



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

BENAHMED Wissem Sanaa
MENNAD Sanaa

Sur le thème

Dégradation des colorants de textile par photocatalyse hétérogène

Soutenu publiquement le 08 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme Bedrane Sumeya	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme Hamidi Fatiha	Maitre de conférences A	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme Kermad Amina	Maitre de recherches A	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Dédicace

En premier lieu, nous remercions le bon Dieu le tout puissant qui nous a donné la volonté, la patience et le courage de réaliser ce travail.

Rien n'est plus beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

J'ai le grand plaisir de dédier le fruit de mes efforts à :

*Mon cher père **BENAHMED Benali***

*Ma chère mère **MANSERI Karima***

*Mes frères **Waïl Akram & Rayen Islem***

*Mon binôme **Sanaa***

*Mes amies **Nassima & Awatif***

Et à toute la promo chimie appliquée 2023

Wissem

Je dédie ce travail à :

*Mon cher père **MENNAD** Mohamed*

*Ma chère mère **KECLAT** Fatíha*

*Ma chère sœur **Selma***

A tous les membres de la famille

A tous mes professeurs

*A tous mes amies aussi à mon binôme **Wissem***

*Sans oublier mes deux chères amies **Nassima** et **Awatíf***

A Tous se qui me sont chers avec toutes mon affection et mon amour

Je leur décie ce modeste travail.

Sanaa

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie organique (LCSCO) et l'Entreprise Algérienne de Textile (EATIT) de SEBDOU (TLEMEN).

*Nous tenons à remercier le Directeur du LCSCO, Pr. **chewki ZIANI-CHERIF**, Professeur à l'université de Tlemcen de nous avoir accueilli au sein du laboratoire.*

*Nos remerciements s'adressent également à Monsieur **HAFS Abderrahmane** Directeur du complexe (EATIT) de nous avoir accordé un stage au sein de son unité industrielle.*

*Nous exprimons aussi nos remerciements au professeur, responsable de Master, spécialité Chimie Appliquée, Pr. **ELKORSO Sanaa** pour sa sympathie et ses orientations pour la réalisation de ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements les plus reconnaissants à notre Encadrante **Dr. HAMIDI Fatima** pour ses orientations, ses conseils avisés, sa générosité, à ses connaissances et nous la remercions aussi pour le temps qu'elle nous a consacré.*

*Nous voudrions remercier Pr. **BEDRANE Sumeya** qui nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence de notre jury de mémoire.*

*Nous tenons aussi à remercier **Dr. KERMAD Amina** d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.*

*Nous remercions Mr. **BENMANSOUR Boumediene**, Ingénieur au laboratoire des substances naturelles et bioactives (LASNABIO) de l'Université de TLEMEN pour la caractérisation UV.*

Nous remercions, enfin, toutes les personnes qui nous ont aidé et encouragé le long de notre parcours : nos enseignants, nos amis et collègues.

Sommaire :

Introduction Générale :Error! Bookmark not defined.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

I.2. Historique des colorants :	3
I.3. Généralités sur les colorants :	3
I.3.1. Classification des colorants :	3
I.3.1.a. Classification chimique : Selon le groupe fonctionnel :	5
I.3.1.b. Classification selon le domaine d'application :	7
I.4. Toxicité des colorants de textile :	8
I.5. Conclusion :	9
I.6. Les techniques de traitement des colorants de textile :	9
I.6.1. Classification des procédés d'oxydation avancés : (voir Tableau I.2)	9
I.7. Le radical hydroxyle :	9
I.7.1. Définition :	9
I.7.2 Avantages :	10
I.8. La Photocatalyse :	10
I.8.1. Historique :	10
I.8.2. Définition :	11
I.8.3. Principe :	11
I.8.5. Paramètres affectant l'activité photocatalytique :	12
I.8.5.a. La concentration initiale en polluant, Modèle de Langmuir –Hinshelwood :	12
I.8.5.b. Le flux lumineux :	12
I.8.5.c. Le rendement quantique :	12
I.8.5.d . Le pH de la solution :	13
I.8.5.f. Type du colorant :	13
I.9. Conclusion :	13

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes

II.1. Introduction :	16
II.2. Société de l'industrie SEBDOU (EATIT) :	16
II.2.1. Procédé de fabrication :	16
II.2.2. Principes généraux de la teinture :	17
II.2.3. Les colorants textiles :	18
II.2.3.a. Les colorants BEMACRON :	19
II.2.3.b. Les colorants BEZATHREN :	20
II.3. Dégradation des colorants de textile par photocatalyse :	23
II.3.1. Description de l'installation expérimentale :	23
II.3.2. Photocatalyseur à base du Manganèse :	23
II.3.3. Matériels et Produits chimiques :	25
II.3.4. Mode Opératoire :	25
II.4. Techniques de caractérisation par UV-Visible :	25
II.4.1. Principe :	25
Figure II.7. Spectroscopie UV-visible	26
II.4.2. Applications de la loi de Beer-Lambert :	26

CHAPITRE III

Résultats & Discussions

III.1. Dégradation des colorants de textiles par photocatalyse :	28
III.2. Etude de la dégradation du colorant tecocet rose :	28

III.3. Etude de la dégradation du colorant tecocetbleu :	28
III.4. Etude de la dégradation du colorant tecothren jaune:	29
III.5.Effets de quelques paramètres opérationnels sur l'abattement de la couleur par photocatalyse :	30
III.5.1. Effet du type de polluant (colorant) :	31
III.5.2. Effet de la concentration initiale en polluant (colorant) :	31
III.5.3.Effet du type d'irradiation :	33
III.5.4.Effet de l'ajout de H₂O₂ :	34
III.6. Mécanisme proposé de la photocatalyse des colorants textiles :	34
CONCLUSION GENERALE	Error! Bookmark not defined.

Liste des figures :

Figure I.1. Classification des colorants naturels.....	4
Fig I.2 .Structure chimique d' un colorant à mordant.....	7
Fig I.3. Structure chimique d'un colorant acide.....	7
Fig I.4 . Structure d'un colorant direct.....	8
Fig I.5: Structure moléculaire de cuve.....	8
Figure I.6.Présentation des principaux procédés avancés d'oxydation.....	10
Figure I.7. Photo-excitation d'un semi-conducteur.....	12
Figure.II.1. Complexe Textile Industriel De SEBDOU.....	16
Figure II.2. Dispositif pour la préparation des colorants dispersés.....	18
Figure II.3.a. Colorants BEMACRON (a).....	20
Figure II.3.b. Colorants BEMACRON (b).....	20
Figure II.4. Colorants BEZATHREN.....	21
Figure II.5. Etapes de préparation de solution synthétique.....	22
Figure.II.6. Protocole de préparation des catalyseurs MnSM.....	24
Figure II.7. Spectroscopie UV-visible.....	26
Figure III.1.Variation du taux de décoloration du colorant tecocet rose en fonction du temps.....	28
Figure III.2. Variation du taux de décoloration du colorant tecocet bleu en fonction du temps.....	29
Figure III.3. Variation du taux de décoloration du colorant tecothren jaune en fonction du temps.....	30
Figure III.4. Variation du taux de décoloration du colorant tecocet rose, tecocet bleu et tecothren jaune en fonction du temps.....	31
Figure III.5 : Variation du taux de décoloration du colorant tecocet MREL rose, en fonction du temps à différentes concentrations.....	32
Figure III.6 : Variation du taux de décoloration du colorant tecocet MREL rose, en fonction du temps avec et sans irradiation UV.....	33

Liste des tableaux :

Tableau.I.1: Les classifications chimiques des colorants.....	05
Tableau I.2. Classification des procédés d'oxydation avancés.....	09
Tableau II.1 : Caractéristiques des colorants textiles.....	22

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale :

L'industrie des colorants joue un rôle essentiel dans le domaine de la chimie de nos jours. La production mondiale de ces colorants est estimée à 800 000 tonnes par an. Cependant, une partie de cette production, environ 140 000 tonnes par an, est rejetée lors des différentes étapes de fabrication et de coloration des tissus[1]. Les industries textiles, en particulier les étapes de teinture et d'ennoblissement, font largement usage de produits chimiques, certains d'entre eux étant nocifs pour la santé. Les colorants azoïques, notamment, sont connus pour leur potentiel cancérigène. Ces substances chimiques peuvent entraîner une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques lorsqu'elles sont rejetées dans l'environnement. Cette pollution représente un risque pour la santé humaine, ainsi que pour les écosystèmes aquatiques. La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène. Le principal inconvénient est le manque de connaissance des produits de dégradation générés, les produits finaux pouvant être plus toxiques que les colorants de départ [2].

Ce travail a pour but d'étudier la dégradation des colorants textiles par photocatalyse hétérogène. Les colorants utilisés (rose MREL, jaune 3RT, bleu SBGL) sont pris comme un modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/Visible. Cette technique permet de mesurer l'absorption de la lumière par les colorants à des longueurs d'onde spécifiques, ce qui permet d'évaluer leur concentration dans les échantillons et de suivre leur dégradation au fil du temps.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire contient deux parties :

La première partie est une revue bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : les colorants, les classifications des colorants et leurs impacts sur l'environnement et la santé. Dans la deuxième partie on parle des POAs et de la photocatalyse hétérogène.

Le deuxième chapitre nous résume les différents procédés de fabrication de textile au niveau de l'industrie et aussi les propriétés du photo catalyseur utilisée et sa méthode de préparation

Le troisième chapitre expose l'ensemble des résultats qu'on a interprété à partir de l'étude de traitement photocatalytique hétérogène commençant par une étude d'adsorption de colorant sur le catalyseur, suivi par une étude de décoloration et dégradation d'une solution de colorant.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction :

Le secteur de l'industrie textile en Algérie joue un rôle prépondérant, se positionnant au deuxième rang après le secteur agro-alimentaire, en raison de son importance et de la demande intérieure soutenue. Les besoins locaux en articles textiles s'élèvent à environ 150 millions d'unités par an. Toutefois, le secteur national ne parvient à satisfaire que 4% de ces besoins, laissant une part prédominante de 94% aux importations (GINIDEX ALGERIE, 2021).

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et produit des rejets liquides ayant une charge élevée en polluants de divers types. Les rejets des usines de teinture qui nécessitent l'utilisation de différents types de colorants sont classés parmi les sources de pollution les plus dangereuses. Au niveau mondial, l'industrie textile est responsable de la génération de jusqu'à 20% des eaux usées, lesquelles sont fortement polluées et renferment des concentrations significatives de substances acides et alcalines, de colorants, de métaux lourds et de composés organiques volatils. Dans cette section, nous présenterons des informations bibliographiques concernant les colorants, en abordant leur classification ainsi que les problèmes qu'ils posent en termes de pollution et de santé.

I.2. Historique des colorants :

Les colorants jouent un rôle prépondérant dans notre quotidien, et leur utilisation remonte à la préhistoire, où ils étaient d'origine naturelle, issus d'animaux ou de plantes. L'homme a toujours été fasciné par la couleur, une notion essentielle dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat.

Jusqu'à la fin du XIXe siècle, les couleurs étaient exclusivement obtenues à partir de matières naturelles, largement employées dans le processus de teinture textile[3], et pour les colorants textiles aujourd'hui on cite quelques-uns avec la date de création de chaque colorant on a la mauvéine 1856, lachrysoïdine 1876, magenta 1859 (colorant azoïque), triazinyl 1954[4,5].

I.3. Généralités sur les colorants :

Les colorants jouent un rôle essentiel parmi les composés organiques synthétiques et sont largement utilisés dans diverses industries telles que le textile, les encres, les plastiques, les tanneries, les cosmétiques, la coloration des métaux (comme l'aluminium anodisé), la photographie (en tant que sensibilisateurs) et la biologie (pour la coloration des préparations microscopiques) [6].

Les colorants se distinguent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux présents dans le spectre visible, qui s'étend de 365 nm à 750 nm[7].

