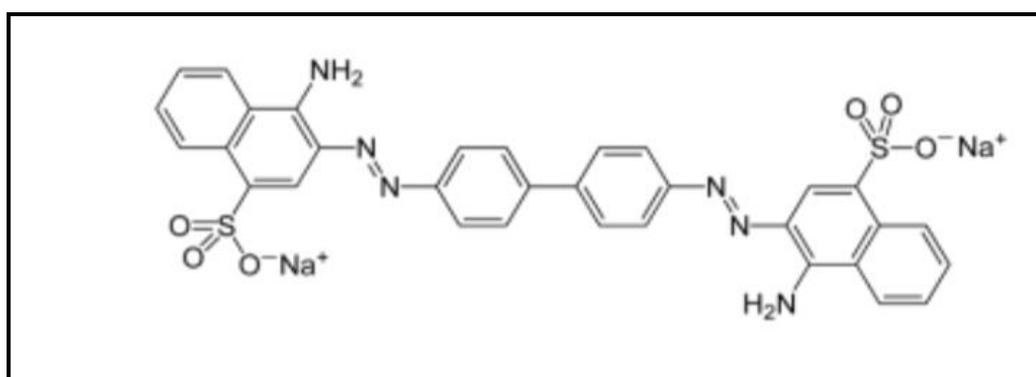


Figure 8 : structure de rouge Congo

Le Rouge Congo est toxique :

- Provoque des brûlures ;
  - toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, lavé immédiatement et abondamment ;
  - Par contact avec la peau ;
  - Toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment ;
  - En solution à faible dose, comme c'est le cas dans les préparations, c'est simplement une irritation de la peau et des yeux : laver abondamment à l'eau claire
- Le rouge Congo est un puissant colorant des fibres textiles. Le tableau 2 représente les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo.

**Tableau 2 :** Représente les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo.

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Appellation chimique	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4sulfonic acid
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
Dimensions (A°)	17.5×5.0×2.8
λ max	500 nm

## 1.7. Domaine d'utilisation des colorants

### 1.7. 1. Colorants utilisés dans l'alimentation

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs pu Depuis des temps reculés, l'homme a coloré ses mets afin de provoquer l'appétence du consommateur. La coloration permet de redonner aux produits transformés les couleurs qu'ils ont en partie perdues au cours de leur transformation. Les colorants alimentaires sont considérés comme des additifs par le règlement N°1333/2008 relatif aux additifs alimentaires et par le droit français. Ils sont définis ainsi : (On entend par « colorants » des substances qui ajoutent ou redonnent la couleur à des denrées alimentaires. Il peut s'agir de constituants naturels de denrées alimentaires ou d'autres sources naturelles, qui ne sont pas normalement consommés comme aliment en soi et qui ne sont pas habituellement utilisés comme ingrédients caractéristiques dans l'alimentation). Ce se sont attachés à légiférer leur

utilisation et à les classifier. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Couleur Index de 1924; est apparue ensuite celle de (**Schütz, 1931**) et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils sont numérotés de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199).

Cependant, cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche des domaines tels que (**Jean, 1986**):

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liquéfié telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonadière.
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).
- Colorant jaune (structure azoïque) utilisé dans les beurres et les margarines ;

### 1.7. 2. Colorants utilisés dans l'industrie

Autre domaine d'utilisation des colorants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire de décoration, de transport, textile à usage médicale ...)
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments)
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments)
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles
- Dans l'imprimerie (encre, papier)

## 1.8. Effets toxiques des colorants

### 1.8.1. Effet de la toxicité des colorants sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine. Les travaux qui ont été réalisés par (**Abouzaid, 2001**) a bien montré que les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane sont souvent suspectés de l'eczéma et d'ulcération. Ces travaux confirment ceux de (**Desoille, 1987**), qui

a enregistré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites.

Selon (**Desoille, 1987**) des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie

Dans les travaux de (**Bliefert, 2004**) il a indiqué qu'en 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. D'autres recherches ont signalé que l'atrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite (**Han et al, 2008**).

Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée. Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées). Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérigènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux. Il convient de mentionner que les techniques d'innocuité pratiquées sur les animaux ne permettent pas de détecter les prédispositions de certains colorants à provoquer des réactions allergiques ou d'autres effets toxiques, indépendamment des effets cancérigènes.

Les colorants azoïques sont les plus toxiques en comparaison avec les autres colorants, des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes (**Combes et Haveland-Smith, 1982; Tsuda et al, 2000 ; Ben Mansour et al, 2011**). De même, les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent aussi causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée (**Norseth, 1981**).

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer (**Desoille, 1987**). La granulomatose pulmonaire

est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour.

### 1.8.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels colorés

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible (**Rais et al, 2010**). De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation (**Kebiche, 1996**). Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A (**Walsh, 1980**). le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement (**Meink, 1977**).

**Baghriche, en (2005)** a bien montré que, le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l.

Dans le même contexte les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyne Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, lesandale (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement (**Milano, 1995**).

### 1.8. 3. Toxicité par les colorants alimentaires

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ses produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ce qui a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés.

(**Jean Lederer ,1986 ; Lock ,1959**) a montré l'existence de réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, (**Juhlin ,1972**) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine.

De même (**Gatelain, 1977**) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant.

Clements en 1985a montré que l'erythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de toutes sortes, qu'il a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et en particulier chez les enfants qui consomment beaucoup les bonbons. Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
- Augmentation du poids des reins et du foie. Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain.

### 1.9. Conclusion

Dans ce chapitre est de présenter d'une part, quelques généralités sur les colorants et ces propriétés, et les grandes familles des colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels et alimentaires et leur utilisation. D'autre part, nous allons marquer une simple description générale sur le colorant Rouge Congo qui fait l'objectif de notre présent travail, ainsi que les effets toxiques des colorants vis-à-vis de l'environnement et l'humanité. Ainsi que, la toxicité des colorants (industriels et alimentaires).

# **Chapitre 2**

## **Théorie du procédé coagulation- floculation**

## 2.1 Introduction

La turbidité est la couleur d'une eau sont principalement causées par des particules très petites, dites particules colloïdales. Ces particules, qui peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, peuvent même traverser un filtre très fin. Par ailleurs, puisque leur concentration est très stable, ces particules n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres.

Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de floculation. La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques. La floculation a pour objectif de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on peut facilement éliminer par les procédés de décantation et de filtration.

Il est important que les procédés de coagulation et de floculation soient utilisés correctement. En effet, la production d'un floc trop petit ou trop léger entraîne une décantation insuffisante : lorsque les eaux arrivent sur les filtres, elles contiennent une grande quantité de particules de floc qui encrassent rapidement ces filtres, ce qui nécessite des lavages fréquents. Par ailleurs, lorsque le floc est fragile, il se brise en petites particules qui peuvent traverser le filtre et altérer la qualité de l'eau produite (Desjardins, 1997).

## 2.2. Généralités sur la coagulation floculation :

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. 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 (Desjardins, 1997).

En se basant sur la théorie décrite par **(Desjardins, 1997)**, la coagulation-floculation est un procédé physico-chimique visant la déstabilisation et l'agglomération des particules colloïdales présente dans l'eau. Le procédé de coagulation floculation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de transformer la suspension colloïdale en des particules plus importantes et aptes à sédimenter. Cette transformation est le résultat de deux actions distinctes :

- La déstabilisation des particules par neutralisation de leurs charges électriques, connue sous le nom de « coagulation ».
- La formation de flocons, dépendante du transport et de la mise en contact des particules déstabilisées constitue « la floculation ». Ces flocons pourront facilement éliminer par décantation.

Donc, L'opération de coagulation-floculation a pour but la croissance des particules (qui sont essentiellement colloïdales) par déstabilisation des particules en suspension puis formation de flocons par absorption et agrégation.

Il est important de signaler que les processus préalables à la floculation sont **(Desjardins, 1997)**:

- La coagulation ;
- Les oxydations chimiques ou biologiques qui détruisent les colloïdes protégés,
- Le changement des conditions générales tel que le pH et la température,
- Et enfin, l'utilisation de réactifs auxiliaires (par exemples : les adjuvants de floculation).

### 2.3. Mécanisme de la coagulation

Le but principal de la coagulation est de déstabiliser des particules, on peut obtenir cette déstabilisation par :

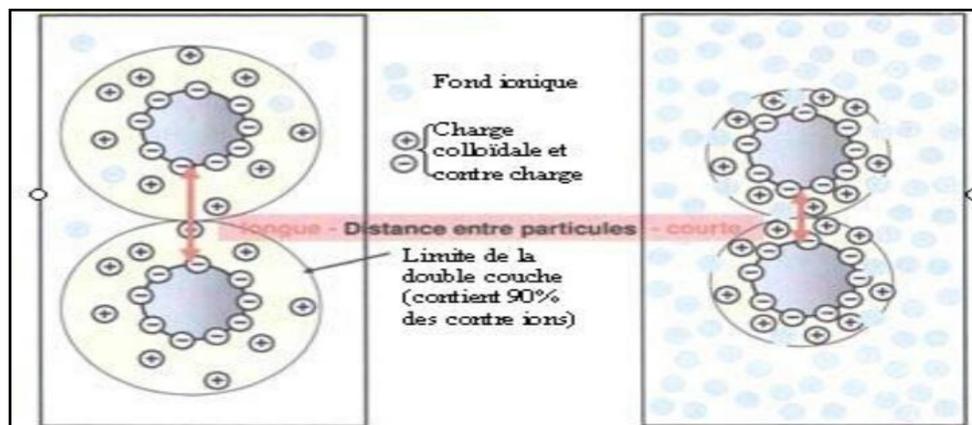
#### 2.3.1. Théorie de la double couche

Les colloïdes présents dans l'eau brute sont très généralement chargés négativement (Imperfections du réseau cristallin, ionisation des groupements chimiques périphériques, ...). Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs, présents dans l'eau brute ou ajoutés, viennent former une couche autour du colloïde **(Dégrement ,1978)**.

### 2.3.2. Compression de la couche diffuse

Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion. Pour vaincre cette force, on ajoute un réactif qui va créer au sein de l'eau une force ionique plus élevée qui va contribuer à faire diminuer l'épaisseur de la double couche (**Aouabed, 1991**).

Lorsque l'épaisseur diminue, les particules peuvent se rapprocher d'avantage et les forces d'attraction de Van der Waal vont être supérieures aux forces électrostatiques ce qui va favoriser l'agrégation des particules. La figure 9 est représentation schématique de la compression de la couche diffuse (**Matijevic, 1973**).



**Figure 9** : Représentation schématique de la compression de la couche diffuse.

### 2.3.3. Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut résulter en une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi rentabilisées (**Tharajah etO'mella, 1990**). La figure 10 est une représentation schématique du mécanisme de neutralisation des charges.

