

# Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ?

## Application du procédé électro-Fenton

Élodie Guivarch et Mehmet A. Oturan

**Résumé** Les étapes de teinture et de confection des processus de fabrication de textile sont reconnues pour générer beaucoup de déchets organiques. Ces effluents sont saturés en colorants et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique. Parmi les colorants synthétiques couramment employés, un certain nombre d'entre eux ont été identifiés, ainsi que leurs précurseurs et leurs métabolites comme étant fortement cancérigènes. Les techniques traditionnellement employées pour le traitement de ce type d'effluents s'avèrent relativement inefficaces en raison de la nature réfractaire des colorants. Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée ont déjà prouvé leur efficacité et semblent constituer une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques organiques.

**Mots-clés** Colorants, procédé électro-Fenton, radicaux hydroxyle, méthyle orange, vert de malachite.

**Abstract** **The problem of the contamination of waters by synthetic dyes: how to destroy them? Application of the electro-Fenton process**

Dyeing and finishing are known to generate many organic wastes during the textile manufacturing processes. These effluents are saturated with synthetic dyes and present generally high COD values, which poses a double environmental problem from the aesthetic and toxicological standpoint. Some of these dyes, including their precursors and metabolites, are known to be highly carcinogenic. The processing techniques traditionally employed on this type of effluents are relatively ineffective because of the refractory nature of dyes. The electrochemical advanced oxidation processes have already demonstrated their efficiency and seem to constitute an adapted alternative for the decolorization and mineralization of synthetic organic dyes.

**Keywords** Dyes, electro-Fenton process, hydroxyl radicals, methyl-orange, malachite green.

De nos jours, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale de colorants synthétiques organiques est estimée à 700 000 tonnes, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [1-2]. Ces rejets organiques posent un problème environnemental double, d'un point de vue esthétique (détection de coloration à partir de 0,005 mg/L [3]) et sur le plan de leur toxicité potentielle. La nature xénobiotique des colorants les rend persistants dans l'environnement et réfractaires aux dégradations dans le milieu naturel où ils peuvent séjourner pendant des années.

Aujourd'hui, les réglementations environnementales sur les rejets industriels se font plus strictes et plus spécifiques et contraignent les industriels à traiter leurs rejets avant déversement dans le milieu naturel. Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée offrent des approches prometteuses pour le traitement des effluents chargés de micropolluants organiques. Ces procédés présentent l'avantage de ne pas être spécifiques au traitement d'une famille chimique

de composés, d'avoir moins d'effets nocifs que les techniques classiques de dépollution, de ne pas nécessiter l'ajout de réactifs chimiques et d'être parfaitement intégrés à la protection de l'environnement avec peu ou pas de production de déchets.

### Les colorants azoïque et triphénylméthane

De manière générale, les colorants synthétiques sont des molécules comprenant un assemblage de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc.), de groupes chromophores et auxochromes dont les principaux sont regroupés dans le *tableau 1*.

Cette étude est concentrée particulièrement sur deux grandes familles de colorants : les azoïques et les triphénylméthanes. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées [4]. Ces structures qui reposent sur le squelette de l'azobenzène sont des systèmes aromatiques ou

Tableau I - Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants synthétiques.

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

pseudo-aromatiques substitués, liés par un groupe chromophore azo (-N=N-). Quant aux colorants triphénylméthanés, ils représentent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité ayant été découverte au début du XX<sup>e</sup> siècle. Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane dans lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles mono- ou polysubstitués.

## Pourquoi un déchet textile est-il dangereux ?

### Les dangers évidents

#### • Eutrophisation

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux constituent des substances nutritives pour les micro-organismes. Introduits en quantité importante, ils provoquent une prolifération anarchique d'algues dans les rivières et les eaux stagnantes qui se traduit par un appauvrissement en oxygène du fait de l'inhibition de la photosynthèse en profondeur.

#### • Sous-oxygénation

La consommation massive d'oxygène par les bactéries aérobies lors de l'apport de charges importantes de matière organique entraîne des problèmes de sous-oxygénation du milieu aquatique conduisant à la mort par asphyxie de la faune aquatique [5].