Le rejet des colorants de textile dans les systèmes aquatiques cause des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, les colorants textiles comme le rouge congo, le bleu de méthylène, l'orange de méthyle, etc..., sont hautement cancérigènes et polluent l'eau lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux usées [8].

Les colorants de textile et leurs intermédiaires sont classés cancérigènes, ils peuvent aussi provoquer des actions sur le système nerveux central [9].

I.3.1. Classification des colorants :

Les colorants ont été classés de plusieurs façons (Figure I.1). Les principales bases de classification des colorants naturels sont leurs sources de production, leurs méthodes d'application sur les textiles et leur structure chimique [10].

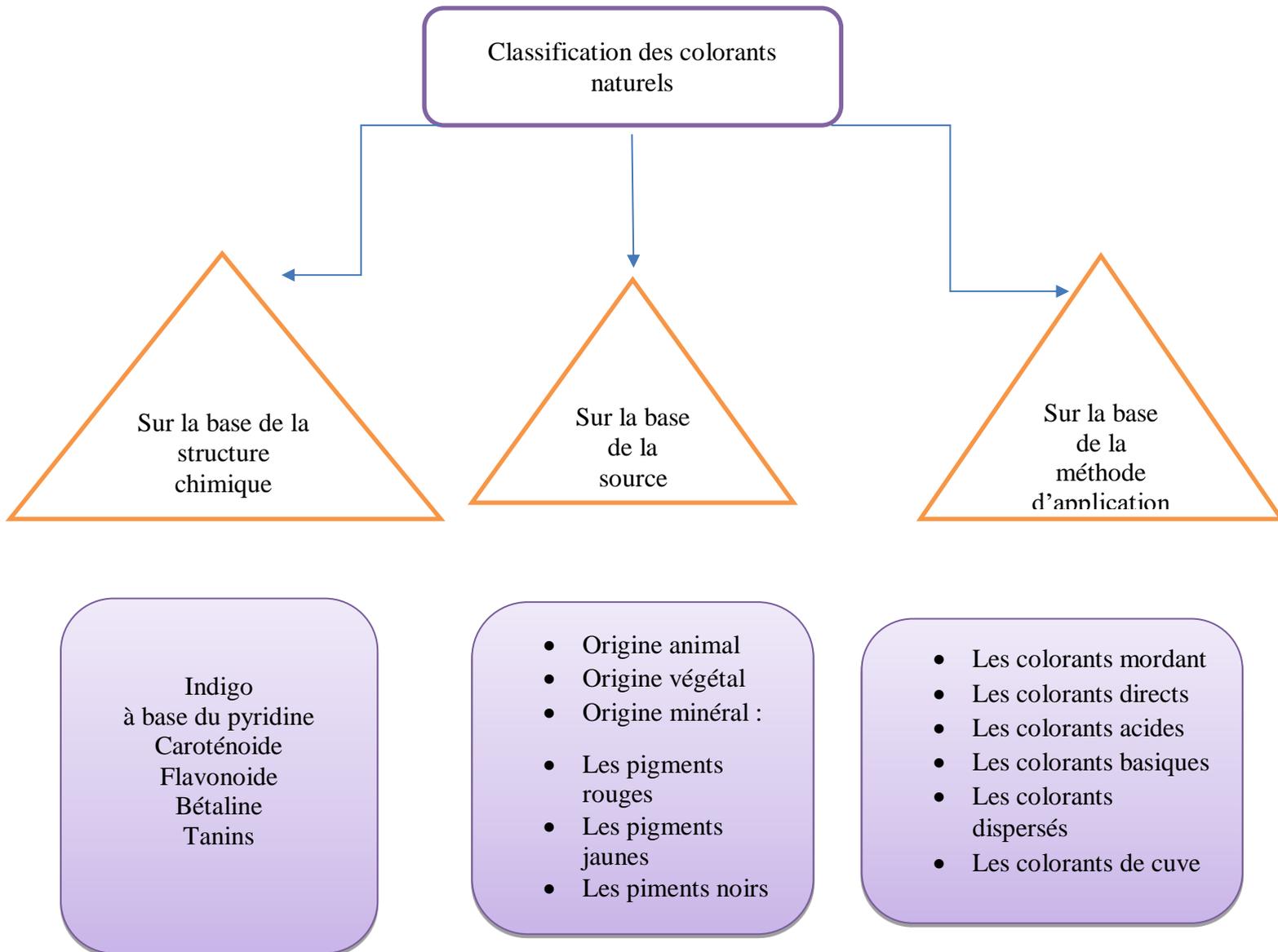
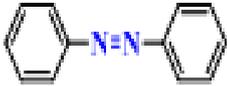
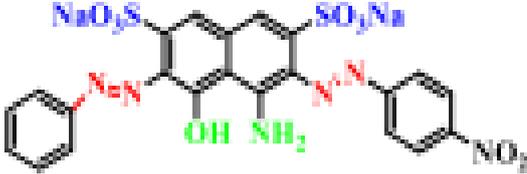
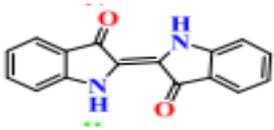
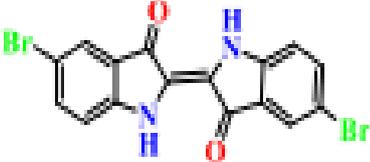


Figure I.1. Classification des colorants naturels

Les colorants se divisent en deux catégories principales : les colorants inorganiques et les colorants organiques, qui peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être effectuée en fonction de leur structure chimique ou de leur domaine d'application..

I.3.1.a. Classification chimique : Selon le groupe fonctionnel :

Colorant	Utilisation	Structure
<p>Azoïque : Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-)</p>  <p>Avec deux groupements alkyle identique ou non (azoïque symétrique et dosimétrique) [4]. Et concernant le groupement chromophore il a été découvert par Peter Griess en 1858 [11].</p>	<p>La teinture des fibres Cellulosiques</p>	
<p>Indigoïdes : Ce pigment d'indigo, d'une couleur bleu intense, appelé aussi, indigotine, est rendu soluble dans une cuve alcaline et réduite en oxygène [12]. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882</p> 	<p>Il est appliqué sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve</p>	

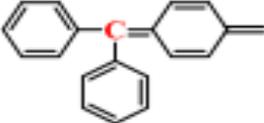
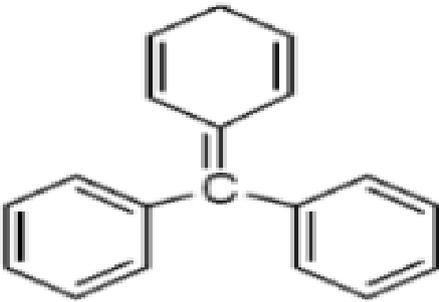
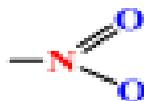
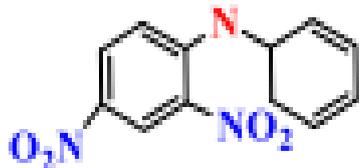
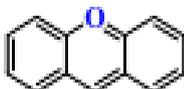
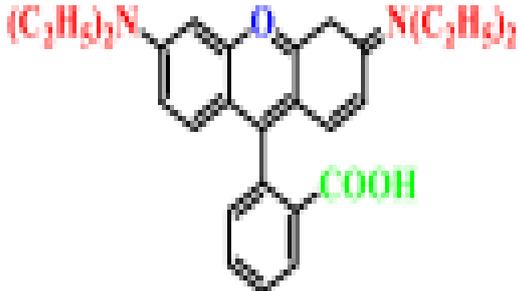
<p>Triphénylméthanés : Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogènesont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à vis du carbone méthanique [12].</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Colorants textile -Indicateur de pH. 	
<p>Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p> 	<ul style="list-style-type: none"> -Coloration de Papier. 	
<p>Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule C₁₃H₁₀O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Teinture de textile - alimentation - impression - cosmétique 	

Tableau.1.1: Classifications chimiques des colorants[10].

I.3.1.b. Classification selon le domaine d'application :

Les colorants peuvent être classés selon deux principaux modes : soit en fonction de leur constitution chimique, soit en fonction des méthodes d'application sur divers substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques...etc[13].

- **Colorants à mordant :**

Ce terme générique remonte à des origines très anciennes. En effet, de nombreux colorants naturels ne pouvaient se fixer sur les fibres textiles qu'après un traitement préalable de ces dernières[14]. Ce sont des colorants solubles et la plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes. (Figure I.2)[5].

Exemple :

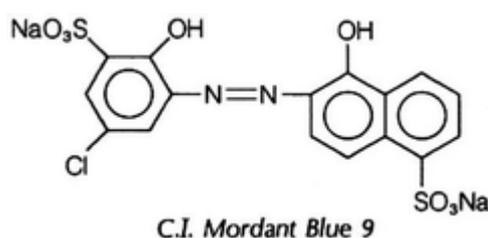


Figure I.2. Structure chimique d'un colorant à mordant.

- **Colorants acides ou anioniques :**

Les colorants acides sont des colorants solubles largement utilisés dans l'industrie textile pour la teinture des fibres animales et des fibres polyamides dans un milieu neutre ou légèrement alcalin. Ils se composent d'un groupe chromophore, responsable de l'effet de coloration, ainsi que d'un ou plusieurs groupes sulfonates qui leur confèrent leur solubilité dans l'eau (Figure I.3)[15].

Exemple :

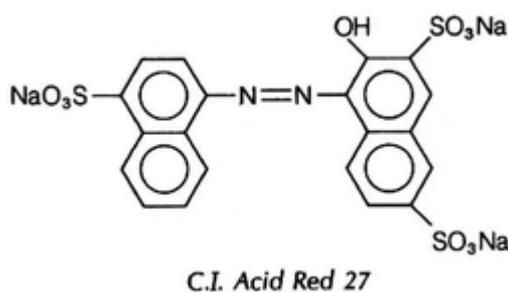


Figure I.3. Structure chimique d'un colorant acide.

•Colorants directs :

Un colorant direct, également connu sous le nom de "colorant substantif", est un colorant soluble couramment utilisé dans l'industrie textile. Il permet de teindre directement les fibres d'origine cellulosique, principalement à l'aide de colorants azoïques ou de phtalocyanines [16]. Parmi ces colorants, on trouve ceux utilisés pour la teinture des tissus de doublure ainsi que des fils de laine[17]. Tel que le colorant Bleu solophenyl. (**FigureI.4**)[18].

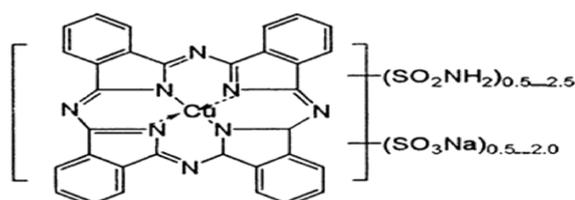


Figure I.4.Structure d'un colorant direct

• Colorant de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles qui sont rendus solubles grâce à l'utilisation d'agents réducteurs dans un milieu fortement alcalin. Ce processus, appelé cuve ou réduction, permet de teindre les fibres. Après la teinture, il est nécessaire d'oxyder les colorants pour régénérer leur forme insoluble au sein des fibres. Les colorants de cuve sont souvent utilisés pour la teinture d'articles en jean ou en denim(**FigureI.5**)[19].

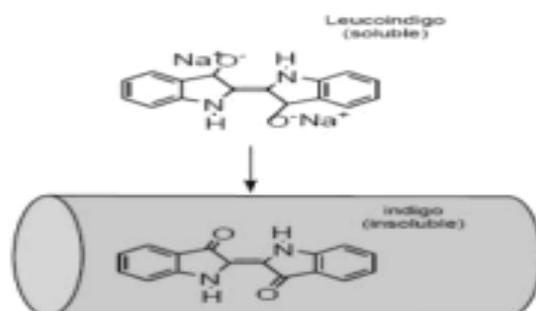


Figure I.5.Structure moléculaire de cuve.

I.4. Toxicité des colorants de textile :

En raison de leur large utilisation dans divers secteurs tels que le textile, les cosmétiques et l'agroalimentaire, les colorants représentent une source fréquente de pollution environnementale parmi les effluents industriels [20].

Les colorants synthétiques de type azoïque sont parmi les additifs colorants les plus répandus, cependant, on soupçonne que les métabolites de ces colorants puissent causer des effets toxiques [21].

En effet, leur toxicité découle principalement de la présence de groupes potentiellement cancérigènes, tels que les groupes aromatiques, phtalogènes, cyanurés, ainsi que des sels de barium et de plomb [22].

I.5. Conclusion :

La complexité de ces polluants et leurs couleurs affectent énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués (procédé physique, procédé biologique, procédé physico-chimique et leurs diverses combinaisons) Parmi les progrès les plus récents, basés sur les techniques d'oxydation avancé POAs.

I.6. Les techniques de traitement des colorants de textile :

Les POAs sont des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques [23].

Ces méthodes de traitement consistent soit à transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui vont subir par la suite un traitement biologique ou pour la dégradation des colorants en CO_2 et H_2O à l'aide du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [24]. Les procédés photochimiques d'oxydation avancés permettent la production des radicaux hydroxyles par la photolyse directe de l'eau (H_2O), ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) [25], ou par l'excitation d'un semi-conducteur [26,27].

Et tous ces procédés ont été développés ces trois dernières décennies [28].

Le radical Hydroxyle $\text{OH}\cdot$ peut être produit par différents procédés :

- la photolyse de l'eau, qui comporte la photolyse directe et la photolyse indirecte. La photolyse directe consiste en l'irradiation de l'effluent par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde appropriée ;
- la photolyse indirecte consiste à irradier l'eau à traiter en présence de peroxyde d'hydrogène ;
- le procédé Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$;
- la photocatalyse, qui regroupe la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène [23].

I.6.1. Classification des procédés d'oxydation avancés : (voir Tableau I.2)

Tableau I.2. Classification des procédés d'oxydation avancée :

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène
Sonolyse	(UV / H_2O_2)
Radiolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O_3)
Peroxonation (O_3 / H_2O_2)	UV / H_2O_2 / O_3
Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	Photocatalyse hétérogène
	Photo-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)

I.7. Le radical hydroxyle :

I.7.1. Définition :

Le radical hydroxyle, noté $\text{OH}\cdot$, est un radical libre qui se forme spontanément dans la vapeur d'eau atmosphérique grâce à l'action du rayonnement solaire en présence de certains polluants tels que l'ozone et le protoxyde d'azote. Toutefois, en raison de sa grande réactivité, le radical $\text{OH}\cdot$ disparaît presque instantanément après sa formation. [29]

Il peut être produit par différents procédés (**figure I.6**) :

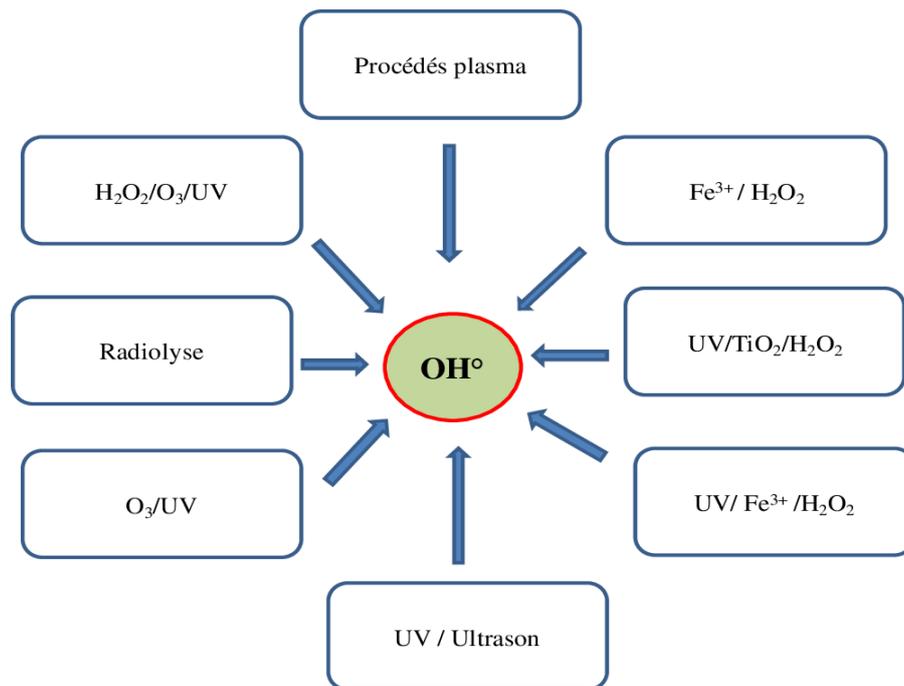


Figure I.6.Présentation des principaux procédés avancés d'oxydation [30].

I.7.2 Avantages :

Les radicaux hydroxyles ont été identifiés comme des oxydants particulièrement efficaces pour le traitement de la pollution de l'eau, car ils répondent à un ensemble de critères rigoureux [31]:

Ils ne génèrent pas de pollution secondaire.

Ils ne présentent pas de toxicité.

Ils ne sont pas corrosifs pour les équipements.

Ils offrent une rentabilité optimale.

Ils sont relativement faciles à manipuler.

I.8. La Photocatalyse :

I.8.1. Historique :

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930[26,25], au Japon par le professeur Akira Fujishima.

Les études portant sur la photocatalyse ont connu des avancées significatives au cours des années 70, en particulier en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs, plus précisément des oxydes métalliques à large bande interdite, suite aux travaux de Fujishima et Honda [27]. Vers le milieu des années 80, l'intérêt s'est déplacé vers d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs, et la recherche s'est focalisée sur leur utilisation dans la dégradation des polluants par le biais de l'action photocatalytique[28].

I.8.2. Définition :

La photocatalyse hétérogène est apparue à la fin du 20^e siècle en tant que nouveau "Procédé d'Oxydation Avancé" (POA). Actuellement, plus de 1000 articles sont publiés chaque année concernant ce domaine émergent [31, 32]. La photocatalyse vise à accélérer les réactions chimiques en utilisant des catalyseurs activés par l'absorption de photons [33]. Ces photosensibilisateurs (PS) ou photocatalyseurs (PC) modifient le mécanisme réactionnel et sont régénérés à la fin de la réaction.

I.8.3. Principe :

La photocatalyse hétérogène est une technologie qui repose sur l'irradiation d'un catalyseur, généralement un semi-conducteur tel que le dioxyde de titane (TiO₂). Lorsqu'il est photo-excité, le semi-conducteur peut former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons, ce qui induit des réactions d'oxydoréduction. Lorsque les photons absorbés ont une énergie supérieure à l'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires électron-trou se forment dans le semi-conducteur (des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction), comme illustré dans la **Figure I.7**.

Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer vers la surface du semi-conducteur, où elles réagissent avec les espèces adsorbées. Parmi les divers semi-conducteurs photocatalytique, le dioxyde de titane (TiO₂) semble particulièrement adapté au traitement des eaux. En effet, il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et possède une activité photocatalytique notable [34]

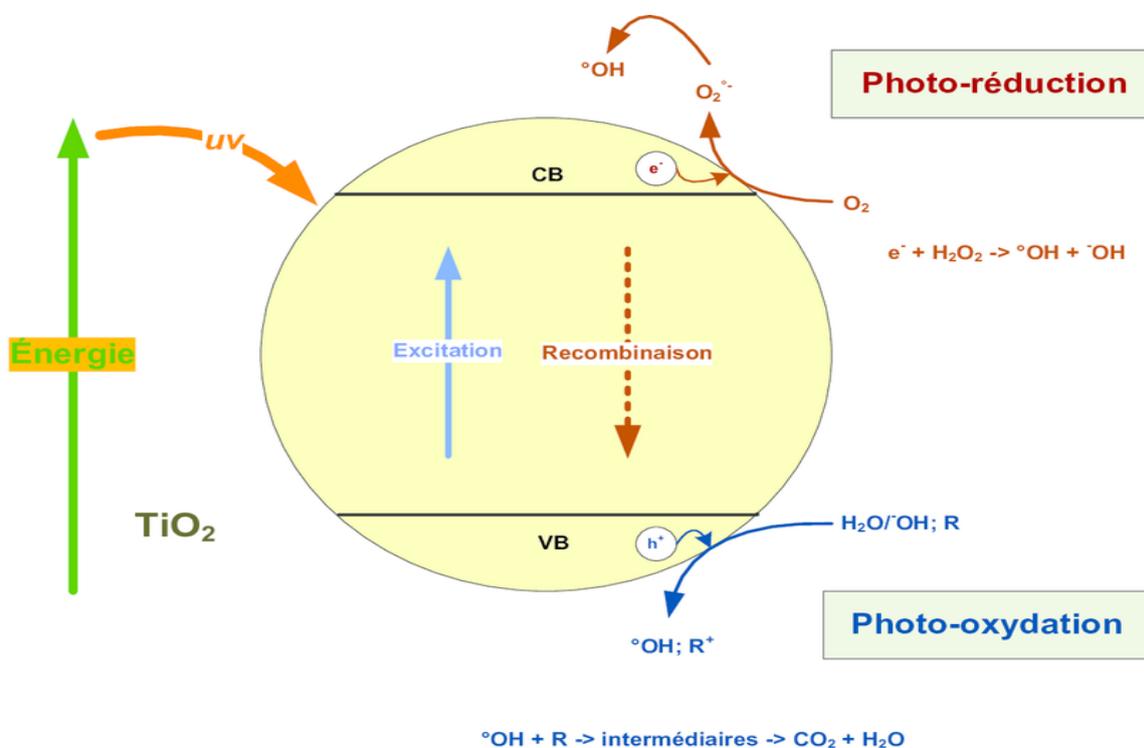


Figure I.7. Photo-excitation d'un semi-conducteur [35].

I.8.4. Les étapes clés dans le processus de la photocatalyse hétérogène :

Le processus de photocatalyse hétérogène peut être décomposé en cinq étapes indépendantes, similaires à celles d'un procédé de catalyse hétérogène. Ces étapes comprennent [36] :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide

I.8.5. Paramètres affectant l'activité photocatalytique :**I.8.5.a. La concentration initiale en polluant, Modèle de Langmuir –Hinshelwood :**

Pour une concentration initiale faible de polluant, la vitesse de photo minéralisation de ce polluant organique peut être décrite par la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Cependant, plusieurs cas sont tous d'abord à envisager au préalable :

- La réaction se produit entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant,
- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé,
- La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution,
- La réaction se produit entre les deux espèces en solution

I.8.5.b. Le flux lumineux :

Les expériences ont révélé qu'au-delà d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction décroît, réduisant l'ordre de réaction de 1 à 0,5 [37,38].

Cette diminution peut être attribuée à la formation d'un excès d'espèces photo-générées, telles que les électrons (e^-), les trous (h^+) et les radicaux hydroxyle (OH^\bullet)[39]. Par ailleurs, pour des flux lumineux très élevés, on observe même des vitesses d'ordre 0, ce qui indique que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de l'irradiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [40,41]. Actuellement, ce phénomène est observé plus fréquemment dans les travaux menés sur des photocatalyseurs supportés et/ou dans des conditions d'agitation réduite, ce qui entraîne une diminution de la surface de contact avec la solution. L'intensité à laquelle le changement d'ordre se produit varie en fonction des conditions expérimentales spécifiques du système [42].

I.8.5.c. Le rendement quantique :

En photochimie, le terme "rendement quantique" est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales. Il est défini comme le rapport entre le nombre de molécules ayant réagi et la quantité de photons absorbés par le système [43].

En pratique, il est extrêmement difficile de déterminer la quantité de photons absorbés par le catalyseur. Pour réaliser ce calcul, il serait nécessaire de :

- Évaluer l'absorption de la lumière dans un mélange réactif complexe qui change de composition au cours de la réaction.
- Déterminer le flux de photons atteignant la surface du catalyseur.
- Estimer la proportion de photons qui sont absorbés et diffusés.

I.8.5.d. Le pH de la solution :

Le pH de la solution aqueuse exerce une influence considérable sur la charge de surface du catalyseur utilisé. Pour le catalyseur le plus couramment employé en photocatalyse, le TiO₂, le pH auquel la charge de surface de l'oxyde est nulle est d'environ 6,5. En dehors de cette plage de pH, la surface de l'oxyde est chargée. Cette variation de charge de surface a un impact significatif sur la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés, principalement en raison de l'apparition d'interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

La vitesse de dégradation de certains polluants peut également varier en fonction du catalyseur utilisé [44]. Les catalyseurs supportés présentent un avantage majeur en termes de séparation des particules catalytiques de l'eau traitée lors des réactions d'oxydation photochimique.

FERNANEZ a réalisé des essais en utilisant différentes méthodes de dépôt du TiO₂ sur divers substrats tels que le verre, le quartz et l'acier. Il a constaté que le TiO₂ déposé sur du quartz présente une meilleure activité par rapport aux autres supports utilisés. Cette activité est corrélée à la présence d'impuretés cationiques telles que le Si⁴⁺ et le Na⁺ dans la couche déposée [44].

I.8.5.f. Type du colorant :

TANAKA a démontré que, en ce qui concerne la dégradation des colorants azoïques, les composés mono-azoïques sont plus facilement dégradables que les composés diazoïques.

De plus, l'effet de la concentration du polluant sur la cinétique de dégradation et la capacité d'adsorption du TiO₂ ont également été étudiés [45].

I.9. Conclusion :

Dans cette étude bibliographique, nous avons souligné l'importance des colorants textiles qui présentent des propriétés toxiques et nécessitent donc un traitement efficace avant leur rejet dans l'environnement naturel. Dans cette optique, nous avons exposé en détail le procédé de la photocatalyse comme méthode de traitement des colorants textiles.

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes

II.1.Introduction :

Le présent chapitre est structuré en deux parties distinctes. La première partie se concentre sur la description de l'industrie textile, qui constitue le contexte de travail expérimental, ainsi que sur les équipements et machines de teinture utilisés. La deuxième partie est dédiée à l'étude de la photo-dégradation des colorants textiles en présence d'un photocatalyseur supporté.

II.2. Société de l'industrie SEBDOU (EATIT) :

L'EATIT est une entreprise Algérienne d'industrie textile située au niveau du SEBDOU wilaya (Tlemcen), c'est le complexe le plus important au niveau national en production des tissus de gendarmerie.



FigureII.1.Complexe Textile Industriel De SEBDOU

II.2.1. Procédé de fabrication :

La teinture industrielle est l'un des ennoblissements qui permettent de colorer une matière textile ou un vêtement. Méthodes, machines, types de colorants, contrôle qualité...

Du textile « brut » au produit fini, quelles sont les différentes étapes de production et les procédés utilisés ?

➤ Flambage :

La première étape à laquelle le tissu est soumis est le déboufrage, visant à éliminer les duvets présents sur le tissu afin de le rendre parfaitement lisse. Cependant, en raison de la panne de la machine flambeuse et du fait que cette étape n'est pas strictement indispensable, elle est actuellement omise. Ainsi, le tissu passe directement à l'étape suivante.

➤ Désencollage :

L'étape suivante est celle de la désencollage, qui vise à éliminer la colle appliquée aux fils du tissu par l'encolleuse. Ce processus est réalisé par lavage sur une machine appelée désencolleuse à rouleau.

En effet, cette colle peut entraver une bonne adhérence entre la teinture et le tissu, et peut également provoquer une décoloration prématurée en se libérant avec la teinture lorsque le tissu est exposé à l'eau. L'opération suivante est la caustification.

➤ **Caustification :**

La caustification est une opération qui vise à conférer une hydrophilie accrue (une absorption rapide de l'eau) au tissu ainsi qu'une affinité élevée (une adhésion) envers le colorant. Dans ce processus, la désencolleuse joue un rôle important. Une fois la caustification terminée, le tissu passe à l'étape suivante, qui est la teinture.

➤ **Teinture :**

La teinture est l'art de donner une couleur au tissu, et elle est réalisée à l'aide de colorants réactifs. Le tissu est imprégné d'un mélange de colorant et d'un agent fixateur, généralement un alcali. Cette réaction chimique se déroule pendant une période de deux à quatre heures. Par la suite, un rinçage à une température de 90°C ou 95°C est effectué afin d'éliminer les colorants qui n'ont pas été fixés en raison de la saturation du matériau[46].

II.2.2. Principes généraux de la teinture :

Un colorant est une molécule qui contient un groupe chromophore, un système conjugué qui peut interagir avec la lumière et donner lieu à une perception de couleur [47].

La teinture des textiles requiert l'utilisation de divers produits chimiques et auxiliaires pour faciliter le processus de teinture. Certains de ces produits sont spécifiques à un procédé particulier, tandis que d'autres peuvent être utilisés dans plusieurs procédés. Certains auxiliaires, tels que les dispersants, sont déjà présents dans la formulation du colorant, mais souvent, d'autres produits auxiliaires sont ajoutés au bain de teinture pendant le processus. Il est important de noter que les produits auxiliaires, en général, ne demeurent pas sur le matériau après la teinture, mais se retrouvent plutôt dans les effluents.

Il existe différentes techniques de teinture :

1-Tout d'abord, le colorant, préalablement dissous ou dispersé dans le bain de teinture, se diffuse à partir du bain vers le support textile [48].

2-La deuxième étape consiste à ce que le colorant s'adsorbe à la surface de la matière textile.

3-Le colorant diffuse ou migre à l'intérieur de la fibre jusqu'à ce qu'elle soit uniformément teinte. La pénétration du colorant dans la fibre nécessite que celle-ci soit accessible. En général, l'accès à la fibre est favorisé par la température. Les fibres hydrophobes ne deviennent accessibles au colorant qu'au-dessus de 100°C (Figure II.2).

4-Le colorant doit être fixé dans des sites appropriés à l'intérieur du support. Différents mécanismes de fixation sont connus, allant de la réaction chimique du colorant avec la fibre pour former une liaison covalente (colorants réactifs)



Figure II.2. Dispositif pour la préparation des colorants dispersés

Les textiles peuvent être teints au cours de n'importe quelle phase du procédé de fabrication de sorte que les procédés de coloration suivants sont possibles :

- Teinture sur floc ou en bourre,
- Teinture sur ruban peigné : les fibres sont disposées en mèches légèrement retordues avant teinture,
- Teinture sur câble : elle consiste à teindre des filaments continus (appelées câbles) produits lors du filage des fibres synthétiques,
- Teinture sur fil,
- Teinture en pièces (par exemple tissus, tricots et non tissés),
- Produits finis (articles confectionnés, moquettes, tapis de salle de bain, etc.) [49].

II.2.3. Les colorants textiles :

Les colorants qui ont fait l'objet de cette étude sont des colorants commerciaux utilisés par la société EATIT de SEBDOU.

Les bains de teinture épuisés dans les procédés de teinture en discontinu, les bains de teinture résiduels et les eaux provenant des opérations de lavage contiennent souvent une proportion de colorant non fixé. Les taux de fixation peuvent varier significativement selon les différentes classes de colorants, et ils peuvent être particulièrement bas pour les colorants réactifs utilisés sur le coton, ainsi que pour les colorants au soufre.

Le degré de fixation d'un colorant dépend de plusieurs facteurs tels que le type de fibre, la teinte et les paramètres de teinture. En raison de cette variabilité, les valeurs des taux de fixation ne peuvent être fournies qu'à titre indicatif. Néanmoins, elles sont utiles pour estimer la quantité de colorants non fixés présents dans les eaux résiduaires.

Les colorants ne sont généralement pas biodégradables dans des conditions oxydantes, bien que certains d'entre eux puissent se dégrader dans d'autres conditions, tels que les colorants azoïques

qui peuvent subir une dégradation en conditions anoxiques et anaérobies. Les colorants moins solubles dans l'eau, tels que les colorants dispersés, de cuve, au soufre, certains colorants directs et les pigments, peuvent être en grande partie éliminés des eaux résiduaires par des processus tels que la coagulation/précipitation ou l'absorption/adsorption sur les boues activées. La quantité de boues activées dans l'unité de traitement des eaux et la quantité de colorant à éliminer constituent les facteurs clés pour déterminer l'efficacité de l'élimination d'un colorant de l'effluent.

Le premier effet observable dans le milieu récepteur est la coloration de celui-ci. Des concentrations élevées de colorants peuvent non seulement avoir un impact esthétique, mais également perturber la photosynthèse, ce qui peut affecter la vie aquatique.

On va citer deux grands types de colorants qui se trouvent à la société EATIT de SEBDOU :

II.2.3.a. Les colorants BEMACRON :

Les colorants BEMACRON (figure. II.3(a) et (b)) sont des colorants dispersés destinés à la teinture du polyester, tant par épuisement que selon le procédé Thermosol. Ce vaste éventail de produits peut être divisé en trois catégories principales et deux catégories spéciales ce qui facilite la sélection du colorant le mieux adapté [51].

Sur la base des critères imposés par la technique de teinture, les colorants BEMACRON peuvent être divisés d'abord en ces trois catégories principales :

- Colorants BEMACRON-S
- Colorants BEMACRON-SE
- Colorants BEMACRON-E

En plus ces trois catégories principales, l'éventail de produits offre deux catégories spéciales, soit :

- Colorants BEMACRON-E-RD
- Colorants BEMACRON-SE-RDL



Figure II.3.a. Colorants BEMACRON (a) [51].



Figure II.3.b. Colorants BEMACRON (b) [51].

II.2.3.b. Les colorants BEZATHREN :

Les colorants BEZATHREN (**Figure II.4**) sont des colorants de cuve au niveau de solidité élevé caractéristiques pour cette classe de colorants. Il est possible de les utiliser pour toutes les fibres cellulosiques telles que le coton, le lin et la cellulose régénérée ; ils satisfont aux exigences les plus élevées. Aucune autre classe de colorants, ne permet d'obtenir une solidité aussi élevée à la lumière, à l'humidité et au chlore sur des fibres de cellulose.

La forme commerciale des BEZATHREN porte l'appellation « micro ». Cette appellation indique qu'il s'agit des colorants de cuve finement dispersés permettant une utilisation dans tous les procédés de teinture courante.

Les colorants BEZATHREN sont des colorants insolubles dans l'eau transformés en leur co-dérivés solubles par réduction alcaline. Sous cette forme, les colorants montent sur la cellulose de façon substantive. Un retraitement oxydant permet de reformer alors le colorant résistant insoluble [52].

En raison de leur comportement tinctorial différent, les colorants BEZATHREN se classe selon les catégories suivantes :

- Procédé IK
- Procédé IW
- Procédé IN

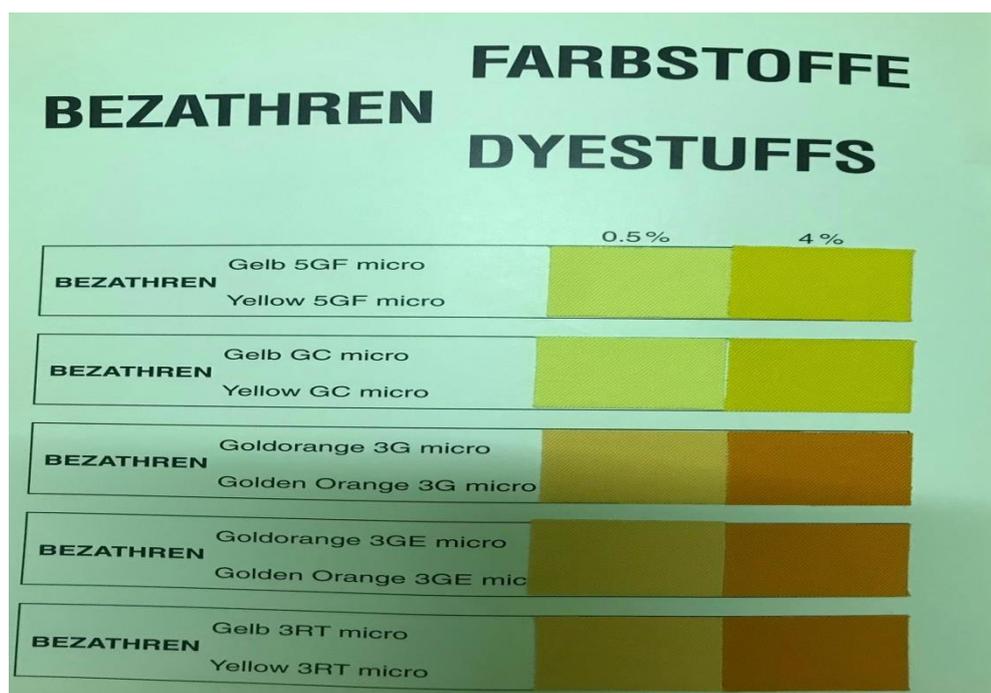


Figure II.4.Colorants BEZATHREN [53].

Les colorants qui ont fait l'objet de notre étude qui ont été fournis par le complexe de textile de SEBDOU (EATIT) sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 .Caractéristiques des colorants textiles[54].

Nom du colorant	Type du colorant	λ max (nm)	pHi
Tecocet rose MREL	Colorant dispersé	226.96	8
Tecothren jaune 3 RT	Colorant de cuve	228.35	6,7
Tecocet bleu SBGL	Colorant dispersé	230.43	6,5

Les colorants sont caractérisés par leur pH et leurs spectres d'absorbance et principalement la longueur d'onde à l'absorbance maximale.

Les trois colorants ont été utilisés comme colorant pour la préparation des solutions des effluents synthétiques de textile, ceux-ci ont été préparés en dissolvant le colorant directement dans l'eau distillée, ensuite on fait une dilution pour avoir la concentration souhaitée.

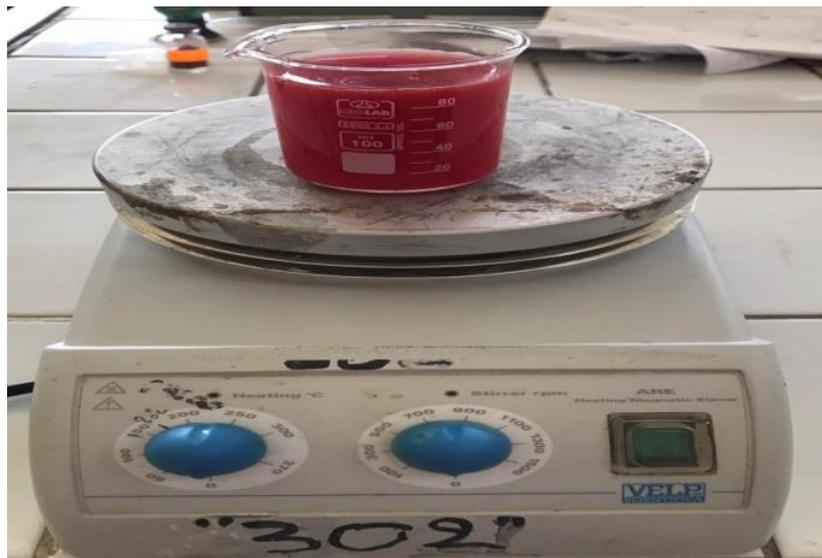
Les concentrations étudiées sont : 20, 30 et 50 mg/L(figure II.5).



Colorant en poudre



Dissolution du colorant dans l'eau



Agitation de la solution

Figure II.5. Etapes de préparation de solution synthétique

II.3. Dégradation des colorants de textile par photocatalyse :

II.3.1. Description de l'installation expérimentale :

Dans cette partie, nous allons étudier la décoloration des colorants textiles mentionnés dans le tableau II.1 par le biais de la photocatalyse hétérogène, en utilisant un photocatalyseur supporté à base de manganèse.

La photocatalyse sera réalisée dans un réacteur photocatalytique. L'installation comprend principalement un réacteur en mode batch exposé au rayonnement d'une lampe ultraviolette de type UVC d'une puissance de 15 W. La solution colorée circulera dans le réacteur pendant 2 heures sous agitation magnétique.

L'activité de décoloration sera surveillée en fonction du temps d'irradiation UV afin de mesurer le taux de décoloration

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

$$Y_{col} = 100 \cdot (1 - A_{tf}(\lambda_{max})/A_{t0}(\lambda_{max})) \dots\dots (1)[55].$$

II.3.2. Photocatalyseur à base du Manganèse :

a. Protocole de synthèse :

Le protocole de la préparation des manganésosilicates mésoporeux désignés par le terme MnSM est donné sur la **figure.II.7**. Le matériau est préparé par un assemblage de nanoparticules de zéolithes de type Mn-MFI autour d'un copolymère du type P123 en milieu fortement acide, le rapport molaire entre le silicium et le manganèse est Si/Mn=20.

Ce catalyseur est déjà préparé, calciné et caractérisé par Melle DAOUDI Chahrazed dans le cadre de sa thèse de Doctorat.

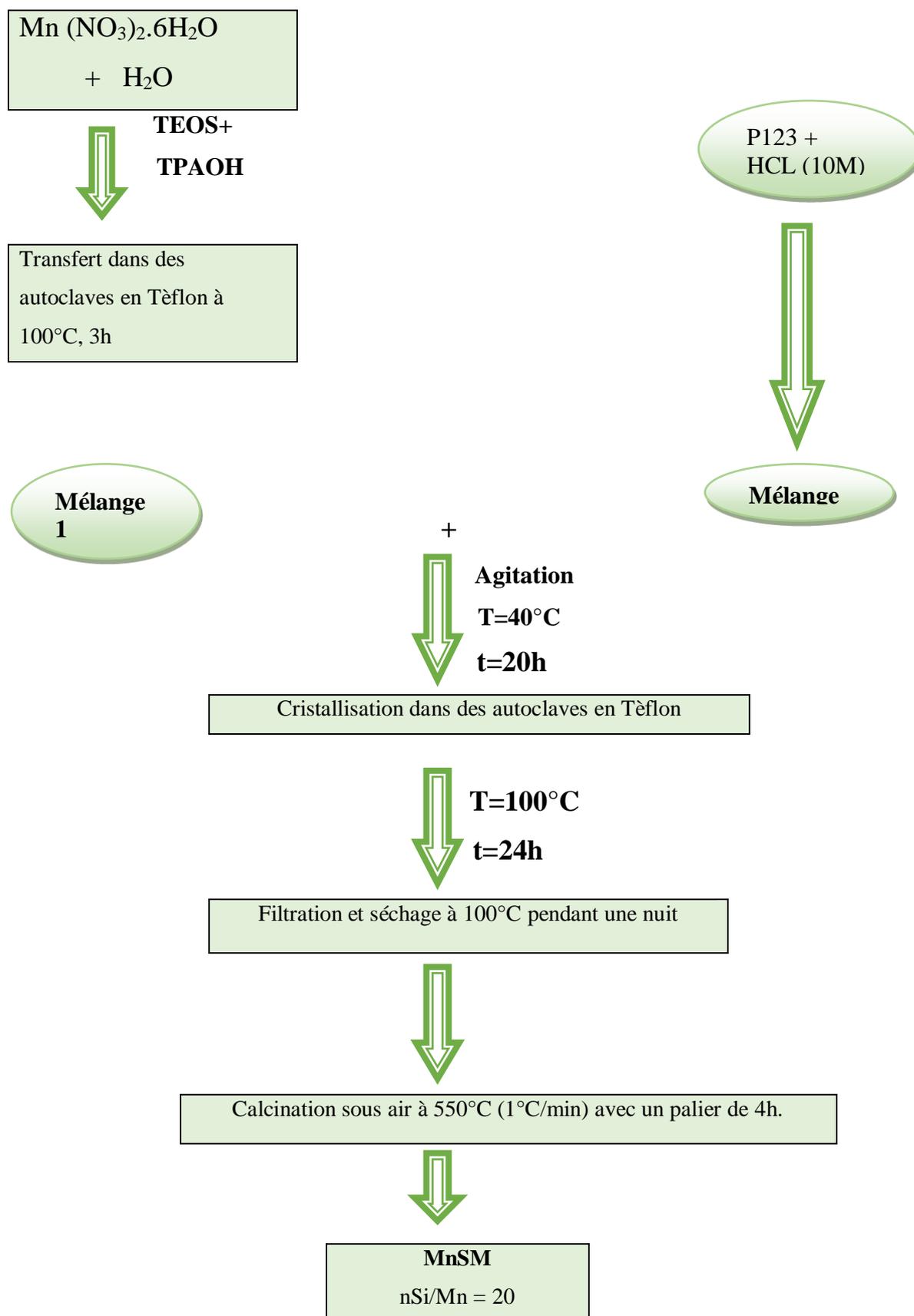


Figure. II.6. Protocole de préparation des catalyseurs MnSM

b. Caractéristiques du photocatalyseur MnSM :

- Une surface spécifique élevée (de l'ordre de 508 m²/g).
- Une stabilité thermique importante
- Une forte acidité.
- Un diamètre des pores plus élevé supérieur à 3 nm
- Energie de gap à environ 2,3 eV ;

II.3.3. Matériels et Produits chimiques :

- Le photocatalyseur MnSM.
- Le colorant textile
- L'eau distillée
- Lampe UV
- PH-mètre

II.3.4. Mode Opérateur :

50 mg du catalyseur sont ajoutés à une solution aqueuse du colorant contenue dans un réacteur en quartz. La suspension est mise sous agitation dans l'obscurité pendant 30 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption/ désorption ; l'adsorption à la surface du catalyseur étant une étape initiale et primordiale à l'oxydation du colorant,

Une fois l'équilibre est atteint on prend un prélèvement, et on lance la lampe UV. Des prélèvements de 2.5mL seront effectués toutes les 15 minutes.

L'effet de quelques paramètres opérationnels sur l'abattement de la couleur par photocatalyse sera également étudié.

II.4. Techniques de caractérisation par UV-Visible :**II.4.1. Principe :**

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400nm). La méthode spectrophotométrique nécessite pour son utilisation, l'établissement des courbes d'étalonnage qui relient l'absorbance à la concentration de l'échantillon à analyser, plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe de lumière dans les limites de proportionnalité fixées par la loi de Beer-Lambert.

Les analyses sont effectuées dans l'ultraviolet et le visible [56].

Avec:

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l$$

ϵ : coefficient d'absorption molaire ou d'extinction (dm³ . mol⁻¹ . cm⁻¹)

C : concentration molaire (mol. dm⁻³)

l : longueur de la cuve (cm)

I_0 : intensité de la lumière incidente,

I : intensité de la lumière transmise (I inférieure à I_0)



Figure II.7. Spectroscopie UV-visible

II.4.2. Applications de la loi de Beer-Lambert :

La présente loi est fréquemment employée dans de multiples procédures de dosage concernant des espèces chimiques à coloration. En ce qui concerne les composés dépourvus de couleur, il est parfois envisageable de former des complexes colorés. Il convient de noter que cette loi demeure valide uniquement pour des concentrations faibles, et en général pour des absorbances inférieures. Dans tous les cas pour s'assurer que la loi est vérifiée dans le domaine d'étude choisi, il suffit de tracer l'absorbance en fonction de la concentration ($A = f(c)$).

CHAPITRE III

Résultats & Discussions

III.1. Dégradation des colorants de textiles par photocatalyse :

Dans cette partie nous avons étudié la décoloration des colorants textiles suivants : tecocet rose MREL, Tecothren jaune 3RT et Tecocet bleu SBG par photocatalyse hétérogène en utilisant un catalyseur à base du Manganèse (Mn) supporté sur un matériau mésoporeux silicique préparé par un assemblage de nanoparticules des zéolithes autour d'un copolymère tribloc.; pour tous les colorants, la concentration en colorant est de 20 mg/L, le temps de la réaction est de 2 heures et la masse du catalyseur est de 50 mg . L'activité a été suivie par la variation du taux de décoloration en fonction du temps d'irradiation UV.

III.2. Etude de la dégradation du colorant tecocet rose :

Nous avons testé en premier lieu la décoloration d'une solution du colorant tecocet rose ; les résultats obtenus après deux heures d'exposition sont représentés sur la figure III.1.

Lors de la dégradation du colorant rose, nous constatons un taux de décoloration très faible (27% après 2heures de réaction), L'absorbance maximale est $A= 2.34$ pour une longueur d'onde maximale de l'ordre de 227 nm .

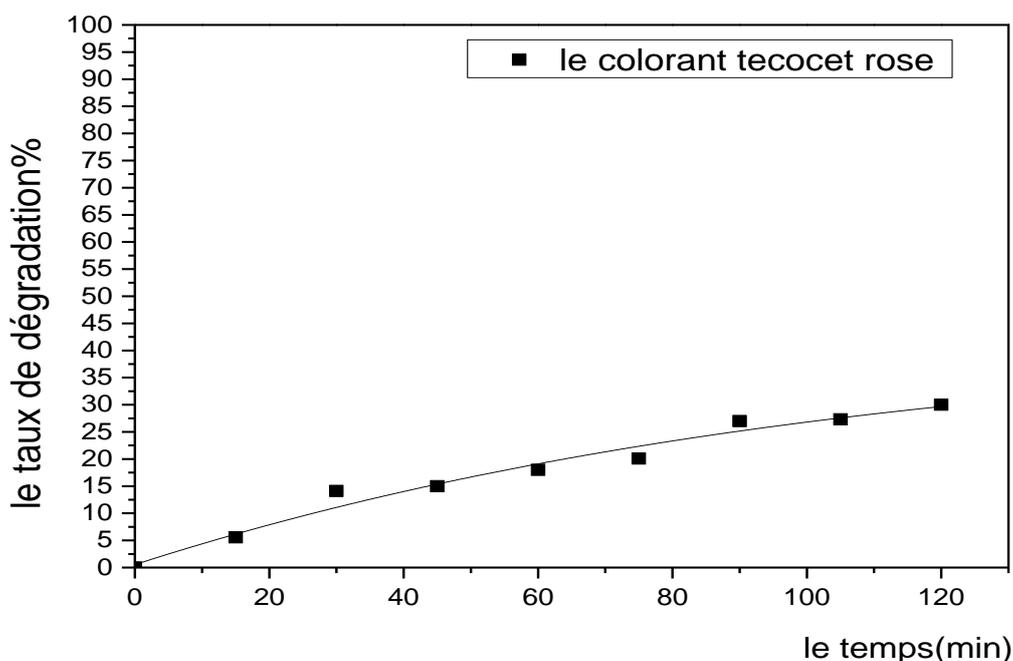


Figure III.1. Variation du taux de décoloration du colorant tecocet rose en fonction du temps

III.3. Etude de la dégradation du colorant tecocet bleu :

Nous avons testé ensuite la décoloration d'une solution du colorant tecocet bleu ; les résultats obtenus après deux heures d'exposition sont représentés sur la **Figure III.2**.

Lors des 30 premières minutes, la vitesse de décoloration du colorant bleu est lente ($< 15\%$), on atteint un taux de décoloration de 67% après 2 heures de réaction. L'absorbance maximale est $A = 1.05$ pour une longueur d'onde maximale de l'ordre de 230 nm .

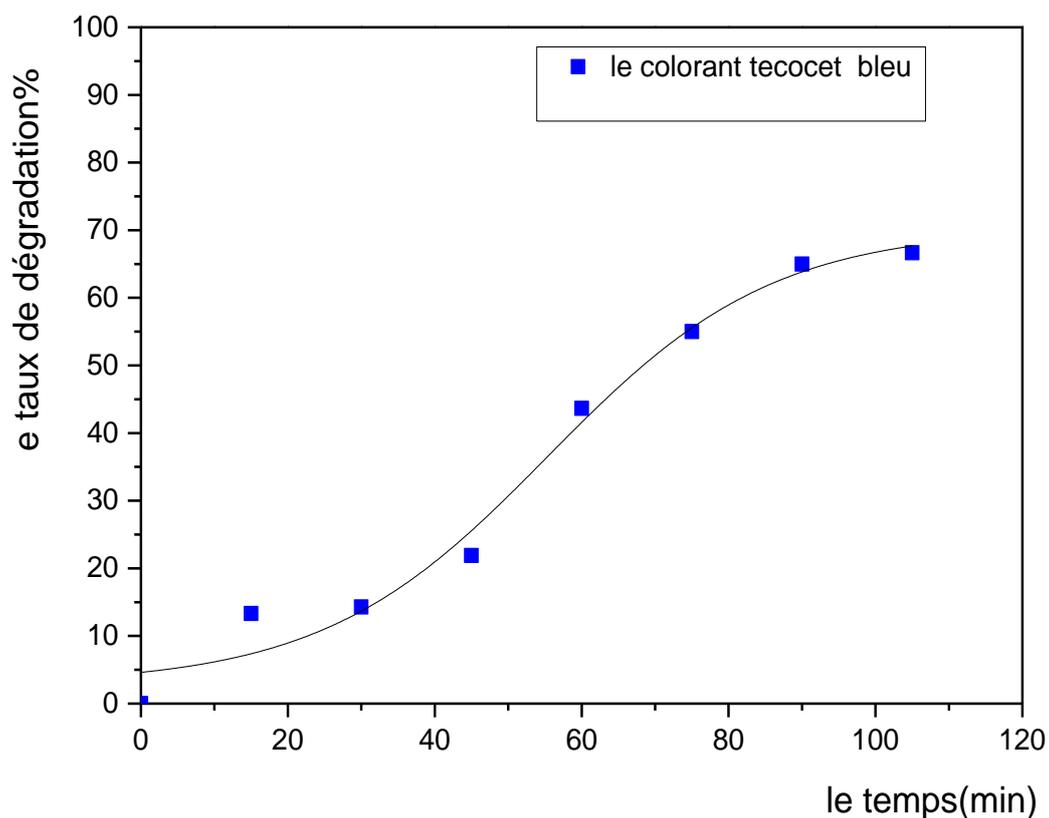


Figure III.2. Variation du taux de décoloration du colorant tecocet bleu en fonction du temps

III.4. Etude de la dégradation du colorant tecothren jaune:

Nous avons testé la décoloration d'une solution du colorant tecothren jaune ; les résultats obtenus après deux heures d'exposition sont représentés sur la figure III. 3.

Lors des 30 premières minutes, la vitesse de décoloration du colorant jaune est lente (< 20%), on atteint un taux de décoloration de 97% après 2 heures de réaction. L'absorbance maximale est $A= 2,06$ pour une longueur d'onde maximale de l'ordre de 228 nm .

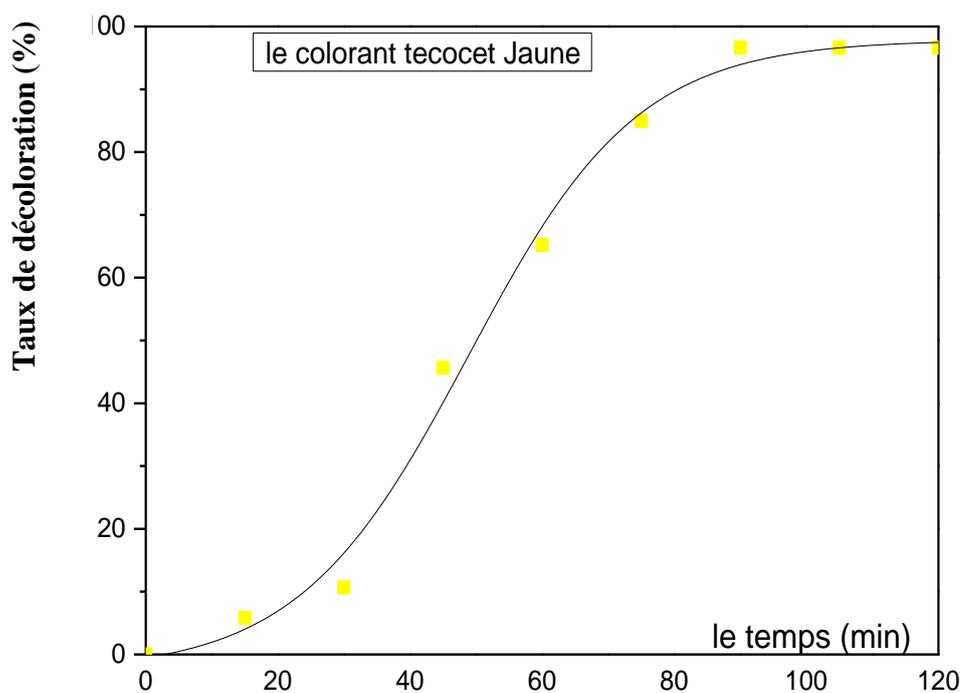


Figure III.3. Variation du taux de décoloration du colorant tecothren jaune en fonction du temps

III.5.Effets de quelques paramètres opérationnels sur l'abattement de la couleur par photocatalyse :

III.5.1. Effet du type de polluant (colorant) :

Dans la figure III.4 nous avons représenté le taux de décoloration de trois colorants (tecocet rose, tecocet bleu et tecothren jaune) à une même concentration (20 mg/L) en utilisant le même catalyseur MnSM ($m=50$ mg), d'après la figure III.4, on remarque que quel que soit le colorant étudié le taux de décoloration devient plus important qu'après 1 heure de réaction.

Au bout de deux heures de réaction, nous avons atteint un taux de décoloration de 27, 67 ; 70.25 et 97% pour le rose, le bleu et le jaune respectivement : la composition des molécules a un effet important sur la décoloration des solutions colorées ; les colorants de cuve (tecothren jaune) se dégradent plus facilement que les colorants dispersés (tecocet rose et tecocet bleu).

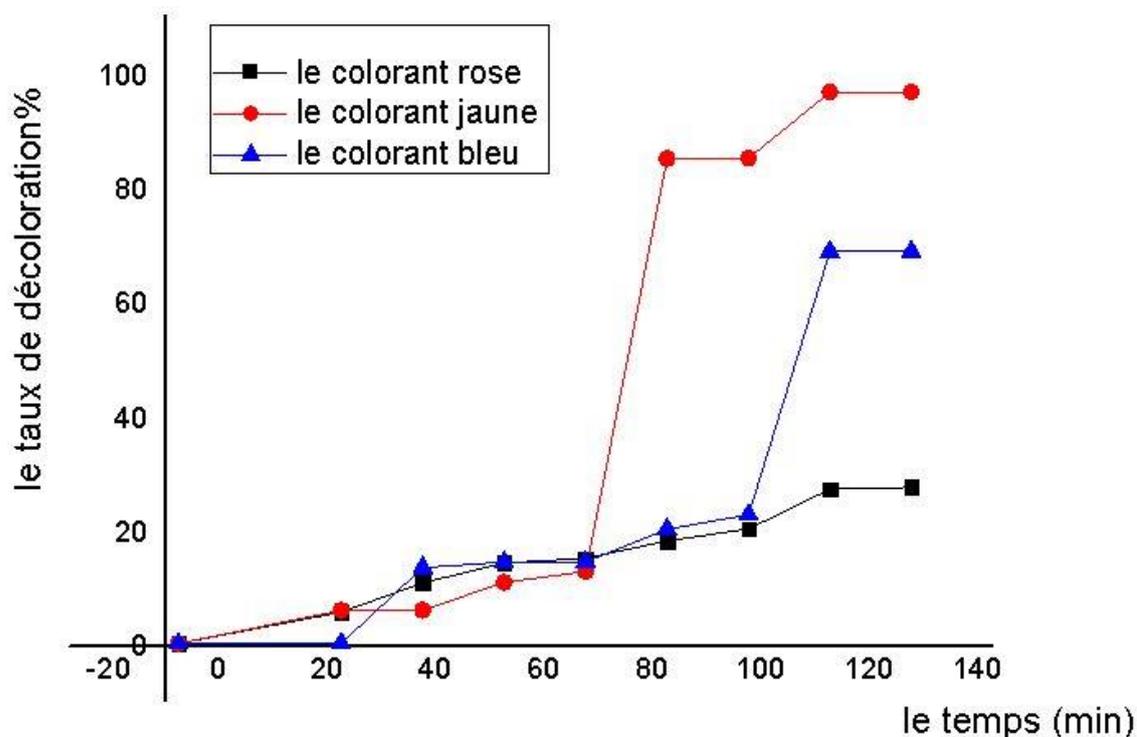


Figure III.4. Variation du taux de décoloration du colorant tecocet rose, tecocet bleu et tecothren jaune en fonction du temps

III.5.2. Effet de la concentration initiale en polluant (colorant) :

Afin d'évaluer l'effet de la concentration de polluant sur la décoloration des colorants, nous avons effectué des tests en utilisant trois concentrations différentes pour le colorant Tecocet MREL rose : 10, 20 et 30 mg/L. Les résultats présentés dans la figure III.5 démontrent que la vitesse de décoloration du colorant rose à une concentration de 30 mg/L est moins prononcée par rapport aux solutions de 20 mg/L et 10 mg/L. En réalité, plus la concentration du colorant est élevée, moins la décoloration est significative

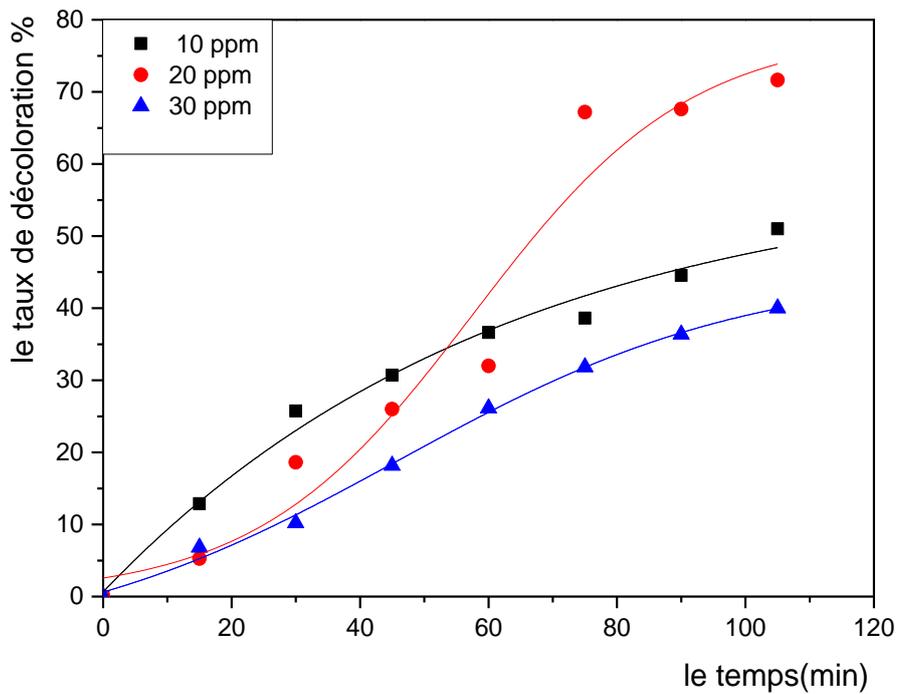


Figure III.5 : Variation du taux de décoloration du colorant tecocet MREL rose, en fonction du temps à différentes concentrations

III.5.3.Effet d'irradiation (avec et sans irradiation) :

Nous avons entrepris une expérience pour évaluer l'effet de l'adsorption seule, sans irradiation, sur le colorant Tecocet MREL rose à une concentration de 20 mg/L. Ensuite, nous avons comparé les résultats obtenus lors de l'irradiation sous UV. Les résultats présentés dans la figure III.6, spécifiquement pour le colorant Tecocet MREL rose, révèlent une différence significative entre l'irradiation UV et l'adsorption du colorant. En effet, une telle différence observée sur une période de deux heures a conduit à un taux de décoloration de 15% par rapport à un taux de 50% lors de l'irradiation sous UV.

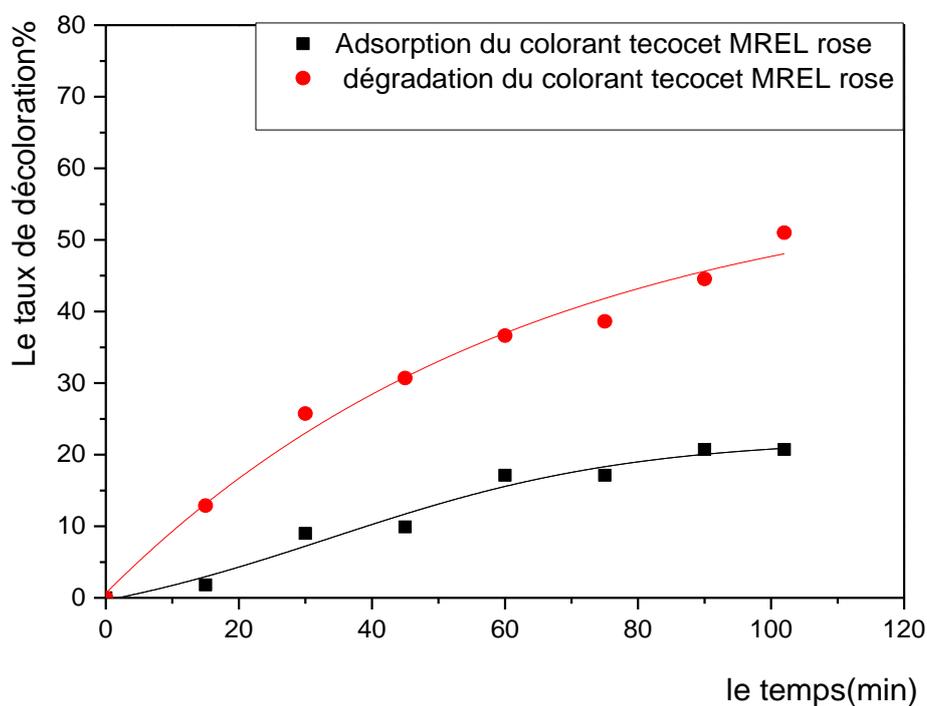


Figure III.6. Variation du taux de décoloration du colorant tecocet MREL rose en fonction du temps, avec et sans irradiation UV

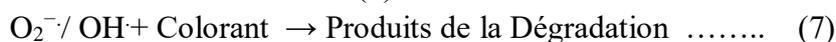
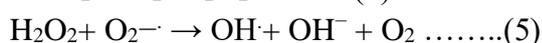
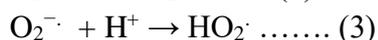
III.5.4. Effet de l'ajout de H₂O₂ :

La décoloration photocatalytique du colorant Tecocet MREL rose a également été étudiée en fonction de l'ajout de 10 µL de H₂O₂. Les expériences ont été réalisées en utilisant une solution contenant 20 mg/L de colorant et à pH non ajusté (pH naturel de la solution). Nous avons observé une décoloration très rapide de la solution du colorant. Cette accélération peut être attribuée à l'inhibition de la recombinaison des électrons et des trous, ainsi qu'à la production accrue de radicaux OH dans le milieu [57].

III.6. Mécanisme proposé de la photocatalyse des colorants textiles :

Lors de la réaction photocatalytique des solutions des colorants de textiles étudiés avec le photocatalyseur à base du Manganèse (MnSM), les électrons de la liaison de valence (VB) excitent la bande de conduction (CB) et génèrent un trou positif (h⁺) et un électron (e⁻) dans VB et CB respectivement, entraînant la génération de la paires e⁻/h⁺. Ils peuvent se recombiner et réduire la disponibilité des charges pour que le processus redox se produise. Cette recombinaison pourrait être contrôlée par un photocatalyseur dont la valeur de l'énergie de gap (E_g) est faible (≈2,3 eV), et contribue donc à la génération de l'espèce redox-active, de l'ion radical superoxyde et des radicaux hydroxyles. La présence d'une bande de gap étroite dans les matériaux mésoporeux MnSM observée dans l'analyse UV-Vis améliore efficacement l'oxydation des colorants textiles, comme cela est indiqué dans les équations numérotées de (1) à (7) [58].

Mécanisme :



CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'examiner la faisabilité des procédés d'oxydation avancées POAs (Photocatalyse) pour la dégradation des colorants de textiles contenus dans les effluents liquides des procédés de teinture de textile du complexe Algérienne de SEBDOU (EATIT), l'élimination des polluants dissouts permet d'obtenir une eau traitée de qualité telle qu'elle puisse être réutilisée pour un certain nombre d'applications .

Dans une première partie de ce travail, nous avons effectué un stage pratique au niveau de l'entreprise de textile de SEBOU. La structure de l'entreprise qui nous a reçus pour notre stage est le service industriel chargé de coordonner les activités au niveau de l'usine. Ce service se subdivise en plusieurs départements de production dans lesquels nous avons passé de brèves périodes dans le cadre de notre stage. Ces visites respectives des différents départements de l'usine nous ont permis une meilleure compréhension des multiples étapes intervenant dans les processus de production, d'évaluer la complémentarité de ces différents départements, d'avoir une idée générale des problèmes techniques de toute l'usine.

Nous avons concentré notre travail sur le dernier département au niveau de l'usine qui est le département de finition, ce département s'occupe de la teinture des tissus écrus provenant du tissage. C'est le dernier traitement que subit le tissu avant la couture. Le processus de transformation des tissus écrus en tissus blanchis ou teints finis se fait en plusieurs étapes : Flambage, Désencollage, Caustification et Teinture. Actuellement l'usine utilise deux types de colorants pour la teinture : colorants de cuve (BEZATHREN) pour la teinture des fibres cellulosiques telles que le coton, le lin et la cellulose régénérée et colorants dispersés (BEMACRON) destinés à la teinture du polyester.

Dans la deuxième partie de ce travail qui a été effectué au sein du laboratoire LCSCO, nous avons étudié la dégradation des colorants de textiles fournis par le complexe EATIT de SEBDOU suivants : Tecocet rose MREL et Tecocet bleu SBGL comme colorants dispersés, et Tecothren jaune 3 RT comme colorant de cuve. Cette dégradation a été effectuée par photocatalyse hétérogène en utilisant un catalyseur supporté à base du Manganèse (MnSM), L'activité catalytique a été suivie par la variation du taux de décoloration en fonction du temps d'irradiation UV.

Le meilleur résultat est obtenu avec un taux de décoloration de 97 % du colorant Tecothren jaune 3 RT à un temps de traitement très court (2h).

Nous avons ensuite étudié les effets de quatre variables (type de polluant, concentration initiale du polluant, type d'irradiation et effet de l'ajout de H₂O₂) sur l'abattement de la couleur.

Les résultats obtenue montrent que :

- Selon la méthode d'application des colorants ; les colorants de cuve (tecothren jaune) se dégradent plus facilement que les colorants dispersés (tecocet rose et tecocet bleu).
- Plus la concentration en colorant est forte moins la décoloration est importante.
- L'irradiation UV donne une meilleure décoloration comparativement à l'adsorption seule du colorant tecocet MREL rose.
- Une décoloration très rapide de la solution du colorant tecocet MREL rose après l'ajout de H₂O₂, cette accélération, pourrait être liée à l'inhibition de la recombinaison de électron-trou et également par la production de plus de radicaux OH[·] dans le milieu

LISTES DES REFERENCES

- [1] H.B. Mansour, D. Barillier, D. Corroler, K. Ghedira, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives, *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 28 (2009) 489-495.
- [2] J. Wang, B. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Han, J. Wu, Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase, *Ultrasonics sonochemistry*, 12 (2005) 331-337.
- [3] M. Shahid, J. Wertz, I. Degano, M. Aceto, M.I. Khan, A. Quye, Analytical methods for determination of anthraquinone dyes in historical textiles: A review, *Analytica Chimica Acta*, 1083 (2019) 58-87.
- [4] G. Sbai, K. Oukili, M. Loukili, 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], *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 16 (2016) 272.
- [5] F.Z. Saidi, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, (2013).
- [6] R. Fghire, H. Elbouhali, M. Esshaimi, Khouhaddo: Caractérisation d'un Colorant Naturel, Mémoire de la licence professionnelle Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, (2006).
- [7] M. BERKANE, Synthèse de nouveaux matériaux par le procédé sol gel et leur application en ultrafiltration, 2018.
- [8] D.R. Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Lille 1, (2011).
- [9] M. Yusuf, M. Shabbir, F. Mohammad, Natural colorants: Historical, processing and sustainable prospects, *Natural products and bioprospecting*, 7 (2017) 123-145.
- [10] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorganic Chemistry Communications*, 115 (2020) 107891.
- [11] M. Med, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), (2014).
- [12] V. Pauk, J. Michalčáková, K. Jagošová, K. Lemr, Origin of indigo colorants revealed by ion mobility spectrometry coupled to mass spectrometry followed by supervised classification, *Dyes and pigments*, 197 (2022) 109943.

- [13] M. Saquib, M. Muneer, TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes and pigments*, 56 (2003) 37-49.
- [14] M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, R. Jafari, H. Imani, N. Razani, Cleaner colorant extraction and environmentally wool dyeing using oak as eco-friendly mordant, *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (2021) 7249-7260.
- [15] H.B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau*, 24 (2011) 209-238.
- [16] S. Aissani, Élimination du bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses par adsorption sur une biomasse: Les akènes de typha latifolia, (2013).
- [17] N. Oubagha, W. Lemlikchi, Y. Zidane, K. Bouhadjra, M. Mecherri, Elimination du colorant direct "Bleu Solophényle GL" en solution aqueuse par matériaux biodegradables, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 2 (2016).
- [18] A. Mouzaoui, F. Tahraoui, A. Gasmi, Etude comparative de la capacité d'absorption d'un nouveau matériau à base de biomasse locale vis-à-vis un polluant organique, (2022).
- [19] M.K. BENZERROUK, Y. OULDALI, A. Bouherama, Etude De La Biodegradation Des Colorants Par Des Bactéries Rhizosphériques, (2022).
- [20] I. Bouchemal, H. Guenane, K. Mezmiz, N.E. Balli, Risques toxicologiques des colorants synthétiques de type azoïque utilisés dans les produits cosmétiques: Enquête épidémiologique dans la wilaya de Jijel, Université de Jijel, (2022).
- [21] O. Joseph, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, INSA LYON, (2009).
- [22] W.R. Haag, C.D. Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environmental science & technology*, 26 (1992) 1005-1013.
- [23] V. Parmon, A. Emeline, N. Serpone, Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis, *International Journal of photoenergy*, 4 (2002) 91-131.
- [24] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
- [25] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *The journal of physical chemistry*, 81 (1977) 1484-1488.

- [26] A. Chatterjee, S. Majumdar, Use of periodic acid for detecting and locating ethylenic unsaturation, *Analytical Chemistry*, 28 (1956) 878-879.
- [27] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe (II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics sonochemistry*, 16 (2009) 593-598.
- [28] D.F. Ollis, Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, *Journal Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy: Proceedings of the Eighth International Conference on Photochemical, IPS-8, held July 15–20, 1990, Italy, Springer, (1991), pp. 593-622.*
- [29] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53 (1999) 115-129.
- [30] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *nature*, 238 (1972) 37-38.
- [31] X. Huang, Q. Guo, B. Yan, H. Liu, K. Chen, S. Wei, Y. Wu, L. Wang, Study on photocatalytic degradation of phenol by BiOI/Bi₂WO₆ layered heterojunction synthesized by hydrothermal method, *Journal of Molecular Liquids*, 322 (2021) 114965.
- [32] F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147 (1934) 332-351.
- [33] F. ZAVISKA, DROGUI, Patrick, MERCIER, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, (2009).
- [34] A.M.D. DE FARIAS, GONZALEZ, Wilma de A., DE OLIVEIRA, Paulo G. Pries, Vanadium phosphorus oxide catalyst modified by niobium doping for mild oxidation, *Journal of Catalysis*, 208 (2002) 238-246.
- [35] A.e.Z. ALOUI, A, Etude de la photodécomposition de colorants industriels par le TiO₂, in, *Université Frères Mentouri-Constantine 1*, 2017.
- [36] L.e.Z. GAO, Qinghong, Effects of amorphous contents and particle size on the photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles, *Scripta materialia*, 44 (2001) 1195-1198.
- [37] Y. TAO, WU, Chang-Yu, et MAZYCK, David W, Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration, *Chemosphere*, 65 (2006) 35-42.

- [38] E. BIZANI, FYTIANOS, K., POULIOS, I., Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 85-94.
- [39] N.M. MAHMOODI, ARAMI, Mokhtar, LIMAEI, Nargess Yousefi, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 112 (2005) 191-196.
- [40] E. GUIVARCH, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Marne-la-Vallée, (2004).
- [41] S.Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée., Université de Marne la Vallée, (2008).
- [42] Y. Nosaka, A. Nosaka, Understanding hydroxyl radical (\bullet OH) generation processes in photocatalysis, *ACS Energy Letters*, 1 (2016) 356-359.
- [43] I. Nicole, J. De Laat, M. Dore, J. Duguet, H. Suty, Etude de la dégradation des trihalométhanes en milieu aqueux dilué par irradiation UV-détermination du rendement quantique de photolyse à 253,7 nm, *Environmental Technology*, 12 (1991) 21-31.
- [44] J. FERNANDEZ, KIWI, J., LIZAMA, C, Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discoloration, *Journal of Photochemistry and Photobiology* 151 (2002) 213-219.
- [45] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Water research*, 34 (2000) 327-333.
- [46] Macheboeuf, Pourpre et matières textiles : des ateliers aux tabernae, *Purpureae Vestes I*, (2004) 137-144.
- [47] L. Lalonger, La transition des colorants naturels aux colorants synthétiques et ses répercussions, *Material Culture Review*, (1994).
- [48] A. Bessix, [Treatments for waste water from textile industry]. [French], *Environnement et Technique*, (2000).
- [49] M. Lévi-Strauss, R. Maxwell, Textiles of Southeast Asia. Tradition, Trade and Transformation, *Homme*, 33 (1993) 207-207.
- [51] K. Aktar, T. Zerín, A. Banik, Biodegradation of textile dyes by bacteria isolated from textile industry effluents, *Stamford Journal of Microbiology*, 9 (2019) 5-8.
- [52] I. Belbachir, B. Makhoukhi, Adsorption of Bezathrendyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75 (2017) 105-111.

- [53] A. Benkhaled, T. Attar, E. ChoukchouBraham, N. ChoukchouBraham, Removal of Bezathren green dye from aqueous solution : equilibrium, kinetic and thermodynamic study, Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration, 8 (2023) 191-202.
- [54] M.L. Bawa, G. Djaneye-Boundjou, Y. Boukari, Caractérisation de deux effluents industriels au Togo : étude d'impact sur l'environnement, Afrique Science : Revue Internationale des Sciences et Technologie, 2 (2006).
- [55] L. Semiz, H. Tanak, Congo red filtration by polyacrylonitrile-based copolymer membranes, Canadian Journal of Chemistry, 98 (2020) 421-426.
- [56] M. Lenglet, R. Guillaumet, J. Lopitiaux, B. Hannoyer, Caractérisation des premières étapes de l'oxydation de l'alliage inconel 718 par spectrométrie IRFT, Materials research bulletin, 25 (1990) 715-722.
- [57] R.F.P. Nogueira, M.C. Oliveira, W.C. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, Talanta, 66 (2005) 86-91.
- [58] P.J.R. Rao, P.D. Sanasi, Exploring the Photocatalytic Activity of Mn & Al Incorporated MCM-41 towards the Removal of Rhodamine B and Congo Red Dyes under Visible Light and their Kinetic Study, Journal of Environmental Treatment Techniques, 10 (2022) 1-9.

Résumé :

L'objectif de notre travail est concentré sur l'étude de la dégradation des polluants en solution aqueuse par photocatalyse hétérogène. Notre choix de photocatalyseur s'est porté sur le MnSM, un catalyseur à base de manganèse. Ce choix a été motivé par la photoréactivité du MnSM, ainsi que par sa non-toxicité, ce qui en fait un catalyseur prometteur pour le traitement des polluants. Nous avons pris comme polluants : le tecocet rose MREL, le Tecocet bleu SBGL et la Tecothren jaune 3RT qui sont des colorants commerciaux couramment utilisés dans l'industrie textile. La détermination des caractéristique optiques (la longueur d'onde, l'absorbance) ainsi que le suivie des cinétiques de la dégradation photocatalytique ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible. La mesure de l'absorbance à des longueurs d'onde spécifiques nous permet d'identifier les pics d'absorption des colorants et de suivre leur évolution au cours du processus de dégradation. L'absorbance élevée initiale des colorants diminue au fur et à mesure de la dégradation, ce qui indique une décoloration effective des colorants.

Le meilleur résultat est obtenu avec un taux de décoloration de 97 % du colorant Tecothren jaune 3 RT à un temps de traitement très court (2h).

Mots clés : dégradation, colorants, textile, photocatalyse, manganèse.

Abstract :

The objective of our work is concentrated on the study of the degradation of pollutants in aqueous solution by heterogeneous photocatalysis. Our choice of photocatalyst fell on MnSM, a manganese-based catalyst. This choice was motivated by the photoreactivity of MnSM, as well as its non-toxicity, which makes it a promising catalyst for the treatment of pollutants. We took as pollutants: Tecocet pink MREL, Tecocet blue SBGL and Tecothren yellow 3RT which are commercial dyes commonly used in the textile industry. The determination of the optical characteristics (the wavelength, the absorbance) as well as the monitoring of the kinetics of the photocatalytic degradation were carried out using a UV/Visible spectrophotometer. Measuring absorbance at specific wavelengths allows us to identify dye absorption peaks and follow their evolution during the degradation process. The high initial absorbance of the dyes decreases as degradation proceeds, indicating effective dye decolorization.

The best result is obtained with a discoloration rate of 97% of the Tecothren yellow 3 RT dye at a very short treatment time (2 hours).

المخلص :

يتركز الهدف من عملنا على دراسة تحلل الملوثات في المحلول المائي بواسطة التحفيز الضوئي غير المتجانس. وقع اختيارنا للمحفز الضوئي على "MnSM"، وهو محفز أساسه المنغنيز. كان الدافع وراء هذا الاختيار هو النشاط الضوئي لـ MnSM، فضلاً عن عدم سُميته، مما يجعله حافزاً واعداً لمعالجة الملوثات. أخذنا كملوثات: **Tecocet pink MREL** و **Tecocet blue SBGL** و **Tecothren yellow 3RT** وهي أصباغ تجارية شائعة الاستخدام في صناعة النسيج. تم تحديد الخصائص البصرية (الطول الموجي، الامتصاصية) وكذلك مراقبة حركية التحلل الضوئي باستخدام مقياس الطيف الضوئي UV / المرئي. يسمح لنا قياس الامتصاصية بأطوال موجية محددة بتحديد قمم امتصاص الصبغة ومتابعة تطورها أثناء عملية التحلل. يتناقص الامتصاص الأولي العالي للأصباغ مع استمرار التحلل، مما يشير إلى إزالة الصبغة الفعالة. يتم الحصول على أفضل نتيجة بمعدل تلون 97% من صبغة **Tecothren yellow 3 RT** في وقت قصير جداً (2 ساعة).