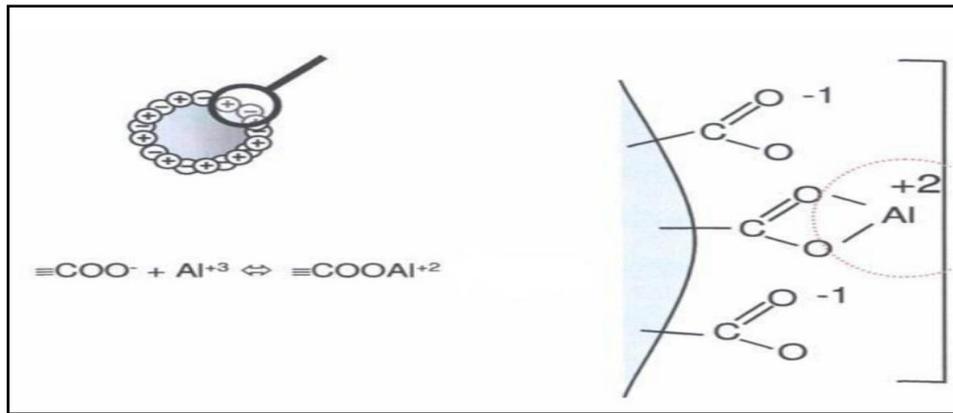


Figure 10 : Représentation schématique de neutralisation des charges.

### 2.3.4. Emprisonnement des particules dans un précipité

Pour la déstabilisation des particules colloïdales, on peut en outre les emprisonner, lorsqu'on ajoute en quantité suffisante des coagulants, habituellement des sels de métaux trivalents,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ou  $\text{FeCl}_3$ , on obtient un précipité appelé floc. Lorsque le pH de l'eau est situé dans une plage acide ou neutre, le floc, constitué de molécules de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , possède habituellement une charge positive. La présence de certains anions et de particules colloïdales accélère la formation du précipité. Les particules colloïdales jouent le rôle de noyaux lors de la formation du floc ; ce phénomène peut entraîner une relation inverse entre la turbidité et la quantité de coagulant requise. En d'autres mots, une concentration importante de particules en suspension peut entraîner une diminution de la quantité de coagulant nécessaire. La figure 11 représente Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation (Desjardins, 1997).

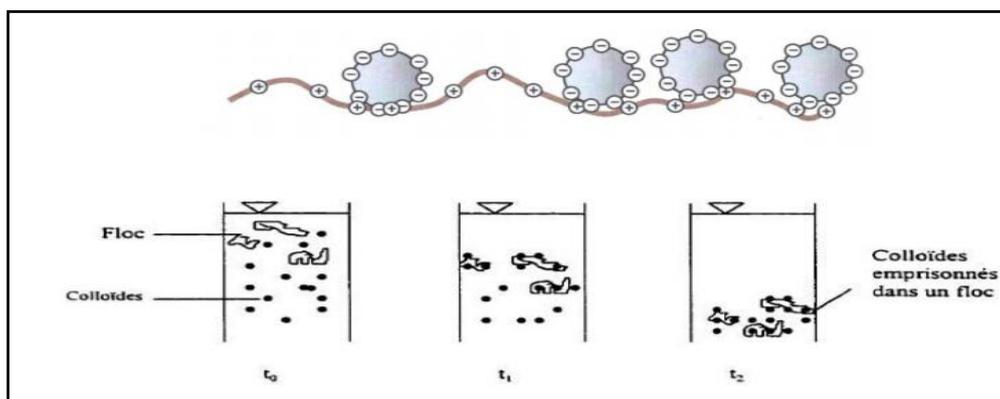


Figure 11: Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation.

### 2.3.5. Adsorption et pontage

L'utilisation de polymères synthétiques ou naturels comme agents destabilisants dans le traitement des eaux, a montré que l'on obtenait des résultats très encourageants. Ce phénomène par fois inexplicable à l'aide de la théorie de la double couche peut être expliqué par l'adsorption et le pontage. En effet, il peut se produire l'adsorption de molécules de polymères sur la particule qui conduit à une modification de son état de surface du point de vue des charges entraînant ainsi une variation du potentiel zêta (Trichet ,1985).

Par ailleurs le pontage, découle du fait que les molécules de polymères, très longues, contiennent des groupements généralement polaires chimique qui peuvent s'adsorber sur des particules colloïdales. La molécule de polymère peut ainsi se fixer sur une particule colloïdale à une particule colloïdale à une ces extrémités, alors que les autres sites sont libres pour « pièg » d'autre particules colloïdales. La figure 12 représente l'adsorption et pontage à l'aide de polymères .

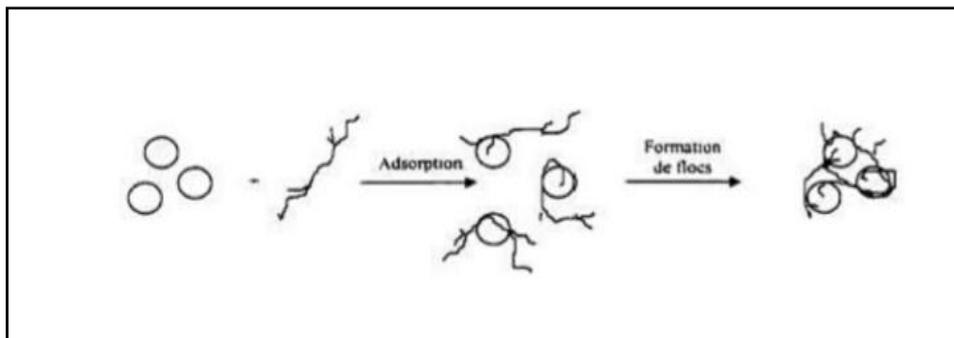


Figure 12 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères.

## 2.4. Flocculation

La flocculation est l'agrégation des particules déjà destabilisées, par collision les unes contre les autres ce qui conduit à la croissance en taille du floc et à la diminution en nombre des particules en solution.

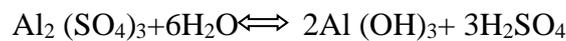
### 2.4. 1. Principaux coagulants

Le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique, le sulfate ferrique et le polychlorure d'aluminium sont les principaux produits chimiques utilisés pour le traitement des eaux. Ces produits agissent en neutralisant la charge négative des composés dissous et des particules en suspension dans l'eau au moyen de la charge positive de l'aluminium ou du fer.

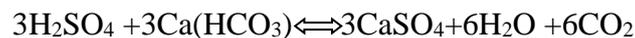
Cette action entraîne la formation de particules plus grosses qui se déposent rapidement au fond de l'eau (Desjardins, 1997).

#### ❖ Sels d'aluminium :

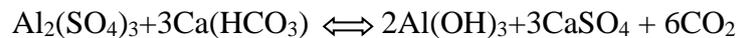
Parmi les sels d'aluminium les plus utilisés en coagulation on peut citer le sulfate d'aluminium. C'est un sel basique, hydraté, commercialisé sous la forme solide  $Al_2(SO_4)_3 \cdot yH_2O$ . Il se dissocie dans l'eau en ions aluminium et sulfate, conduisant à des réactions chimiques avec les ions hydroxydes de l'eau. En effet, l'ion aluminium réagit sur l'eau pour former l'hydroxyde d'aluminium qui précipite sous forme d'un floc volumineux



Il se forme un acide qui réagit avec le bicarbonate présent dans l'eau.



La réaction global est:



La mise en solution d'un coagulant se déroule en deux étapes.



L'étape 1 est une phase d'hydrolyse. Des intermédiaires poly chargés positifs se forment. Ils sont très efficaces pour neutraliser la charge des colloïdes. Il s'agit de la véritable forme coagulante qui déstabilise les particules chargées négativement.

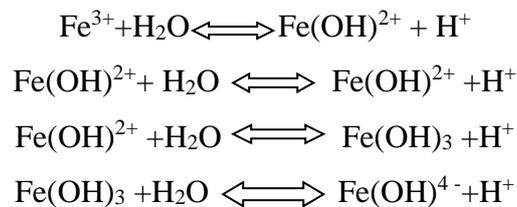
L'étape 2 permet la formation du précipité d' $Al(OH)_3$ . Cette réaction dépend de l'agitation du milieu. Ce précipité est l'élément qui assure la coalescence de colloïdes déstabilisés : C'est la forme floculant.

#### ❖ Sels de fer

En générale, les composés du fer semblent avoir de légers avantages comparativement aux autres et ces, grâce au fait que le floc formé soit lourd et se dépose facilement sous des conditions favorables (James, 1971).

La composition des espèces dans une solution d'un sel ferrique dépend principalement du pH de la concentration, de la température et autres facteurs.

L'hydrolyse d'un sel ferrique mène à la formation d'espèces monomériques, dimériques et possiblement de petits complexes polymériques, après la dissociation de sel ferrique hydraté,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  les réaction d'hydrolyse s'écrivent selon (Snoeyink et Jenkins ,1980):



Pour que la coagulation par les sels ferriques s'effectue correctement, il faut que le pH soit supérieur à 5.5 ou 6. Aucune redi de la solution de l'hydroxyde,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ; n'est à craindre aux pH élevés (Trichet ,1985).

Enfin, il faut signaler que l'hydroxyde ferrique montre plus d'affinité pour les matières organiques de types humiques et se révèle plus efficace comme, ce qui explique leur emploi plus restreint. Il faut néanmoins les considérer dans le cas d'eaux brutes pauvres en alcalinité et fortes en couleurs ou dans des circonstances exigeant une coagulation à pH très élevé (Beaudry, 1984).

Les sels de fer utilisés dans le traitement des eaux sont :

- Chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3, \text{H}_2\text{O}$
- Sulfate ferrique  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$
- Sel double  $\text{FeClSO}_4$
- Sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

#### 2.4.2. Différents types de floculant

On appelle adjuvants de floculant (ou floculant), des produits utilisés en quantités plus faibles que les réactifs coagulants. Ils modifient nettement le comportement de ces derniers du point de vue de la rapidité de la formation des floes, de leurs dimensions, leurs densités, leurs vitesses de sédimentation et leur comportement ultérieurs dans les filtres (Kaoula et Marsali, 1989).

Les poly électrolytes sont des polymères de haut poids moléculaire ayant une structure linéaire qui leur donne la propriété d'être solubles dans l'eau. Ils présentent périodiquement, sur leur chaîne, des groupes chimiques fonctionnels, ionisables. Ces molécules régissent avec la matière colloïdale dans l'eau par la neutralisation des charges ou par le pontage (enchaînement) des particules individuelles. Le but étant de former un précipité ou floc qui soit visible et insoluble.

Bien que les poly électrolytes soient des matériaux organiques synthétiques, il existe une variété infinie de produits d'origine naturelle comme (**Quinternet ,1985 ; Mokadem , 1998**) :

- ❖ La silice activée : c'est le premier floculant employé ; c'est encore actuellement celui qui peut donner les meilleurs résultats, principalement si on l'utilise conjointement avec du sulfate d'aluminium.

- ❖ Les autres floculant minéraux : on peut citer, certaines argiles, le carbonate de calcium précipité, le charbon actif en poudre, le sable fin...etc.

- ❖ Les floculant organiques : certains sont fabriqués à partir de produits naturels ce sont les alginates (extrait d'algues), les amidons (extrait de graines végétales), certains dérivés de la cellulose, certains gommes...etc. d'autre floculant sont entièrement synthétisés. On distingue d'une part, les polyarylamines à longue chaîne et à haute masse molaire, et d'autre part, les polyamines qui ont en général des chaînes plus courtes et de masse molaire plus basses. La séparation solide-liquide du floc formé et de l'eau peut se faire par filtration, par décantation ou flottation. Récemment, des polymères organiques développés à cet effet se sont avérés très efficaces en tant que coagulants des colorants même pour les colorants réactifs, avec une faible production de boues. Cependant, la majorité des polymères utilisés pour l'élimination des colorants sont cationiques (exemple : le col floc RD, son effet est de coaguler les composés aromatiques, il est spécifique pour les colorants réactifs) ; et peuvent être très toxiques pour la vie aquatique à de faibles concentrations (moins de 1mg.l<sup>-1</sup>).

### **2.5. Travaux d'élimination des colorants par coagulation- floculation**

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  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Fe(SO_4)_3$  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.

### 2.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous allons présenter d'une part des généralités sur le procédé de coagulation floculation et d'autre part le mécanisme de la coagulation, et les principaux coagulants utilisés dans ce procédé. Et enfin nous allons marquer que les travaux réalisés sur l'élimination des colorants par coagulation-floculation.

# **Partie expérimentale**

# **Chapitre 3**

## **Procédure expérimentale**



- **Balance** : Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque (figure 14).



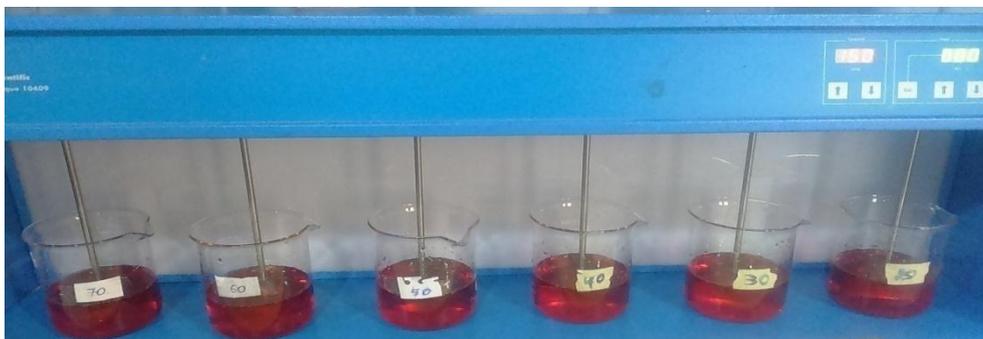
**Figure 14:** La Balance

- **Spectrophotomètre** : Mesure des absorbances en ultra-violet de marque Optizan (Figure 15)



**Figure 15 :** Spectrophotomètre

- **Floculateur** à 6 agitateurs (Floculateur Fisher 1198) (**figure 16**).



**Figure 16:** Floculateur de laboratoire utilisé pour les essais de coagulation-floculation

### 3.2.2. Réactifs

#### 3.2.2.1. Colorant Rouge Congo

##### 3.2.2.1.1. Description générale du Rouge Congo

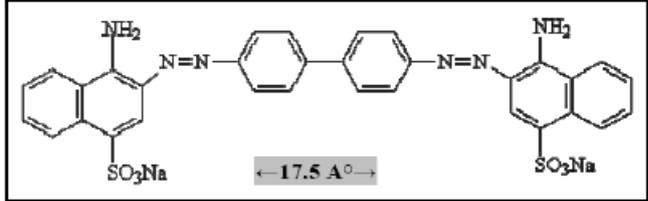
Le Rouge Congo est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le rouge Congo est à la fois un colorant organique et un indicateur de pH. Il n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Rouge\\_congo](https://fr.wikipedia.org/wiki/Rouge_congo)

##### 3.2.2.1.2. Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo

Le Rouge Congo (RC) est un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple

Les principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo sont présentées dans le tableau 2 (Venkat et al, 2013).

**Tableau 2:** Principales caractéristiques physico-chimiques du RC (Venkat et al, 2013)

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonic acid
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
Dimensions (A°)	17.5×5.0×2.8
$\lambda_{max}$	500 nm
Structure	

#### 3.2.2.2. Les coagulants

- Sulfate d'aluminium hydraté (appelé communément alun) de la formule chimique  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ ; et de masse molaire égale à 666,42 g/mol. Une solution mère de 20g /l a été également préparée.
- Chlorure ferrique : Une solution mère de 20 g/l à été préparé à partir de  $FeCl_3, 2H_2O$ ., Ce dernier est caractérisé par une masse molaire égale à 162.204 g/mol.

Ces solutions permettent un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

### 3.2.2.3. Les adjuvants de la coagulation

- Polymères de très haut poids moléculaire, qui donnent du corps et de la résistance aux flocons
- La chaux est un corps chimique minéral, l'oxyde de calcium de formule brute  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ; et de la masse molaire 74.093 g/mol .
- Charbon actif en poudre, aussi nommé charbon activé ou carbone activé ; est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure Mésoporeux, Granulométrie de 20 nm ; Surface spécifique : 658 m<sup>2</sup>/g.

## 3.3. Protocoles expérimentaux

### 3.3.1. Préparation des solutions

La solution mère du Rouge Congo est préparée à une concentration de 1000 mg/l dans l'eau distillée (une conductivité de 2 à 5  $\mu\text{s}/\text{cm}$  et un  $\text{pH} = 5.4$ ). A partir de laquelle nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations varie de 0,2 à 50 mg/l.

### 3.3.2. Préparation des solutions étalons

A partir de la solution mère du rouge Congo de concentration **1g/l**, nous avons préparé une série de solutions des concentrations suivantes : **0,2 mg/l, à 50mg/l**, un balayage avec la solution mère a été effectué, afin de déterminer la longueur d'onde maximal d'adsorption du colorant qui est  $\lambda_{\text{max}} = 500\text{nm}$ , les solutions étalons sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible (figure 14). Nous avons pu établir la droite d'étalonnage représentant la densité optique (A) en fonction de la concentration C, représenté par **la figure 18**. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai.

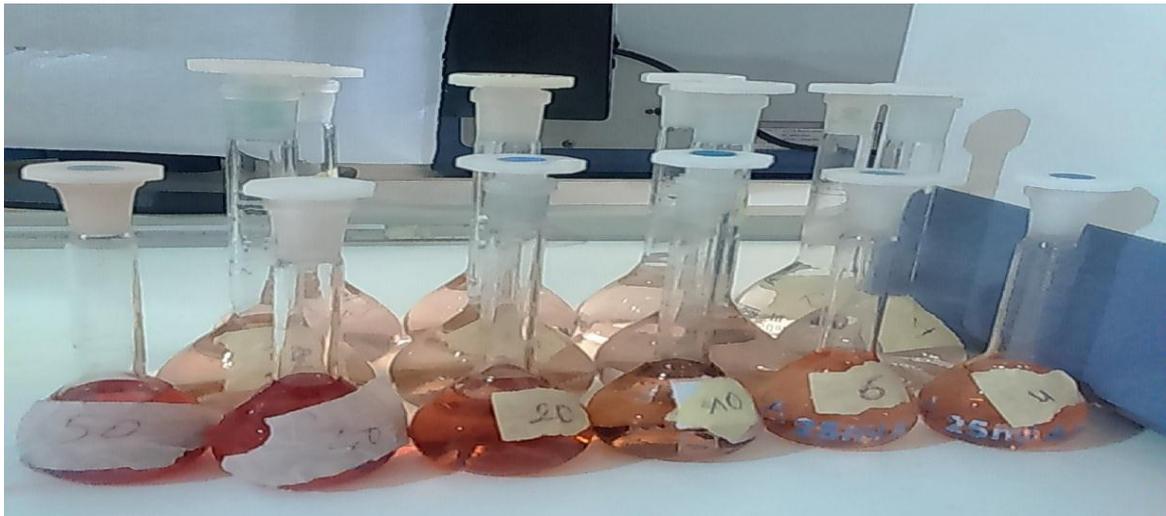


Figure 17 : Gamme d'étalonnage préparée du Rouge Congo

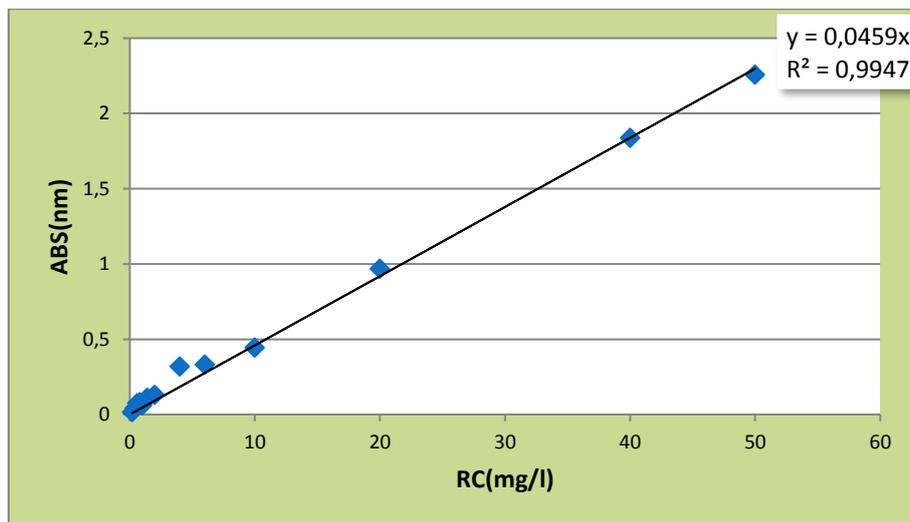


Figure 18 : Courbe d'étalonnage du Rouge Congo

### 3.3.3. Description des essais de coagulation-floculation

Les essais de jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198) (figure 15) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béciers remplis chacun de 500 ml d'eau.

Au cours de notre étude, les solutions enrichies en colorant (Rouge Congo) et coagulant sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 150 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 45 tr/min pour une durée de 17 minutes.

Après une décantation de 3 heures, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45  $\mu\text{m}$  (figure 19). Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre UV Visible (figure15) à  $\lambda=500\text{ nm}$ .

Ces conditions expérimentales peuvent se justifier par les résultats d'études antérieures se rapportant à la coagulation-floculation de divers composés organiques (Larakeb, 2015):



**Figure 19** : Pompe de filtration sous vide

Le rendement d'élimination de colorant Rouge Congo est déterminé par :

$$R\% = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) * 100$$

$C_0$  : Concentration initiale du Rouge Congo (mg/l).

$C_f$ : Concentration résiduelle du Rouge Congo (mg/l).

### 3.3.4. Paramètres testés

#### 3.3.4.1. Influence de la dose du coagulant

L'étude se déroule à température ambiante et au pH de l'eau distillé (**pH=5.4**). Le protocole est le suivant : On introduit dans les béchers **250 ml** d'eau distillée contenant **30 mg/l** du colorant Rouge Congo, des concentrations en sulfate d'aluminium ou bien en chlorure ferrique variable allant de **20 à 130 mg/l**. Le mélange hétérogène est soumis à une agitation rapide puis lente. Après décantation et filtration, la concentration résiduelle du colorant a été mesurée par spectrophotomètre UV-Visible (figure 14).

### 3.3.4.2. Influence de la teneur initiale en Rouge Congo

Le protocole expérimental de cet essai est le suivant :

On introduit dans les béchers **250 ml** de solution de Rouge Congo de concentration : **1 mg/l, 3 mg/l, 5 mg/l, 8 mg/l, 10 mg/l, 15 mg/l, 20 mg/l, 25 mg/l, 30 mg/l, 35 mg/l, 40 mg/l, 50 mg/l**, aux quelle nous ajoutons une même masse optimale du coagulant déterminer par l'essai de **jar-test**. Le mélange hétérogène est soumis à une agitation rapide puis lente. Après décantation et filtration, la concentration résiduelle du colorant a été mesurée par spectrophomètre UV-Visible.

### 3.3.4.3. Influence du pH

Avec la même méthodologie expérimentale que la teneur initiale et la variation des adjuvants, on a suivi les manipes de cet essai. Dans ce cas, nous avons gardé la masse du colorant ainsi que la masse du coagulant (dose optimale) et nous avons varié le pH du traitement à une gamme allant de **2 à 10**. Des solutions de HCl et de NaOH (0.1N) sont utilisées pour ajuster le pH.

### 3.3.4.4. Influence de la masse des adjuvants

On suit le même protocole décrit précédemment mais on fixant la masse du colorant et la dose du coagulant et en variant la masse des adjuvants comme suit :

Charbon actif en poudre: **0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5) g/l**

Polymère : **0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2 g/l**

Chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) : **0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2 g/l**.

## 3.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons essayé de présenter d'une part le matériel et les méthodes d'analyse qui ont été utilisés au cours de cette étude. D'autre part de donner un aperçu détaillé sur la description des essais de la coagulation-floculation réalisés dans le but d'éliminer le colorant Rouge Congo. Les résultats obtenus selon ces méthodes d'analyses seront illustrés, interprétés et discutés dans le prochain chapitre.

## **Chapitre 4**

# **Possibilité d'élimination du colorant Rouge Congo par coagulation-floculation**

#### 4.1. Introduction

L'objectif de cette phase de notre étude est de tester l'élimination du Rouge Congo par coagulation-floculation en solution synthétiques d'eau distillée. Par utilisation du sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique comme coagulants.

Dans ce chapitre différents paramètres réactionnels seront testés dans le but d'enregistrer le pouvoir d'élimination par coagulation-floculation le Rouge Congo à savoir ; l'effet de la variation de la dose du coagulant, l'effet de la variation de la teneur initiale en Rouge Congo et le pH du traitement. L'effet des adjuvants du coagulation (polymère, charbon actif en poudre « CAP », la chaux « Ca (OH)<sub>2</sub>») seront également expérimenter.

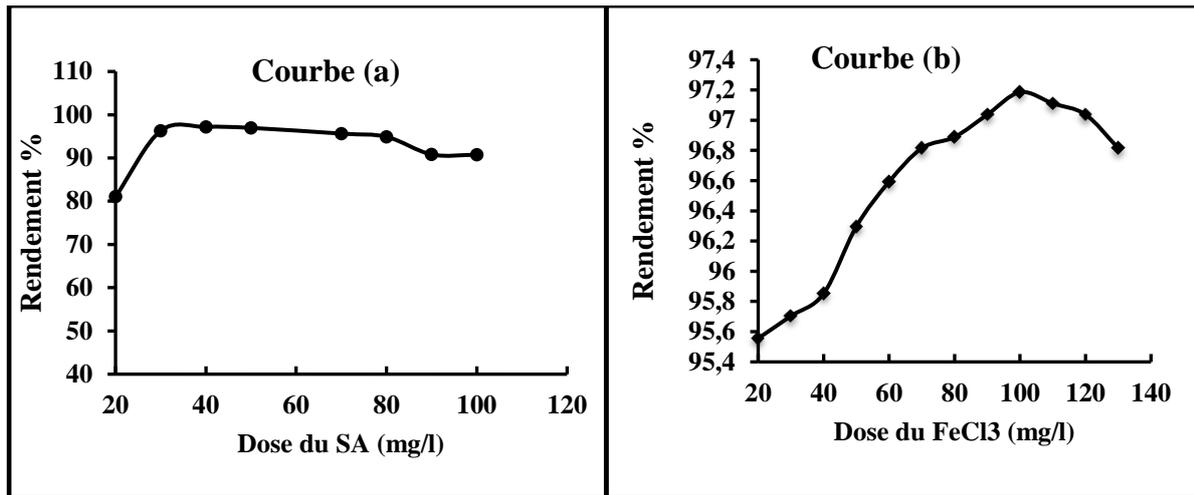
#### 4.2. Effet de la variation de la dose du coagulant

Sans ajustement du pH et à une température ambiante, nous avons fixé une concentration du Rouge Congo à 30mg/l, nous avons varié la dose de sulfate d'aluminium et du chlorure ferrique de 20 à 130 mg/l en eau distillé. Les solutions ont été traitées en utilisant un flocculateur du laboratoire. Les conditions opératoires que nous avons adoptées sont pour cet essai sont :

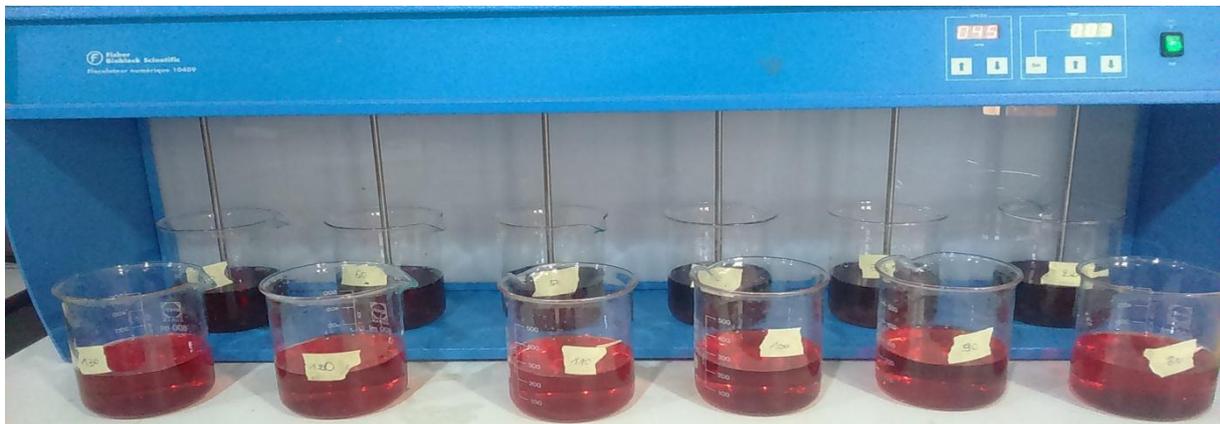
- 2 minutes d'agitation rapide avec une vitesse égale à 150 tours /min.
- L'agitation rapide est suivie par une agitation lente avec une vitesse égale à 45 tours / min pendant 17 min. Dans le but est de favoriser la mise en contact des particules contigües et éviter de briser les floccs formés. Après décantation, les échantillons prélevés sont soumis à une filtration par une pompe sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à 0,45 µm de porosité et par la suite ils sont analysés par spectrophotométrie.

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 20 et la figure 21 présente une photo de la manipulation.

Selon les résultats présentés dans (figure 20), on remarque que la dose optimale du coagulant de sulfate d'aluminium est de 40 mg/l corresponde à un rendement maximal de 97.24% (**courbe a**), tandis que, le chlorure ferrique est de 100 mg/l et qui corresponde à un rendement maximal de 97.19% (**courbe b**).Au-delà de ces doses une diminution plus au moins remarquable est apparue .Mais cette diminution reste toujours supérieure à 50% aussi bien pour le sulfate d'aluminium que celui du chlorure ferrique.



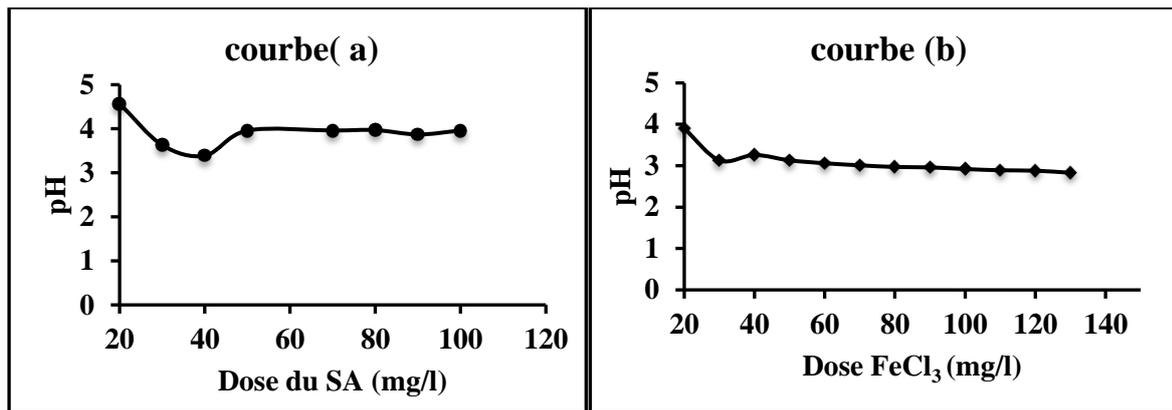
**Figure 20 :** Evolution du rendement d'élimination du Rouge Congo en fonction de la dose du sulfate d'aluminium(a) et du chlorure ferrique(b)



**Figure 21 :** Photo montre l'effet de la variation de la dose du coagulant (SA)

Il est intéressant de dire que la diminution pourra être expliquée par la réstabilisation des particules colloïdales, provoquée par le surdosage du coagulant, ce dernier se trouvant en excès, joue un rôle inverse, en neutralisant toutes les particules, ces dernières se retrouvent chargées positivement et des forces de répulsion sont une autre fois exercées entre elles. On aura donc une eau très chargée en coagulant avec une mauvaise clarification (Zongo, 2009 ; Oubagha 2011; Oliver, 2010).

A travers cette analyse relative à chaque coagulant, on a déduit que le pH se stabilise à une valeur de l'ordre de 3 pour le chlorure ferrique et de l'ordre de 4 pour le sulfate d'aluminium (figure 22, courbes a et b).