### Les dangers à long terme

#### • Persistance

En raison de leur usage spécifique, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères de stabilité qui en font des composés réfractaires aux dégradations biologiques naturelles.

#### • Bio-accumulation

L'enrichissement successif en polluants toxiques non dégradables d'un membre de la chaîne alimentaire à un autre par bio-accumulation entraîne une augmentation des concentrations en polluants jusqu'à des valeurs particulièrement élevées, voire dangereuses chez le dernier consommateur.

#### • Effet cancérigène

Les colorants peuvent se décomposer en d'autres xénobiotiques plus toxiques sous l'action des micro-organismes : des amines cancérigènes par rupture de la liaison azo chez les azoïques [6] ou des leuco dérivés pour les triphénylméthanés [7].

## Pourquoi s'orienter vers un procédé d'oxydation avancée ?

Le traitement des rejets de colorants peut se faire par le biais de plusieurs procédés : coagulation/floculation suivi d'une filtration, oxydation chimique, adsorption sur charbon actif et traitements biologiques. Dans le *tableau II* sont regroupés les avantages et les inconvénients principaux des procédés classiques utilisés pour le traitement des colorants.

De l'étude des divers moyens de traitement présentés, il ressort qu'aucun n'est adapté aux colorants synthétiques. En revanche, de nombreuses études ont démontré l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POA) pour la réduction de la couleur et l'abattement du contenu organique des effluents [8-9]. Les POA sont des techniques basées sur l'emploi d'intermédiaires radicalaires hautement réactifs, particulièrement le radical hydroxyle à température ambiante, comme moyen de traitement. Leur avantage inhérent est leur compatibilité avec l'environnement, dû principalement au radical HO• considéré comme un réactif « propre ». Le développement des POA permet de tirer avantage de la rapidité de réactions des radicaux hydroxyles avec la plupart des molécules organiques ( $10^9$ - $10^{10}$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) [10], avec des temps de demi-vie présumés inférieurs à la nanoseconde, ainsi que de leur non-sélectivité. En plus de leur très grande réactivité, ces radicaux ont un pouvoir oxydant extrêmement élevé ( $E^\circ(\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/ENH}$  à 25 °C). Ils peuvent réagir avec les molécules organiques selon trois mécanismes principaux [11] :

- addition sur liaison insaturée,
- abstraction d'un atome d'hydrogène,
- transfert électronique.

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée présentent l'avantage par rapport aux autres POA de ne pas nécessiter de réactifs chimiques puisque ceux-ci sont

### Glossaire

#### Auxochrome

Groupement comportant un (ou des) hétéroatome(s) provoquant le déplacement d'une bande d'absorption UV-visible.

#### Chromophore

Groupement insaturé produisant une bande d'absorption UV-visible.

#### DCO (demande chimique en oxygène)

Quantité d'oxygène consommée par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies.

#### Eutrophisation

Enrichissement de l'eau en éléments nutritifs, qui entraîne une perturbation indésirable de l'équilibre des organismes présents dans l'eau et une dégradation de la qualité de l'eau en question.

#### Minéralisation

Oxydation de composés organiques jusqu'au stade ultime, conduisant à la formation de composés minéraux tels que CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

#### POA (procédé d'oxydation avancée)

Procédé mettant en jeu des espèces oxydantes (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH•...) comme moyen de traitement.

#### Radical libre

Atome ou molécule dont une orbitale au moins contient un électron non apparié.

#### Xénobiotique

Substances étrangères dans un système biologique et pratiquement pas dégradables.

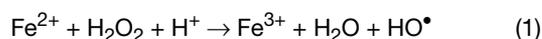
Tableau II - Technologies de traitement mises en œuvre pour les colorants synthétiques.

Technologie	Avantages	Inconvénients
<b>Coagulation/floculation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Équipement simple</li> <li>• Décoloration relativement rapide</li> <li>• Réduction significative de la DCO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite des produits chimiques</li> <li>• Fonctionnement onéreux</li> <li>• Agents non réutilisables</li> <li>• Formation de boue</li> </ul>
<b>Filtration sur membranes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation simple et rapide</li> <li>• Pas de produits chimiques</li> <li>• Faible besoin énergétique</li> <li>• Réduction significative de la couleur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Investissement élevé</li> <li>• Traitement spécifique à certains types d'effluents</li> <li>• Retraitement du concentré nécessaire avant décharge</li> <li>• Encrassement rapide des membranes</li> </ul>
<b>Adsorption</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction efficace de la couleur</li> <li>• Simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Investissement élevé</li> <li>• Lent</li> <li>• Régénération coûteuse</li> <li>• Nécessite plusieurs types d'adsorbants</li> </ul>
<b>Oxydation chimique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement de gros volumes</li> <li>• Opération simple</li> <li>• Réduction efficace de la couleur</li> <li>• Destruction effective des composés organiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Investissements et fonctionnement très coûteux</li> <li>• Efficacité limitée pour certains colorants</li> <li>• Produits d'oxydation inconnus</li> <li>• Production de boue</li> </ul>
<b>Traitement biologique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Approprié pour les colorants insolubles</li> <li>• Réduction de la couleur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Spécifique à certains colorants</li> <li>• Beaucoup de produits toxiques non dégradés</li> <li>• Fortes consommations énergétiques</li> <li>• Produits de dégradation inconnus</li> <li>• Formation de boue</li> </ul>

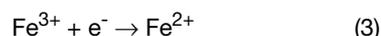
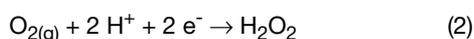
formés directement dans le milieu réactionnel, ce qui réduit les coûts de fonctionnement. L'électro-oxydation indirecte la plus répandue est basée sur la production du réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par voie électrochimique ; il s'agit du procédé électro-Fenton.

### Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton est basé sur la production *in situ* en milieu aqueux des radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton :



Le couplage de la réaction de Fenton avec l'électrochimie permet d'approvisionner en continu le milieu en réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) par réduction cathodique de  $\text{O}_2$  (2) et de fer ferrique (3) :



La solution contenant des polluants organiques est continuellement approvisionnée en radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton assistée électrochimiquement par la mise en place d'un cycle catalytique entre les réactions 1, 2 et 3 [12-13].

Le traitement d'une solution par le procédé électro-Fenton consiste en une simple addition d'une quantité catalytique de fer ferrique dans un milieu saturé en dioxygène fourni par de l'air comprimé. L'application d'un faible potentiel (-0,25 V/ENH) à la cathode ou d'un courant cathodique entre les électrodes de travail et auxiliaire permet de déclencher le cycle catalytique conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont responsables de la destruction des polluants

organiques et de la détoxification de la solution. L'emploi de très peu de réactifs rend ce procédé attractif comme moyen de traitement des colorants synthétiques organiques, tant sur le plan financier que sur celui de l'efficacité.

En effet, l'efficacité du procédé électro-Fenton pour l'oxydation de composés organiques toxiques tels que les chlorophénols, les produits phytosanitaires (insecticides, herbicides, fongicides), les polluants industriels (nitrophénols), les colorants azoïques... a déjà été vérifiée dans de nombreuses études [14-20].

### Décoloration des solutions aqueuses de colorants

Le procédé électro-Fenton a été appliqué au traitement de deux colorants de structures chimiques différentes, à savoir le méthyle orange (azoïque) et le vert de malachite (triphénylméthane). Pour étudier la cinétique de dégradation, les solutions aqueuses des colorants ont été électrolysées à courant constant et leurs concentrations suivies par chromatographie liquide haute performance (CLHP) (figure 1).

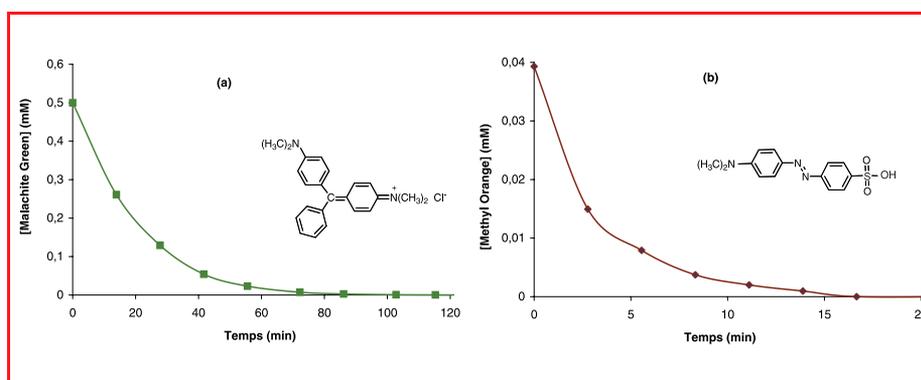


Figure 1 - Cinétique de dégradation du méthyle orange (a) et du vert de malachite (b) par procédé électro-Fenton. Électrolyse à courant contrôlé ( $I = 60 \text{ mA}$ ), en milieu acide ( $\text{pH} = 3$ ) et en présence de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (0,5 mM).

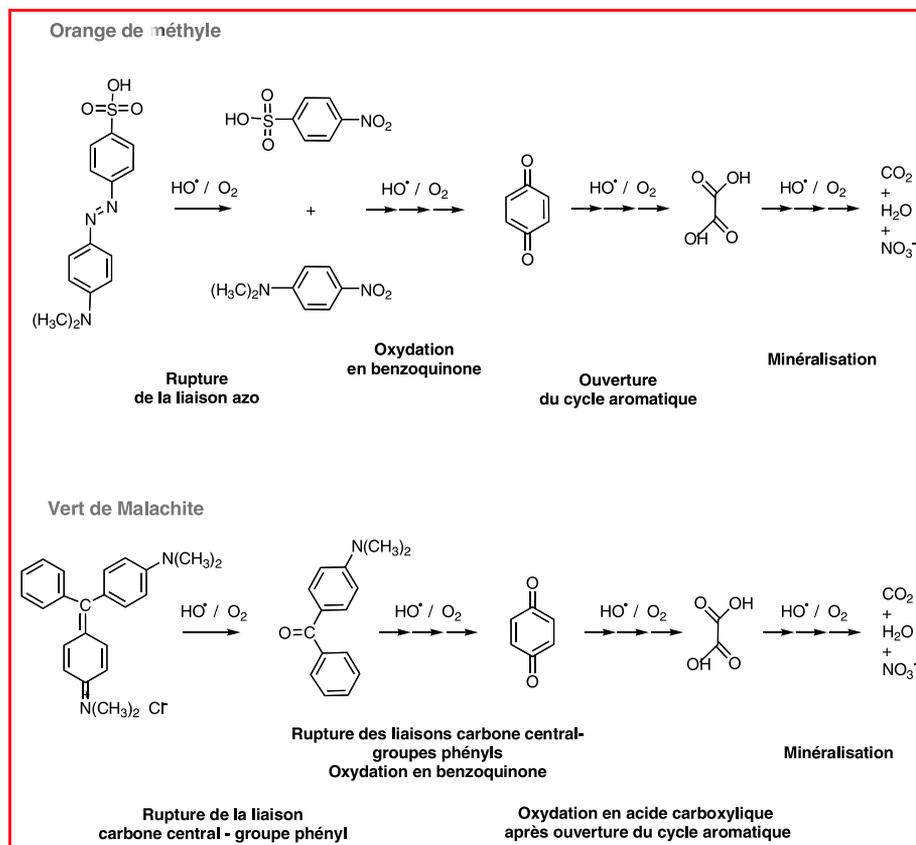


Figure 2 - Schéma simplifié de minéralisation du méthyle orange (azoïque) et du vert de malachite (triphénylméthane) par des radicaux hydroxyles.

On peut constater la disparition rapide des deux colorants en employant un faible courant d'électrolyse (60 mA).

L'étude cinétique indique que la réaction d'hydroxylation des molécules de colorants par les radicaux hydroxyles suit une loi cinétique de pseudo-premier ordre :

$$d[\text{colorant}]/dt = -k[\text{colorant}][\text{HO}^\bullet]$$

L'électrolyse étant effectuée à courant constant, la vitesse de production des radicaux hydroxyles est également constante. Puisque les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives, on peut appliquer l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire :

$$v = d[\text{colorant}]/dt = -k_{\text{app}}[\text{colorant}]$$

avec  $k_{\text{app}} = k[\text{HO}^\bullet]$ , où  $k$  est la constante de vitesse absolue ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) de la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. Les constantes de vitesse apparentes sont de  $0,25 \text{ min}^{-1}$  pour le méthyle orange et  $0,062 \text{ min}^{-1}$  pour le vert de malachite. La décoloration de la solution, associée à la disparition des colorants, peut s'expliquer par la perte des groupes chromophores des molécules sous l'action oxydante des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et de  $\text{O}_2$ .

## Minéralisation des colorants

La décoloration des effluents est une phase importante du traitement

par le procédé électro-Fenton, mais l'intérêt principal réside dans la capacité de ce procédé à minéraliser la matière organique présente dans la solution. La DCO (demande chimique en oxygène) permet de caractériser la pollution globale d'une eau par la matière organique. L'oxydation de la matière organique en composés minéraux au cours de l'électrolyse par des radicaux hydroxyles combinés avec le dioxygène permet de réduire la DCO de la solution. Dans une première étape, ces radicaux s'attaquent aux groupes chromophores des colorants dont la densité électronique est la plus forte, ce qui se traduit par une décoloration progressive de la solution. Pour le méthyle orange, cette attaque passe par la rupture de la liaison azo, alors qu'elle conduit à la rupture de la liaison carbone central-groupe phényle substitué dans le cas du vert de malachite. L'addition des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  sur le noyau aromatique substitué conduit à la formation de radicaux cyclohexadiényle [17]. En présence de dioxygène, l'oxydation de ces radicaux entraîne la formation de dérivés hydroxylés comme intermédiaires dominants. Ces composés seront à leur tour oxydés pour produire des hydroquinones et quinones [18]. Une fois le squelette aromatique fragilisé par l'oxydation successive des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{O}_2$ , il laisse la place à des composés aliphatiques dont l'ultime transformation aboutira

à une minéralisation complète (figure 2).

L'évolution des mesures de DCO traduit les transformations des composés de départ en produits intermédiaires. La figure 3 met en évidence l'abatement de la DCO et indique une progression de la minéralisation avec le temps d'électrolyse pour le méthyle orange et le vert de malachite. Le fait que la vitesse de minéralisation soit plus rapide en début qu'en fin d'électrolyse peut être attribué à l'oxydation plus facile des composés aromatiques substitués comportant un grand nombre de liaisons insaturées que des composés aliphatiques possédant de petites chaînes hydrocarbonées. Pourtant, la minéralisation est quasi complète puisque les taux de minéralisation atteignent respectivement 92 et 95,5 % pour le méthyle orange et le vert de malachite. Les acides carboxyliques, non toxiques pour l'Homme et biodégradables, représentent la part de matière organique la plus

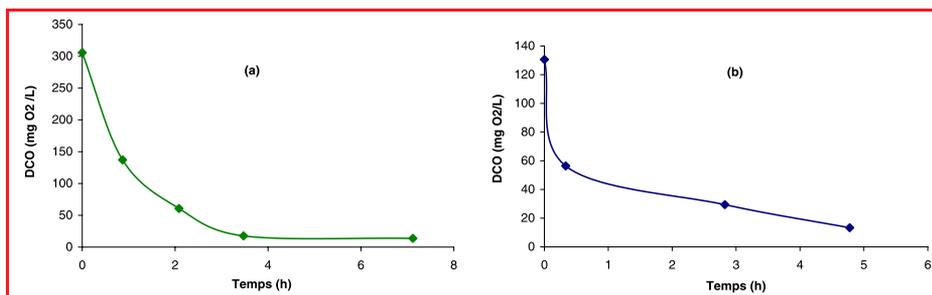


Figure 3 - Évolution de la DCO (demande chimique en oxygène) (a) du méthyle orange ( $I = 100 \text{ mA}$ ) et (b) du vert de malachite ( $I = 400 \text{ mA}$ ) par procédé électro-Fenton, en milieu acide ( $\text{pH} = 3$ ) en présence de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $0,5 \text{ mM}$ ).

difficilement oxydable par ce procédé. Néanmoins, la minéralisation peut être achevée en combinant le procédé à un traitement biologique.

## Conclusion

Le procédé électro-Fenton s'avère un outil novateur sur le plan de la protection de l'environnement car il ne génère pratiquement pas de résidus de traitement autres que de l'eau, le dioxyde de carbone, des ions minéraux (nitrates exclusivement) et des acides carboxyliques. Cette étude a montré la portée de ce procédé quant à son application au traitement de colorants synthétiques organiques. Les résultats obtenus pour les deux familles de colorants étudiées laissent présager que le procédé électro-Fenton pourrait s'appliquer à différentes familles chimiques de colorants et permettre ainsi la réduction de couleur et la détoxification d'effluents textiles de composition complexe et variable.

## Références

- [1] Zollinger H., *Colour chemistry-Synthesis, Properties of organic dyes and pigments*, VCH Publishers, New York, 1987.
- [2] Cooper P., *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Aden Press, Oxford, Royaume-Uni, 1995.
- [3] Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G., *JSDC*, 1998, 114, p. 38.
- [4] Danish Environmental Protection Agency, *Azocolorants in textiles and toys, Environmental and Health Assessment*, 2001.
- [5] Servais P., *La matière organique dans les milieux naturels*, C. Le Coz, B. Tassin, D. Thévenot (éds), Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1999, p. 49.
- [6] Brown M.A., Devito S.C., *Critical Review Environ. Sci. Technol.*, 1993, 12 (3), p. 405.
- [7] Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H., Benson R.W., Blankenship L.R., Webb P.J., Mellick P.W., Trotter R.W., Shelton S.D., Greenlees K.J., Manjanatha M.G., *Mutation Research*, 2002, 506-507, p. 55.

- [8] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., *Chem. Rev.*, 1993, 93, p. 671.
- [9] Marechal M.L., Slokar Y.M., Taufer T., *Dyes Pigments*, 1997, 33, p. 281.
- [10] Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17 (2), p. 513.
- [11] Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.-J., *L'Act. Chim.*, 2004, 277-278, p. 57.
- [12] Do J.S., Chen C.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33 (2), p. 387.
- [13] Oturan M.A., *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30 (4), p. 475.
- [14] Haeg W.R., Yao C.C.D., *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, p. 1005.
- [15] Spadaro J.T., Lorne I., Renganathan V., *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, p. 1389.
- [16] Oturan M.A., Aaron J.-J., Oturan N., Pinson J., *Pestic. Sci.*, 1999, 55, p. 558.
- [17] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., *J. electroanal. Chem.*, 2001, 507, p. 96.
- [18] Guivarch E., Trévin S., Lahitte C., Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, 2003, 1, p. 39.
- [19] Guivarch E., Oturan N., Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, 2003, 1, p. 165.
- [20] Gözmen B., Oturan M.A., Oturan N., Erbaturo O., *Env. Sci. Technol.*, 2003, 37, p. 3716.



E. Guivarch



M.A. Oturan

### Élodie Guivarch

est doctorante au Laboratoire des géomatériaux de l'Université de Marne-la-Vallée\*.

### Mehmet A. Oturan\*\*

y est professeur.

\* Laboratoire des géomatériaux, CNRS FRE 2455, Université de Marne-la-Vallée, 5 boulevard Descartes, Champs-sur-Marne, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2.

Tél. : 01 49 32 90 58. Fax : 01 49 32 91 37.

Courriel : guivarch@univ-mlv.fr

\*\* Tél. : 01 49 32 90 65. Fax : 01 49 32 91 37.

Courriel : oturan@univ-mlv.fr

<http://www.univ-mlv.fr/environnement>



PUBLICATION  
RÉGIE PUBLICITAIRE  
EDITION  
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions **D'Île de France**

Expérience,  
la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

**Régisseur exclusif**  
de la Revue  
**l'Actualité Chimique**

**Editions D'Île de France**  
102, avenue Georges Clemenceau • 94700 Maisons-Alfort  
Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00  
e-mail : [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr)