

## Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène

### [ Study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue ]

*Ghita SBAI, Kawtar OUKILI, and Mohammed LOUKILI*

Laboratoire des procédés, énergies renouvelables et environnement,  
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah - Ecole Supérieure de Technologie,  
Route d'Imouzzer B.P. 2427 Fès, Maroc

Copyright © 2016 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**ABSTRACT:** The purpose of this study is the electrochemical treatment of a solution of textile colouring agent to know the methylene blue. The studied solution of methylene blue was prepared for the laboratory in a concentration of 0,5 g/L, from the colouring agent powder and not cleansed methylene blue. The prepared solution is neutral, (pH = 7,2); his conductivity of the order of 3,23 mS/cm while the turbidity is of the order of 91,8 NTU. The absorbance measured in a length of wave maximal 660 nm and of the order of 1,856.

In the first part we made a treatment (processing) of the colouring agent by electrochemical way in a reactor of capacity 5 liters, in an intensity of 5 In and a tension of 15 V, for the temperature of 30°C, the speed of agitation 200 rpm, and the salinity in 0.5g / L. This electrochemical treatment allowed to reach a rate of reduction of the coloring of the order of 99 %, and 42,2 % for the turbidity.

In the second part of this work we made a pretreatment by coagulation-flocculation realized by means of a bench of jar-test, established of a series of six béchers subjected to increasing doses of the coagulant (the sulfate of aluminum). The tests of coagulation-flocculation show that the application of sulfate of aluminum in a dose of 1,5 g/L allows to eliminate 83 % of turbidity, and 18 % of the tint. The effluent preprocessed by coagulation flocculation has a dose optimum of sulfate of aluminum undergoes a filtration then will be handled in the electrochemical reactor, in an intensity in 5 In, 14,5 V with tension, in a temperature of 30°C, the speed of agitation 200 rpm, and the salinity in 0.5g/L. This electrochemical treatment allowed to reach a rate of reduction of the coloring.

**KEYWORDS:** Methylene blue, electrochemical way, coagulation flocculation, reduction of the coloring, the reduction of the turbidity.

**RÉSUMÉ:** Le but de cette étude est le traitement électrochimique d'une solution de colorant textile à savoir le bleu de méthylène. La solution de bleu de méthylène étudiée a été préparée au laboratoire à une concentration de 0,5 g/L, à partir du colorant bleu de méthylène en poudre et non purifié. La solution préparée est neutre, (pH = 7,2) ; sa conductivité de l'ordre de 3,23 mS /cm alors que la turbidité est de l'ordre de 91,8 NTU. L'absorbance mesurée à une longueur d'onde maximal 660 nm et de l'ordre de 1,856.

Dans la première partie nous avons fait un traitement du colorant par voie électrochimique dans un réacteur de capacité 5 litres, à une intensité de 5 A et une tension de 15 V, à la température de 30°C, la vitesse d'agitation 200 tr/min, et la salinité à 0.5g/L. Ce traitement électrochimique a permis d'atteindre un taux de réduction de la coloration de l'ordre de 99 %, et 42,2% pour la turbidité.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons effectué un prétraitement par coagulation-flocculation réalisée à l'aide d'un banc de jar-test, constitué d'une série de six béchers soumis à des doses croissantes du coagulant (le sulfate d'aluminium). Les tests de coagulation-flocculation montrent que l'application de sulfate d'aluminium à une dose de 1,5 g/L permet

d'éliminer 83% de turbidité, et 18 % de la coloration. L'effluent prétraité par coagulation floculation a une dose optimum de sulfate d'aluminium subit une filtration puis sera traité dans le réacteur électrochimique, à une intensité à 5 A, 14,5 V de tension, à une température de 30°C, la vitesse d'agitation 200 tr/min, et la salinité à 0.5g/L. Ce traitement électrochimique a permis d'atteindre un taux de réduction de la coloration de l'ordre de 98,3 %, et 89,7% de turbidité.

**MOTS-CLEFS:** Bleu de Methylene, voie electrochimique, coagulation floculation, réduction de la coloration, réduction de la turbidité.

## 1 INTRODUCTION

Un colorant est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Les colorants occupent une grande partie dans notre vie, depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base de minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. A partir du 17ème siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'à aujourd'hui, en citant quelques colorants et leur date de création :

Mauvéine 1856, maganta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc [1].

On distingue des colorants naturels et d'autre synthétiques ; qui sont généralement utilisés dans différents domaines industriels telles que l'industrie agroalimentaire, textile, et l'industrie des peintures, etc...

Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes de colorant sont produits dans le monde entier, 8 à 12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les jets et les fleuves [2]. Ces décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques et sont dangereuses pour certains organismes, dû à leurs effets toxiques et/ou cancérogènes, et suite à leur couleur, elles réduisent la pénétration de la lumière. Par suite, le traitement de ces effluents s'avère impératif pour la protection de l'environnement.

## 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.1 LE COLORANT ÉTUDIÉ

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB). C'est un dérivé de phénothiazine [3], de nature cationique [4], il existe sous forme de poudre verte foncée, à divers états d'hydratation : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [5], le plus courant c'est le trihydraté [6]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [7]. Dans réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [8]. La préparation du bleu de méthylène est faite suivant le schéma réactionnel ci-dessous [9] :

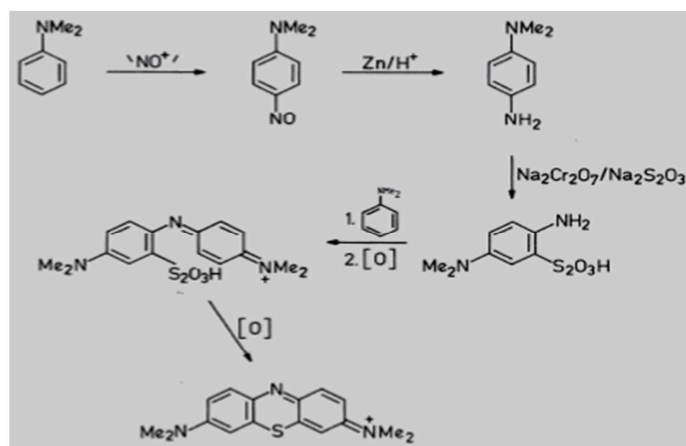


Fig. 1. Schéma réactionnel de la préparation du Bleu de Méthylène

Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ , violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ , rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S$ , 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}NSOH$  [8]. Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé :

- il accélère la réduction des méthémoglobines ;
- un antiseptique [10], un antirhumatismal [6];
- coloration du coton, bois, soie et papier [11,12];
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [13];
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [3].

Le tableau .1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau. 1. Propriétés physico-chimiques du BM

Propriétés		Réf.
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)	-
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium	-
Famille	Colorant basique	-
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	-
MM (mg/L)	319,85	-
$\lambda_{max}$ (nm)	665	[10]
Structure		[8]

Cette dernière est placée verticalement au centre du réacteur. La cellule électrochimique est alimentée par un générateur de courant continu type (EA-7015-050), une faible quantité du sel NaCl solubilisée dans l'eau distillée est ajoutée à la solution à traiter comme électrolyte support pour assurer la bonne conductivité électrique. Afin de réduire au minimum la consommation d'énergie, les solutions sont homogénéisées par un agitateur de type (BIOBLOCK SCIENTIFIC) toutes les expériences ont été exécutées à la température (30°C) cette température est maintenue par un bain thermostaté (fluide caloporteur) type (ULTRATEMPS 2000, julabo F30).

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

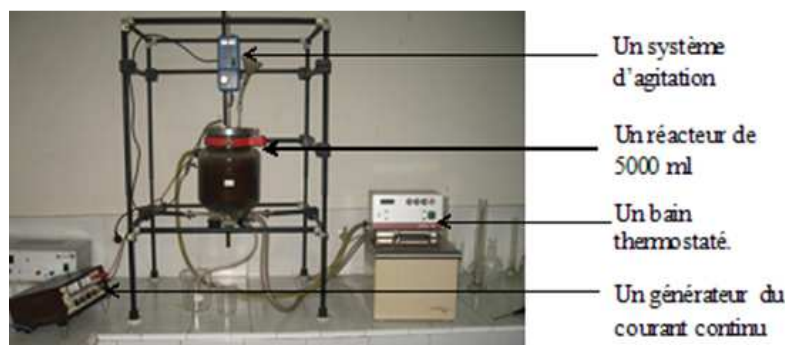


Fig. 2. L'unité de traitement utilisée

Le coût électrique (c'est à dire, l'énergie électrique appliquée entre les deux électrodes et exprimée en kWh/L) est calculé en mesurant la différence de potentiel (d.d.p.) entre l'anode et la cathode et en utilisant la relation suivante :

$$E \text{ (KWh/h)} = I \cdot U \cdot t / 1000 \cdot V \quad (1)$$

Où, U est la tension aux bornes des électrodes (V), I est l'intensité (A), t est le temps (h) et V est le volume (L).

## 2.2 TRAITEMENT PAR COAGULATION FLOCCULATION

La coagulation est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les matières en suspension. Elle consiste à traiter les solutions avec des produits tensioactifs ou certains coagulants. Ce type de traitement reste le plus global et certainement le moins coûteux par rapport à la matière éliminée.

Les essais de coagulation ont été réalisés au laboratoire à la température ambiante. Ces essais ont été effectués en utilisant un banc d'essai est constitué par un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher) munis d'une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans les béciers remplis chacun de 1L.

Cette méthode consiste à introduire un coagulant dans une série de 6 béciers d'un litre contenant 1000 ml de solution à traiter sous agitation pendant une courte durée (2 min) à une vitesse très rapide (150 tr/min) permettant ainsi d'assurer une très bonne dispersion des réactifs et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes. L'agitation rapide est suivie d'un ajout de flocculant (polymère) avec une agitation lente (50 tr/min) pendant 20 min par un agitateur à pales dans le but de favoriser la mise en contact des particules contigües et éviter de briser les floccs formés. Après 30 min de décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45  $\mu\text{m}$ , afin d'être analysé.

Les doses de sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) (solution 2 %) utilisées varient de 0 à 3,5 g/L, et on utilise même dose de polymère 0,3 g/L (solution 0,1 %), sans ajustement de pH.

## 2.3 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

Au cours du traitement des échantillon étudiés nous avons effectué le suivi de la variation de la conductivité à l'aide d'un conductimètre Type HACH –Modèle Sension 7, du pH à l'aide d'un pH paramètre Type HACH –Modèle Sension 7, de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre Type SHIMADZU (UV-1201 V), l'intensité de la couleur par la mesure de l'absorbance à 660 nm par le spectrophotomètre U.V. visible, et la turbidité à l'aide turbidimètre Type HACH Modèle 2100 N .

## 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ÉCHANTILLON ÉTUDIÉ

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

L'analyse de ces résultats (Tableau II) montre que Le colorant est neutre avec un pH de 7,2 ; une conductivité de l'ordre de 3,23 mS/cm et une turbidité est de l'ordre de 91,8 NTU.

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques du colorant objet de cette étude

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

### 3.2 ESSAI DE TRAITEMENT DU COLORANT PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.

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

La Figure 3 montre que le pH augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale de 7,48 après 2h de traitement puis décroît pour atteindre une valeur minimale de 6,95 après 5 heures de traitement. D'autre part, il y a une stabilisation de la conductivité au cours de traitement. Et au cours de traitement on observe un changement de couleur du bleu foncé au bleu pâle.

La Figure 3, représentant les pourcentages d'élimination de la coloration et de la turbidité, cette dernière montre que la couleur de l'échantillon traité a diminué de 98% après 5 heures de traitement, alors que la réduction turbidité dépasse 49 %, et se stabilise à ce taux après cette durée de traitement. La valeur maximale de ce pourcentage est enregistrée pour un temps d'électrolyse de 5 heures.

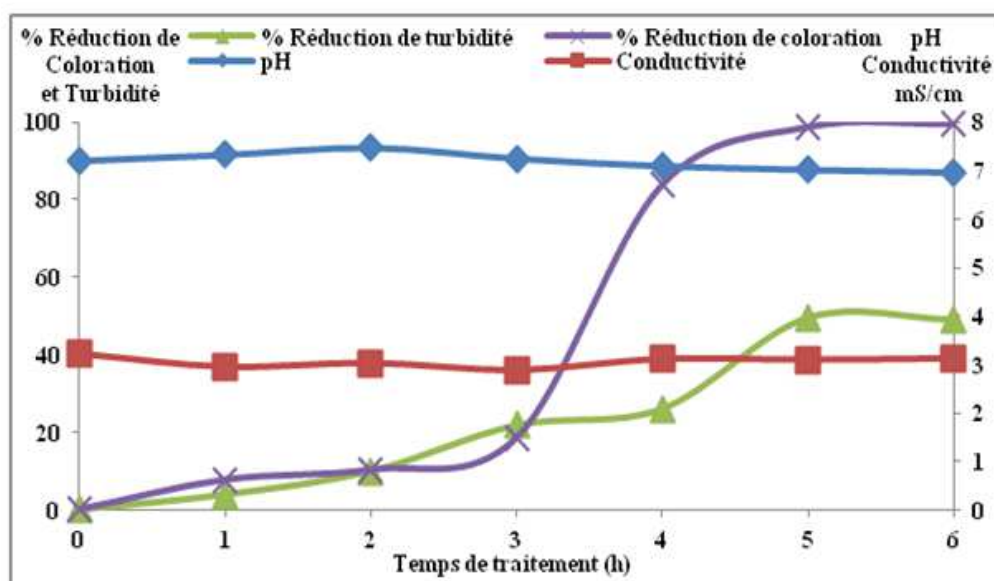


Fig. 3. Variation du pH et de la conductivité du pourcentage de réduction de la turbidité, et de la coloration en fonction de temps de traitement

L'utilisation de l'électrolyse de ce colorant à l'aide d'un réacteur électrochimique est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de la couleur (99 %), et de la turbidité (49%) (Tableau 3) pour un colorant de concentration 0,5g/L à un temps d'électrolyse de 5 heures.

### 3.3 TRAITEMENT DU COLORANT PAR UN PROCÈDE COUPLANT LA COAGULATION FLOCCULATION ET LA VOIE ÉLECTROCHIMIQUE

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

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

La Figure 4 montre deux phases de variation : une phase d'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante suivie d'une phase de diminution de ce taux.

L'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante dans le domaine du pH obtenu (7,2-6,15), et la diminution de ce taux dans l'intervalle de pH entre (6,15 et 5,39).

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

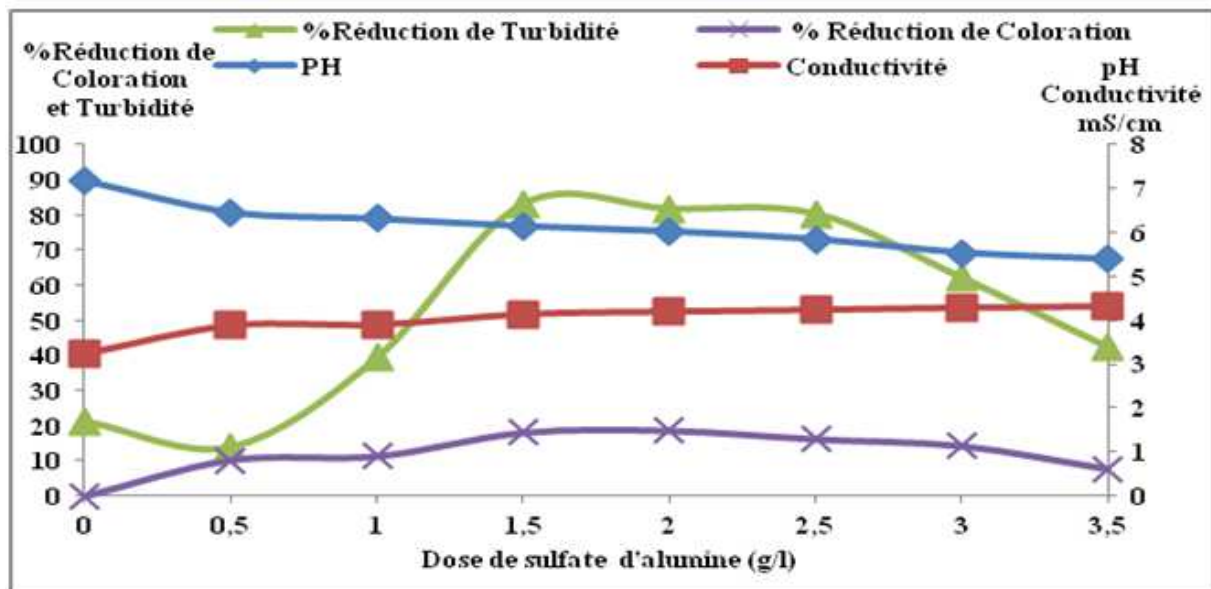


Fig. 4. Evolution du pourcentage de réduction du pH, conductivité, de la turbidité et de la coloration en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium employé sans ajustement de pH

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

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

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

La Figure 5, représentant les pourcentages d'élimination de la coloration et de turbidité, cette dernière montre que la couleur de l'échantillon traitée a diminué de 98 % après 3 heures de traitement électrochimique.

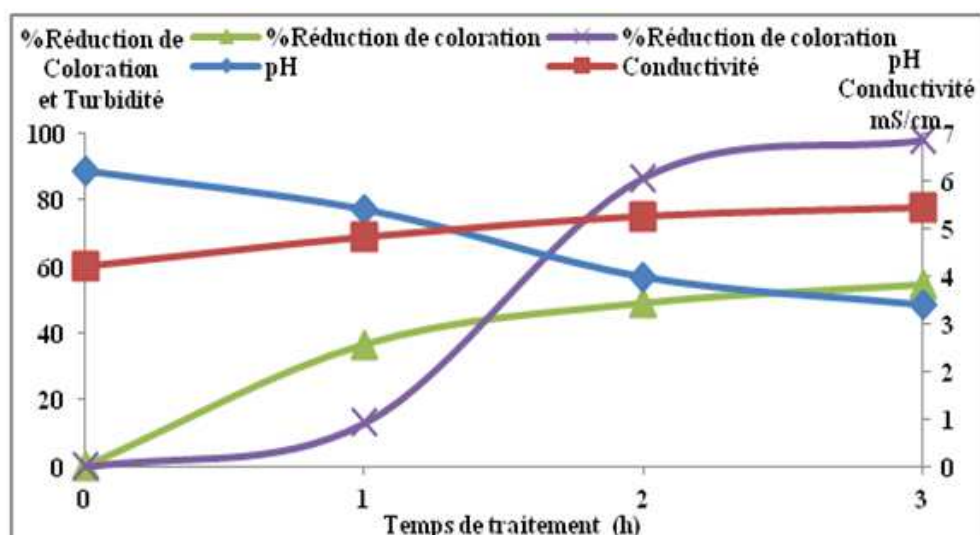


Fig. 5. Evolution du pourcentage (%) de réduction de turbidité, et de la coloration, du pH et de la conductivité en fonction de temps de traitement

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

### 3.4 L'ÉNERGIE CONSOMMÉE (KWh/L)

On a réalisé une étude sur l'énergie consommé pour traiter un colorant de volume de 5 L de concentration 0,5g/L par deux techniques différents, par voie électrochimique seul et par couplage de coagulation floculation et voie électrochimique.

Le tableau 3 donne les conditions expérimentales des expériences réalisées dans notre étude. On constate d'après les résultats obtenus que le coût électrique (KWh/L) de traitement de ce colorant par voie électrochimique seul est de valeur 0,067 KWh/L .et un coût électrique (kWh/L) de l'ordre de 0,039 KWh/L pour le traitement du colorant par coagulation floculation comme prétraitement et par voie électrochimique comme précédé d'affinage .Ca veut dire que le prétraitement par coagulation floculation permet d'économiser 0,028 KWh/L.

Tableau 3. Caractéristiques des effluents traités

Paramètres	Avant traitement	Après traitement électrochimique	Après coagulation-floculation	Après coagulation-floculation suivi par traitement électrochimique
pH	7,2	6,95	6,22	3,41
Conductivité (mS/cm)	3,23	3,13	4,15	5,45
Turbidité (NTU)	89	45,2	19,2	9,18
Absorbance (660 nm)	1,865	0,01	1,530	0,032
% Réduction de coloration	0	99	18	98,3
% Réduction de turbidité	0	49,2	83	89,7
Energie consommé (KWh/l)	-	0,06750	-	0,03915

## 4 CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination du bleu de méthylène (BM), qui est un colorant synthétique présent dans les effluents d'industrie du textile par voie électrochimique et par le couplage de ce dernier avec la coagulation floculation. Les expériences effectuées montrent que l'électrolyse de ce colorant à l'aide d'un réacteur électrochimique est

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

## REFERENCES

- [1] M.R.Christie: *Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective*; RSC (2007)
- [2] L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han: Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. *Desalination and Water Treatment* 47 (2012) 31–41
- [3] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.
- [4] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224
- [5] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [6] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. Thieme (2006)
- [7] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [8] T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670.
- [9] P. F. Gordon et al: *Organic Chemistry in Colour: Classification and Synthesis of Dyes*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987)
- [10] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57–71.
- [11] Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [12] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [13] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1 (2011) 69-72.