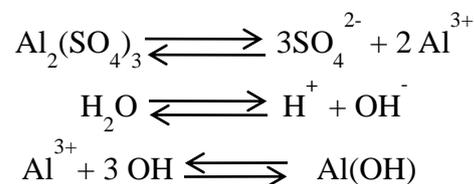


**Figure22** : Evolution du pH final en fonction de la concentration du RC du le coagulant sulfate de SA et  $\text{FeCl}_3$

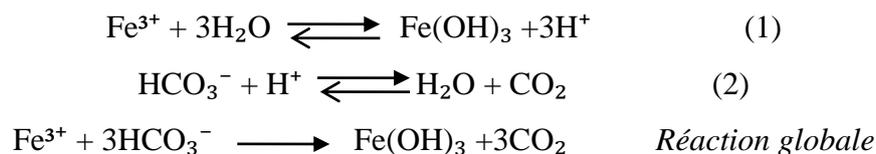
De ce fait la diminution du pH lorsque la dose de sulfate d'aluminium et du chlorure ferrique augmente à cause de la réaction d'hydrolyse du coagulant qui libère des ions  $\text{H}^+$  dans l'eau selon les réactions suivantes :

#### *Réaction d'hydrolyse du sulfate d'aluminium*

Chaque  $\text{Al}^{3+}$  réagit avec  $3 \text{OH}^-$  provenant de l'eau elle-même selon les réactions.



La réaction de dissolution lors de l'ajout de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'eau est la formation du précipité d'hydroxyde de fer ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) par hydrolyse (réaction 1). L'acidité libérée réagit ensuite avec des espèces généralement en solution comme les ions bicarbonates (réaction 2) :



### 4.3. Effet de la teneur initiale de Rouge Congo

Pour étudier l'effet de la teneur initial du Rouge Congo, nous avons fixé la dose du coagulant (SA) à 40 mg/l et la dose du coagulant (CF) à 100 mg/l, ces doses correspondent aux doses optimales et nous avons varié la concentration de RC de 1 à 50 mg/l.

Selon les résultats présentés sur la figure 24 (courbes a et b) et la figure 25 on observe qu'il y'a une augmentation dans les rendements d'élimination du colorant Rouge Congo avec l'augmentation de la teneur initiale du colorant jusqu'à un optimum correspond à 30 mg/l en RC et de taux d'élimination de 97.24% et de 97.17 % respectivement pour le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique. Au-delà de cette dose, une légère diminution plus au moins stable avec le sulfate d'aluminium est apparue. Tandis que, pour le chlorure ferrique, il y'a toujours une légère augmentation qui est aussi plus au moins stable. Ce qui prouve, que dans cette gamme (30 à 60 mg/l) ce n'est pas le même phénomène qui s'exerce entre le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique.

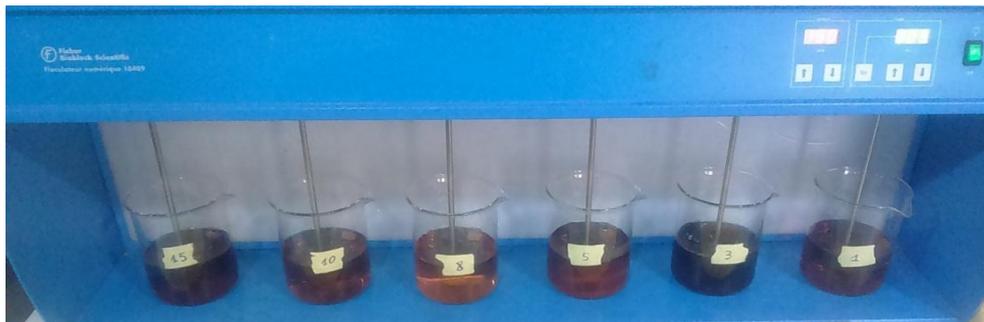


Figure 23 : photo montre l'effet de la teneur initiale de Rouge Congo (le coagulant chlorure ferrique).

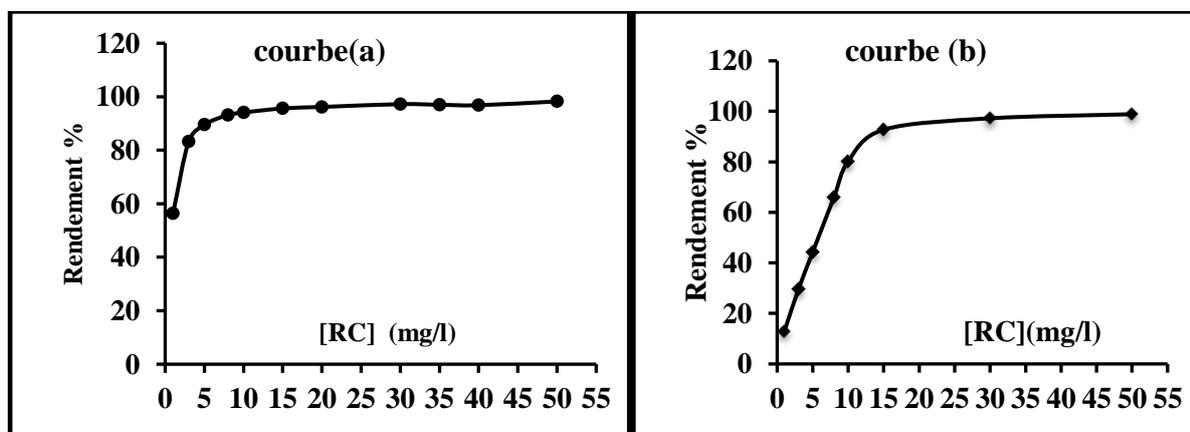


Figure 24 : Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation du teneur initiale du RC.

Par ailleurs, les rendements d'éliminations les plus importants du colorant Rouge Congo peuvent être attribuables à ce qu'une grande partie est sous forme colloïdales ce qui facilite leur élimination par formation, grossissement et sédimentation des floes.

De même, la structure chimique du Rouge Congo et notamment les groupements fonctionnels chromophores (confèrent la couleur) et auxochromes (fixation de la couleur) pourraient conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances.

Dans le même contexte, le suivi du pH, (figure 25) montre :

Pour le sulfate d'aluminium, il y'a une diminution dans les pH jusqu'à une teneur en Rouge Congo de 20 mg/l. Puis une légère augmentation est apparue.

Pour le chlorure ferrique, on a enregistré une augmentation avec l'augmentation de la teneur en Rouge Congo. Une légère stabilité quasi égale à 3 commence à apparue à partir de 15 mg/l en Rouge Congo.

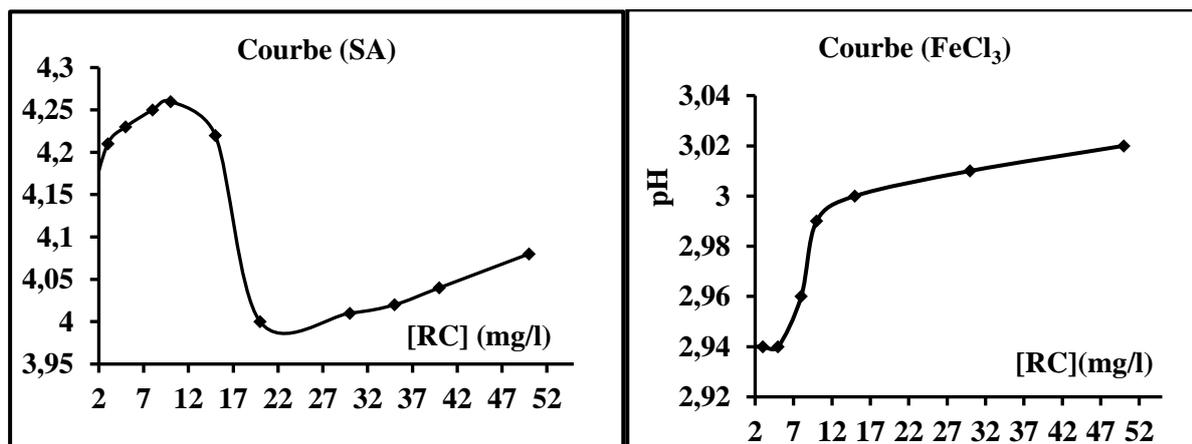


Figure 25 : Evolution du pH en fonction de la variation de la teneur initiale du RC.

#### 4.4. Effet de la variation du pH

Au cours de cette étape, nous avons tenté d'examiner la coagulation-floculation du colorant Rouge Congo sous les conditions de la variation du pH du milieu du traitement. L'ajustement du pH est effectué successivement à 2, 4, 5.4, 6, 8, 10 à l'aide de l'acide chlorhydrique (HCl) et la soude (NaOH). Pour réaliser cette étape, nous avons considéré une concentration de 30

mg/l du Rouge Congo et une dose de sulfate d'aluminium et de chlorure ferrique correspondant à l'optimum de l'élimination de ce colorant.

Il est important de signaler d'une part, que l'ajustement du pH est pratiqué avant l'ajout du colorant et du coagulant. Mais, il est maintenu constant durant tout l'essai, par utilisation des solutions de NaOH et HCl (0.1N).

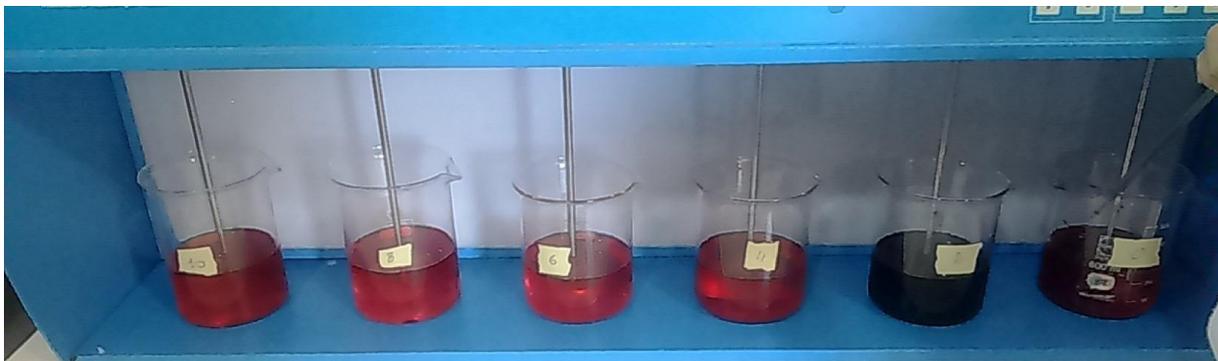
D'autre part, après ajout du coagulant nous sommes surpris par un changement de couleur des solutions synthétiques (eau distillée et Rouge Congo) dans les différents béchers selon le pH et le coagulant.

❖ *Pour le coagulant sulfate d'aluminium*

- Changement de couleur dans les béchers de pH = 5.4, 6 et 8 du rouge ou rouge brik.
- Changement de couleur dans les béchers de pH=2 et 10 du rouge au bleu foncé.

Cette observation pourra être confirmée par certains chercheurs (*Annadurai et al, 2002 ; Merzoug, 2014*) qui suggèrent que le RC colorant diazo (pH libre = 7) change du rouge au bleu foncé, de même qu'à pH supérieur à 10 ; donc, le RC rouge d'origine, change de coloration.

Figure 26 présente une photo de ce changement de couleur.



**Figure 26 :** Photo montre l'effet de la variation du pH (le coagulant SA).

❖ *Pour le coagulant chlorure ferrique*

Changement de couleur dans tous les béchers du rouge ou rouge foncé, à l'exception le bécher de pH égal à 2 ou nous avons observé un changement de couleur du rouge ou noir. De même cette observation pourrait être confirmée par le fait que l'inconvénient principal d'un surdosage de coagulant à base des ions ferreux est la couleur résiduelle assez élevée causée

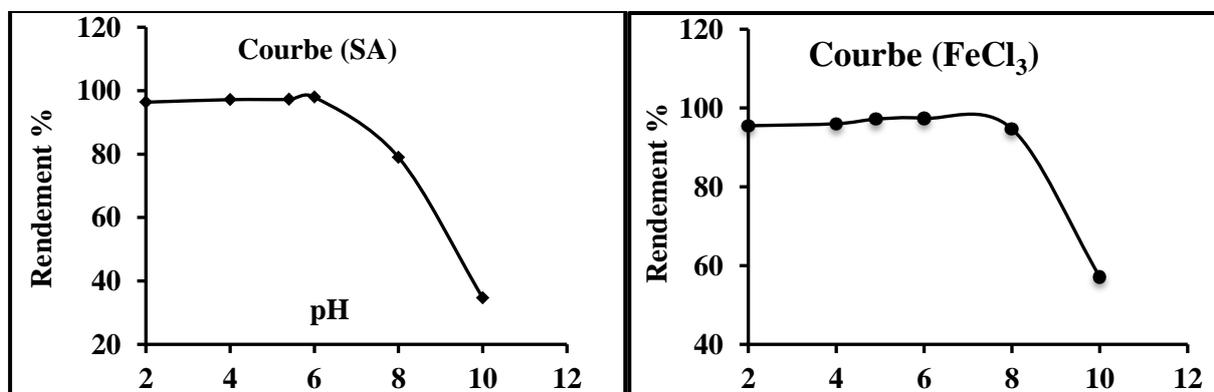
par la présence du fer dans l'eau qui lui confère un aspect rouge fort (Dupaigne, 1974 ; Capon, 1999). Figure 27 présente une photo de ce changement de couleur.



**Figure 27 :** Photo présente l'effet de la variation du pH (le coagulant  $\text{FeCl}_3$ ).

Par ailleurs, après essai de Jar-Test et décantation, les échantillons prélevés sont soumis à une filtration par une pompe sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à  $0,45 \mu\text{m}$  de porosité et par la suite ils sont analysés par spectrophotométrie. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes de figure 28.

Au regard de nos résultats (figure 28) des bons rendements d'élimination du Rouge Congo dans la gamme de pH entre 4 et 6 aussi bien pour le coagulant sulfate d'aluminium que celui du chlorure ferrique. Puis une diminution est apparue.



**Figure 28 :** Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation du pH.

Il est intéressant de confirmer nos résultats par les travaux de (Zongo, 2009 ; Oubagha 2011) qui bien suggère que les substances colloïdales colorées chargées négativement, c'est aux valeurs du pH allant de 4.4 à 6 qu'elles coagulent le mieux, en raison de la différence de charge entre les colorants (négatives) et les hydroxydes métalliques (positives). Des composés plus complexes peuvent se former entre les colorants et le métal aux valeurs élevées du pH. Sachant que, dans la réaction de coagulation-floculation, le pH optimal se situe souvent dans la plage où la solubilité du coagulant est minimale afin d'obtenir une meilleure précipitation.

#### 4.5. Effet des adjuvants sur l'élimination du Rouge Congo par coagulation-floculation

Dans le souci d'améliorer le rendement d'élimination du Rouge Congo par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et chlorure ferrique, nous avons testé trois types de produits utilisés comme adjuvant dans le domaine de traitement des eaux. Il s'agit également du charbon actif en poudre, un polymère employé au niveau de la station de Timgad et de la chaux.

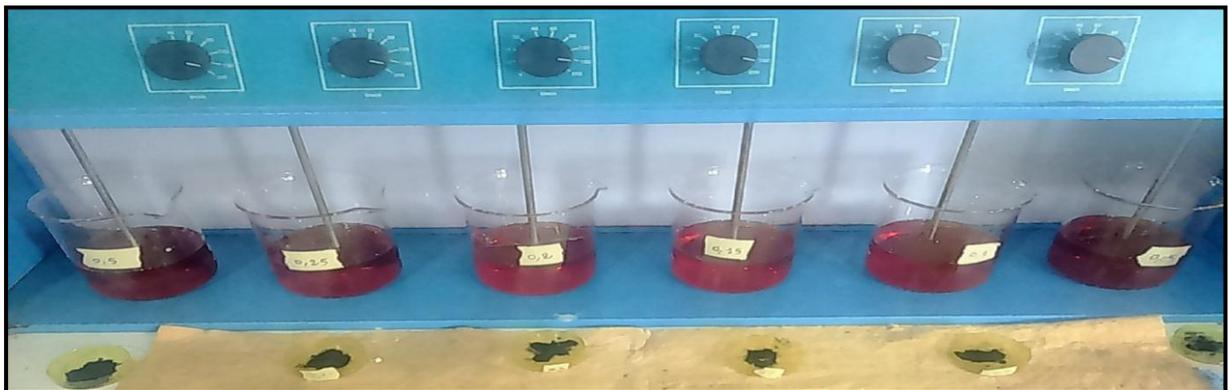
Pour aboutir à notre objectif, nos essais ont été effectués selon le protocole du Jar-test à en solution synthétique d'eau distillée contenant 30 mg/l du Rouge Congo. De ce fait, nous avons coagulé à la dose optimale de coagulant déterminée au préalable, soit 40 mg/l pour le sulfate d'aluminium et 100 mg/l pour le chlorure ferrique dans des béciers de 0,5 litre contenant des doses croissantes des adjuvants de (0 à 0,5 g) pour le charbon actif en poudre, de (0 à 0,20 g) pour le polymère et de (0 à 2 g) pour la chaux. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des figures (31, 33 et 36), et sur les figures (29, 30, 32, 34 et 35) présentent des photos des essais.

À travers, l'ensemble de nos résultats (figures 31, 33 et 36), nous avons pu enregistrer que le même phénomène est apparu entre le charbon actif en poudre et celui du polymère, c'est-à-dire qu'il y'a une augmentation dans le taux d'élimination pour les faibles concentrations des adjuvants (CAP et Polymères). Puis une diminution dans les rendements avec l'augmentation de la masse du charbon actif en poudre et du polymère. Tandis que, pour la chaux le phénomène est apparu antagoniste ; nous avons marqué pour la coagulation-floculation avec le chlorure ferrique une augmentation dans les rendements, puis une diminution remarquable est apparue (même phénomène que celui du polymère et le CAP). Par contre avec l'utilisation du sulfate d'aluminium, il y'a une diminution jusqu'à une masse de la chaux de 0,6 g/l puis une augmentation plus au moins remarquable est apparue.

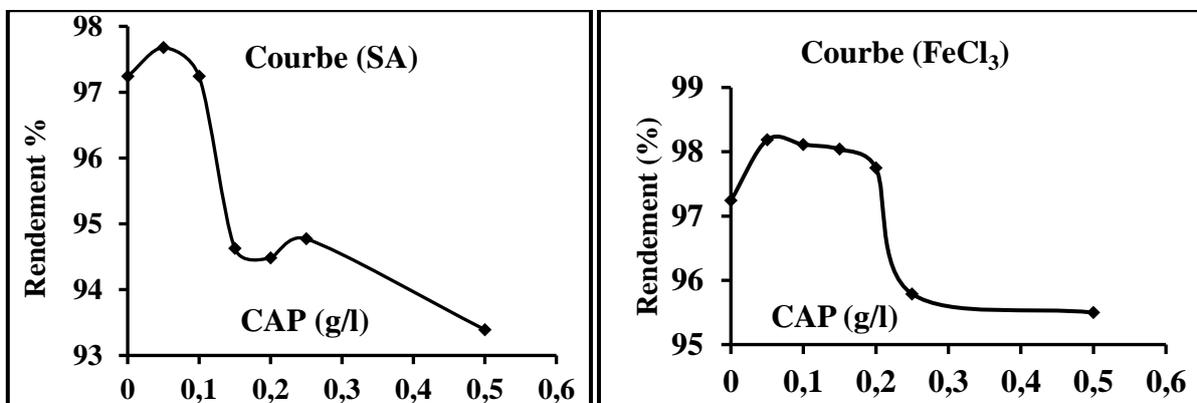
Par suite d'une bonne élimination du Rouge Congo par le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique, la contribution des adjuvants n'est pas assez significative, bien que la diminution dans les rendements reste toujours supérieure à 50% aussi bien pour le charbon actif en poudre que pour le polymère et la chaux.



**Figure 29 :** Photo présente l'effet de la variation de l'adjuvant le charbon actif en poudre (CAP) le coagulant (Sulfate d'aluminium)



**Figure 30 :** Photo présente l'effet de la variation de l'adjuvant le charbon actif en poudre (CAP) le coagulant (chlorure ferrique).



**Figure 31 :** Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation de la dose de la CAP.



Figure 32: Photo présente l'effet de la variation du l'adjuvant polymère (le coagulant SA).

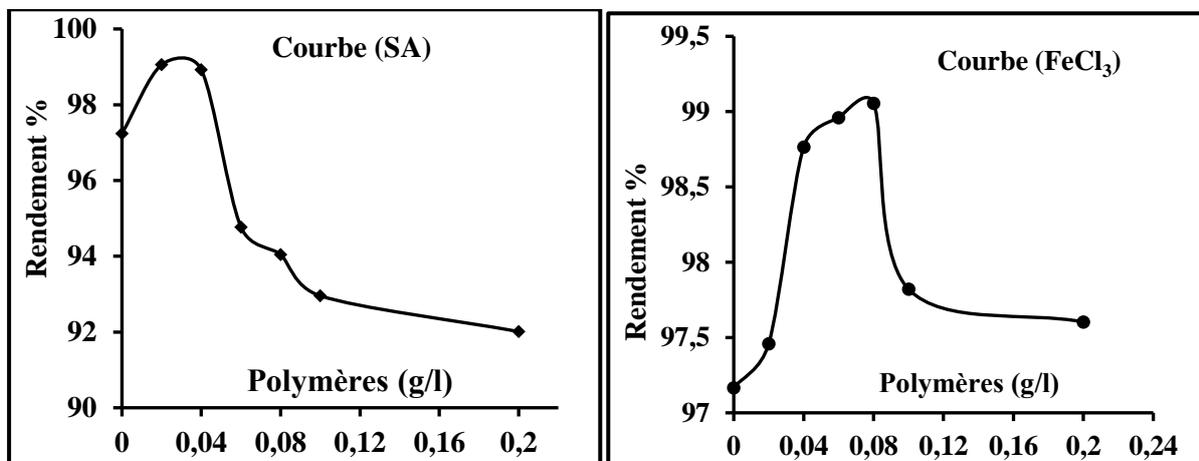


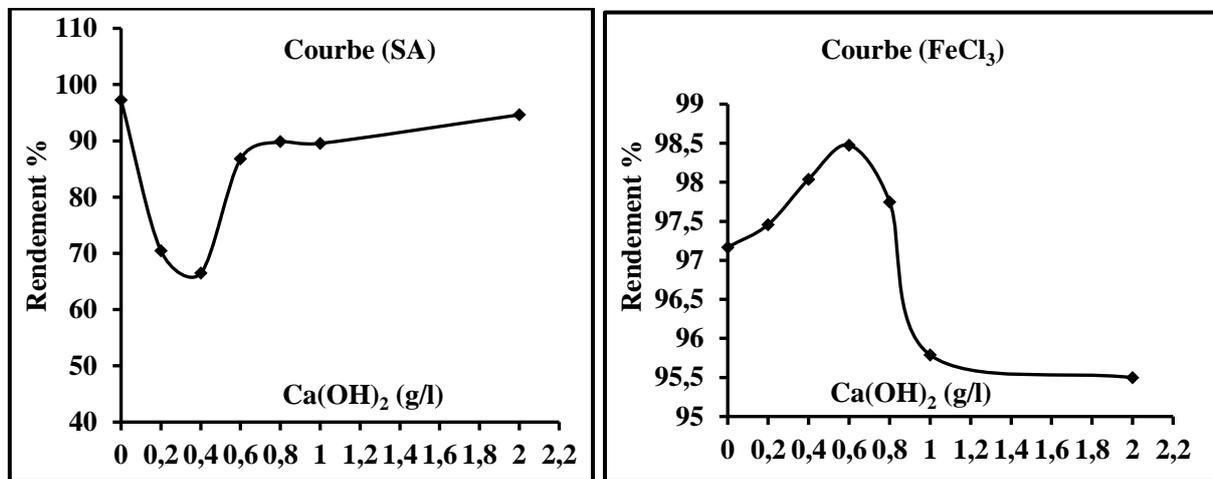
Figure 33: Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation de la dose de polymère.



Figure 34 : Photo représente l'effet de la variation du l'adjuvant la chaux (le coagulant SA)



**Figure 35 :** Photo représente l'effet de la variation du l'adjuvant la chaux (le coagulant  $\text{FeCl}_3$ ).



**Figure 36 :** Evolution de l'efficacité d'élimination du RC en fonction de la variation de la dose de la chaux.

Nous observant aussi (tableaux 3 à 5) que, le pH subit une augmentation plus au moins importante en particulier avec la chaux en présence des deux coagulants. Les mêmes observations ont été signées pour le charbon actif en poudre avec le chlorure ferrique. Par contre en présence du polymère les valeurs des pH sont presque stables. Cette observation est apparue même avec le charbon actif par utilisation du sulfate d'aluminium comme coagulant. Cependant, l'ensemble de nos observations sont probablement dus à la nature des fonctions chimiques qui existent dans la structure de la matière organique colorante dissoute, coagulant et l'adjuvant.

**Tableau 3** : Evolution du pH en fonction de la variation de la dose du CAP.

CAP(g)	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.5
pHf(SA)	3.48	4.33	4.30	4.35	4.41	4.41	4.54
pHf(FeCl <sub>3</sub> )	2.91	2.66	6.43	6.47	6.48	10.91	12.39

**Tableau 4** : Evolution du pH en fonction de la variation de la chaux

Chaux (g/l)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	2
PHf(SA)	3.48	10.98	11.47	11.59	11.80	11.91	12.19
PHf(FeCl <sub>3</sub> )	2.91	2.66	6.43	6.47	6.48	10.91	12.39

**Tableau 5** : Evolution du pH en fonction de la variation de la dose polymère

Polymère (g /l)	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.2
PHf(SA)	3.48	3.86	3.92	4.02	4.01	4.05	4.06
PHf(FeCl <sub>3</sub> )	2.91	3.02	3.02	3.04	3.04	3.02	3.03

#### 4.6. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier l'effet des deux coagulant le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique dans l'élimination d'un colorant azoïque connu sous la dénomination du Rouge Congo. L'ensemble des résultats que nous avons obtenus ont bien montré que :

- Pour 30 mg/l de la concentration en Rouge Congo, une dose de 40 mg/l de sulfate d'aluminium et 100 mg/l de chlorure ferrique sont capables à éliminer une fraction très importante de ce colorant. Cette élimination est accompagnée par une diminution dans les pH du milieu
- La variation de la teneur initiale en Rouge Congo a marqué qu'il y'a une augmentation dans les rendements d'élimination du colorant jusqu'à un optimum, puis une légère diminution et/ou une stabilité est apparue.
- Le pH optimal du traitement est situé entre 4 et 6 aussi bien pour le coagulant sulfate d'aluminium que celui du chlorure ferrique.

- La contribution des adjuvants à savoir le charbon actif en poudre, les polymères et la chaux est presque négligeable devant les rendements que nous avons obtenus sans présence des adjuvants.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

Le traitement des eaux polluées par les colorants est devenu une priorité dans notre monde moderne. La mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants, qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux, font donc l'objet d'un nombre considérable de travaux. De ce fait, la coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique de l'eau qui consiste à ajouter des réactifs chimiques tels que le sulfate d'aluminium, chlorures ferriques, ... à l'eau brute pour éliminer les colloïdes et les polluants présents dans cette dernière.

Dans ce contexte, l'objectif principal de notre travail est d'étudier la possibilité d'éliminer un colorant azoïque utilisé très souvent dans l'industrie textile et se trouve en quantité assez importante dans les eaux rejetées ; il s'agit également d'un colorant connu sous la nomination du Rouge Congo.

Pour aboutir à notre objectif, notre travail est réparti en deux parties : une partie bibliographique et une autre expérimentale.

Dans la partie expérimentale, nous avons essayé d'optimiser certaines conditions d'essais de coagulation-floculation vu son intérêt au cours du traitement de l'état brute des eaux jusqu'au produit fini. Les résultats obtenus montrent :

- Très bonne élimination par coagulation – floculation d'une concentration de 30 mg/l de Rouge Congo aussi bien par le sulfate d'aluminium (97.24%) que par le chlorure ferrique (97.19%). Ces deux coagulant permettent une bonne et intensive séparation solide-liquide et améliorent la qualité du traitement.
- L'efficacité de la coagulation dépend aussi de la teneur initiale du colorant et essentiellement du pH du traitement. Les valeurs qui donnent le meilleur rendement se situent dans la gamme de la teneur initiale entre 1 et 30 mg/l du Rouge Congo et pour des pH acides allant de 2 à 6.

## Conclusion générale

---

- La combinaison du sulfate d'aluminium, du chlorure ferrique avec les adjuvants à savoir le charbon actif en poudre, les polymères et la chaux, n'est pas assez importante, la variation du taux d'élimination et en particulier dans les faibles concentrations en adjuvants n'excède pas les 10% par rapport aux rendements obtenus sans adjuvants.

Cependant, il est important de signaler que le procédé de la coagulation -floculation est apparue comme un procédé très efficace à la dépollution des eaux contenant des colorants azoïques tel que le Rouge Congo.

# **Références bibliographiques**

- **ABDELWAHAB. N.A, HELALY. F.M, (2017)**, «Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO<sub>2</sub> coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p162-171.
- **ABOUZAID. A, (2001)**. Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.
- **ACHAKL.M, OUAZZANL.N, YAACOUBLA, LAILA MANDI.L, (2007)**, « Caractérisation Des Margines Issues D'une Huilerie Moderne Et Essais De Leur Traitement Par Coagulation-Floculation Par La Chaux Et Le Sulfate D'aluminium ». Article Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRSETE) .Adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de magister, Université
- **AHMED. A.A ET HAMEED. B.H, (2010)**, Fixed bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.*, 175,298-303.
- **AOUABED.A, (1991)**, « Réduction de la turbidité d'une eau du barrage de keddara » mémoire de magister, U.S.T.H.B.
- **ARZOUR.A, BELBACHA.K, (2015)**, « le risque toxicologique des colorants alimentaires ». Université des Frères Mentouri Constantine.
- **BAGHRICHE. O, (2005)**, « Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse ». Université mentouri Constantine.
- **BEAUDRY.J.P,** ' Traitement de eaux ' .Edition de Griffon d'argile ,1984.
- **BEN MANSOUR.H, BOUGHZALA.O, DRIDI .D, BARILLIER .D, CHEKIR-GHEDIRA. L ET MOSRATI .R, (2011)**, Article in *Revue Des Sciences De L'Eau*. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ».
- **BENAISSA. A, (2011)**, « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif ». Université Mentouri Constantine.
- **BENAMRAOUI. F, (2014)**, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture ». Université Ferhat Abbas Sétif.
- **BHAT. R.V, MATHUR. P, (1998)**, «Changing scenario of food colors in India» , *Cur. Sic. Vol 74*, 198-202.

- **BLIEFERT. C, PERRAUD. R, (2004)**, Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, p10
- **BOUYAKOUB. A.Z, KACHA. S, OUHIB. R, BELLEBIA, SET LARTIGES. B, (2010)**, Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électroflottation. Revue des Sciences de l'Eau 23(1) 89-103.
- **BROSSARD. I, (1997)**, Technologie des Textiles, Edition Dunod, Paris.
- **CAPON. M, COURILLEU.V , et C. VALTTE, (1999)**, Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN.
- **CAPON. M., COURILLEU, VALETTE C.V, (1999)**, «Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, Chemical Engineering».
- **COMBES R.D, ET HAVELAND-SMITH. R.B, (1982)**, A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene
- **COOK S.M.F, LINDEN D.R, (1997)**, « Use of rhodamine WT to facilitate dilution and analysis of atrazine samples in short-term transport studies », J. Environ. Qual, Vol 26, 1438-41.
- **DEGRIMENT, (1978)**, mémento technique de l'eau ,huitième édition.
- **DESJARDINS. R, (1997)**, « Le traitement des eaux, Édition de l'École Polytechnique de Montréal », 317 pages.
- **DESOILLE. H, SCHERRER. J, TRUHAUTER. R, (1987)**.Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, p838-845.
- **DUPAIGNE. P, (1974)** , Les colorants rouges d'origine naturelle. Fruits vol . 29, N° 12, p 797-814.
- **EDZWALD J.K, (1993)**, « Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants». Wat. Sci. Technol.
- **EL KRATI. M, (2000)**, Thèse de doctorat d'Etat (Chimie), Fac. Sci. El Jadida, Univ. Chouaïb Doukkali.
- **EZZIANE .S, (2007)**, « Traitement des eaux de rejets de l'unité ceramit ''Tenes'' ». Université Hassiba Ben Bouali de Chlef.
- **GEORGIUO. D, AIVAZIDIS. A, HATIRAS. J AND GIMOHOPOULOS. K, (2003)**, « Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate», Water Research 37 ,p2248-2250 .

- **GIRARD. P, (1981)**, Les allergies aux colorants. *SchweizRundschau Med., Praxis*, 70, 1891-1892.
- **GOLOB. V, VINDER. A, SIMONIC. M**, Efficacy of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents, *Dyes and Pigments* 67 (2005) 93-97
- **GOTTLIEB. C, SHAW. A, SMITH. A, WHEATLEY. S, FORSYTHE, (2003)**, «The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation», *Journal of Biotechnology*, 101, p49-56.
- **GUIZA. S ET BAGANE. M, (2013)**, Etude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau*, 26(1) 39-51.
- **GUPTA G.S, SHUKLA S.P, PRASAD. G, SINGH V.N, (1992)**, « China clay as an adsorbent for dye house wastewaters », *Environ . Technol*, Vol 13, 925-36 .
- **HADIBARATA.T, YUSOFF.A.R.M, KRISTANTI.R.A, (2012)**, « Decolorization and Metabolism of Anthraquinone-Type Dye by Laccase of White-Rot Fungi *Polyporus sp. S133*», *Water Air and Soil Pollution*, 223 ,p 933–941.
- **HAN. R, DING. D, XU. Y, ZOU. W, WANG. Y, LI. Y, ZOU. L, (2008)**. Use of rice husk for adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresour. Technol*, Vol 99, p2938–2946
- **HARRELKAS.F, (1978)**, « Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile ». *Dégriment, mémento technique de l'eau* ,huitième édition.
- **IVANOV, K. L., GLEBOV, E. M., PHYUSNIN, V. F ., IVANOV, YU. V., GRIVIN, V. P., AND BAZLIN, N.M.J.(1999)**,*Photochem.Photobiol A: Chemistry*,133, 1-2, 99-104,
- **JARMANY. A, KHERIBECH. A, MOUNTADAR. M, (2002)**, La décoloration des rejets liquides de textile par électrocoagulation. *J Phys. Chem. News* 6. 101-109
- **JARMANY. A, KHERIBECH. A, MOUNTADAR. M , ( 2002)** , « la decoloration des rejets liquides de textile par electrocoagulation » .Article en Unité de Chimie Analytique et Génie de l'Environnement, Faculté des Sciences, B.P. 20, 24000 El Jadida, Morocco.
- **JUNG .R, STEINLE.D, ANLIKER .R, (1992)**, «A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids», *Food Chemistry and Toxicology*, 30, p 635-660.

- **KACHA. S, OUALI. M. S, ELMALEH. S, (1997)**, « Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium ». Revue des sciences de l'eau, 10, (2), 233–248.
- **KANG. S-F, LIAO. C-H, CHEN. M-C, (2002)**, «Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process», Chemosphere 46, p 923-928.
- **KAOULA.B ET MARSALI. S, (1989)**, ' Détermination des conditions optimales de traitement d'une eau de surface ' .projet de fin d'étude .Université des sciences et la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) ,1989
- **KEBICHE. O, (1996)**, « Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.Djasser » . Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine.
- **KHAMLA .N, (2015)**, «couplage coagulation-floculation suivi par l'adsorption sur charbon actif pour élimination du Zinc (II) chargée dans l'eau saumâtre ». Université Mohamed Khider – Biskra.
- **KIERNAN. J.A, (2001)**, « Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes, review, Biotechnic and Histochemistry », 76(5, 6), p 261-277.
- **KIM. T.H, LEE. Y, YANG. J, LEE. B, PARK. C ET KIM. S, (2004)**, «Decolorization of dye solutions by membrane bioreactor (MBR) using white-rot fungi». Desalination 168). P287-293.
- **KRIFA. F, AISSA. A, JERRY. M ET KALLEL. M, (1990)**, Les colorants utilisés en Tunisie et leurs consommateurs : étude clinique. Rev. Fr. Allergol. Immunol. Clin., 30, 7-15.
- **LARKEB.M, (2015)**, « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation » Thèse doctorat. université Mohamed Khider-Biskra.
- **LE COZ. C.J, (2005)**, «Dyes in Encyclopedia of toxicology», 2ème edition, Elsevier, California, p104–114.
- **LEMONNIER .M, VIGUIER .M, (2002)**, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7e, p 104-105.
- **LEVISALLES. J, CASTRO. B, CAUBERE. P, JOSEFOWICZ. M, (1974)**, «Chimie organique, 3 composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, p 232-235.
- **MAJAULT .J, (1961)**, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, p 161.

- **MAJAULT. J, (1961)**, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- **MATIJEVIC.E, (1973)**, ‘Colloid stability and complex chemistry ‘,J.C, and Interf Sci,43,217-161.
- **MCKAY. G, RAMPRASAD. G, MOWLI. P, (1987)**, « Desorption and regeneration of dye colors from low cost materials. Water Research » .
- **MEINK. F, STOOF. H, KOHSCHUTER. H, (1977)**, « Les eaux résiduaires industrielles ». Masson 2ème édition.
- **MERZOUG. N, (2014)**, « application de tiges de dattes dans l’adsorption de polluants organiques ». Université Md-Cherif Messaidia souk –Ahras .
- **MILANO. J, C, (1995)**. Environ. Technol, Vol 16, p329-341. Jean Lederer ,1986
- **MOKADAM. M, (1998)**, ‘ Technologie de traitement des eaux de surface ‘ ;mémoire d’ingénieur ;C.U.CHLEF, Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.
- **MUGDHA. M, USHA, (2012)**, « Enzymatic treatment of wastewater containing dyestuffs using different delivery systems, scientific review and chemical Communications».
- **NEEDLES. H.L, (1986)**, «Textile fibers dyes finish and process Noyes »; Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA.
- **NIKFAR. S, JABERIDOOST. M, (2014)**, «Dyes and Colorants A2 - Wexler, Philip. In Encyclopedia of Toxicology (Third Edition) », Academic Press: Oxford; pp 252-261.
- **OLIVER. J, HAO HYUNOOK. K ET PEN-CHI .CHIANG, (2000)**. Decolorization of Wastewater, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 30:4, 449-505,
- **OUARI. W, (2017)**, « Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d’argile commerciale K10 modifiée ».
- **OUBAGHA. N, (2011)**, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles.
- **QUINTERNET. D, (1985)**, ‘Contribution à la caractérisation des floes (application à la floculation de suspension argileuse), Thèse de Doctorat, l’Institut National Polytechnique de Toulouse, **RAIS, A., RAJEEV, K. (2010)**. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon , Applied Surface Science, Vol 257, p1628–1633.

- **RANGABHASHIYAM. S, ANU. N, SELVARAJ. N, (2013)**, « Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents ». Journal of Environmental
- **RODIER. J, (1986)**, « l'analyse de l'eau , eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer » 7<sup>ème</sup> édition :Dunod.
- **SANDHYA. S, (2010)**, « Biodegradation of Azo Dyes under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase, Biodegradation of Azo Dyes», The Handbook of Environmental Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 9, p39-57.
- **SANGHI. R, BHATTACHARYA. B, DIXIT. A, AND SINGH. V, (2006)** Ipomoea dasysperma seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions, Journal of Environmental management 81(1) 36-41
- **SELCUK. H, (2005)**, « Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes», Dyes and pigments 64 ,p 217-222 .
- **SHORE. J, (1990)**, «Historical Development and classification of colorants and Dye structure and application properties in Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties», Vol 1: Colorants, Chapitres 1 et 3, J. Shore Edition, Society of Dyers and Colourists : Bradford.
- **SLAMPOVA. A, SMELA. D, VONDRACKOVA. A, JANCAROVA. I AND KUBAN. V, (2001)**, Determination of synthetic colorants in foodstuffs, Chem. Listy., Vol 95, 163-8.
- **SOKOLOWSKA-GAJDA. J, FREEMAN. H.S, REIFE. A, (1996)**, « Synthetic dyes based on environmental considerations». 2. Iron complexed formazan dyes, Dyes Pigm., Vol 30, 1-20.
- **SUTARIK. PH, HENDOU,M. (1997)**, TSM Etude, N° 3.techniques sciences méthodes
- **TAN. B.H, TENG. T.T AND MOHD OMAR, A. K. (2000)**, « Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride», Water Research 34, p597-601 .
- **THARAJAH. S ET O'MELLA. C.R, (1990)**, 'coagulation processes destabilization ,Mixing and Flocculation ' ,1990
- **TRICHET. F, (1985)**, 'Cinétique de floculation, mesure et application au traitement des eaux Thèse de doctorat des sciences pharmaceutiques, Faculté de Montpellier, France,1985.

- **TSUDA. S, MATSUSAK. N, MADARAME. H, UENO. S, SUSU. N, ISHIDA. K, KAWAMURA. N, SEKIHASHI ET SASAKI. Y.F, (2000)**, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. *Mutation Res.*, 465, 11-26.
- **TULAY. A, OZBELGE ONDER.H, OZBELGE ET SONGUL. Z, BASKAYA, (2002)** « Removal of phenol compounds from rubber-textile wastewater by physico-chemical methods», *Chemical Engineering and processing*, 41, p719-730.
- **TUNAY. O, KABDASLI. I, OHRON. D, CANSEVER. G, (1999)**, « Use and mineralization of water in leather tanning processes »; *Water Sci. Technol.*, Vol 40/1, 237-44.
- **UDDIN. M.T, RAKUNUZZAMAN. M, KHAETM. M.M, ISLAM. A, (2009)**, Adsorption of MB from aqueous solution by jakfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: Fixed bed column study. *J. Environ. Manage.*, 60, 3443-3450.
- **WALSH. G.E, BAHNER. L.H AND HOUNINIG. W.B, (1980)** , *Env. Pollut. Ser.*, A, 21, 169-179.
- **XU. H, HEINZE. T.H, CHEN. S, CERNIGLIA. C.E, CHEN. H, (2007)**, «Anaerobic metabolism of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes (Sudan dyes) by human intestinal microflora», *Applied Environmental Microbiology*, 73, p7759-7762.
- **YANG. C.L, MCGARRAHAN. J, (2005)**, « Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization», *Journal of Hazardous Materials* 127, p40-47.
- **ZIDELKHIR. R, (2016)**, « Utilisation de la photovoltaïque pour le Traitement d'un effluent industriel par d'électrocoagulation ». Université Mohamed Boudiaf - M'sila
- **ZONGO. I, (2009)**, Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie.