

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
Université du 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

**Sebbagh Amira et Bousba Nafissa**

# **Contribution à l'élimination du Bleu de Méthylène par photocatalyse au $\text{TiO}_2$ sous lumière polychromatique et en présence des ions Nickel**

Soutenu le : 07/07/2022

Devant le jury :

Chahrazed DJILANI	Pr	Univ. de Skikda	Président
Sabrina HALLADJA	Pr	Univ. de Skikda	Rapporteur
Issam BOUDRA	MCB	Univ. de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

## **Remerciements**

*Nous souhaitons avant toute chose, remercier Dieu pour nous avoir confié du courage, santé, patience et de la force pour accomplir ce projet de fin d'étude.*

*Ce travail est l'aboutissement d'un très long cheminement au cours lequel, nous avons bénéficié des encouragements et du soutien de plusieurs personnes à qui nous tenons à dire profondément **Merci** ...*

*On tient tout d'abord à exprimer notre gratitude et notre reconnaissance à notre encadreur **Madame Halladja Sabrina**, professeur à l'Université de Skikda, d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à notre disposition tous les moyens qui nous ont permis de mener à terme ce projet et aussi pour ses précieux conseils et encouragements. On la remercie infiniment pour son suivi, sa disponibilité, son respect et sa contribution à la réussite de l'accomplissement de ce travail.*

*On adresse toute notre gratitude à **l'ingénieur Noura Abdelnouri** pour nous avoir accueilli chaleureusement dans le Laboratoire de Chimie dès le début de notre stage tout en nous laissant une grande liberté dans nos investigations.*

*On tient aussi à remercier tous le personnel de la faculté des Sciences ainsi que le personnel administratif sans oublier **Monsieur Bouaziz Mustapha** qui nous a aidé beaucoup.*

*Nos vifs remerciements vont également **aux membres de jury** pour avoir accepté d'examiner ce projet de fin d'étude **Pr Chahrazed Djilani** et **Dr Issam Boudra***

*On tient à remercier infiniment l'informaticien **Monsieur Bounegoura Ahcene** qui nous a aidé énormément à mettre les dernière retouches à notre travaille*

*On sentirait coupable d'ingratitude si on ne remercie pas tous **nos enseignants du primaire, moyen, secondaire et ceux de l'Université.***

**Merci à vous tous ...**

## **Dédicaces**

*C'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :*

***A la mémoire de Mon défunt père et frère Anouar qui nous ont quittés très tôt ...***

***Que Dieu bénisse leurs âmes et qu'ils reposent en paix ...***

*A la plus belle créature que Dieu a créée sur terre ...*

*A cette source de tendresse, de patience et de générosité ...*

***A ma mère***

***A ma famille qui m'a dotée d'une éducation digne, son amour et son soutien ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui ...***

*Aux étoiles de mon ciel mes frères : **Abd Elali , Chamsou et Baki ...***

*A ma sœur très chère **Wafa** qui m'a toujours soutenue et encouragée ...*

*A son mari : **Sofian** et ses deux filles ; **Aridj et Raghad***

*A mon support dans ma vie mon mari **Habib**, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager...*

*A ma belle-famille qui m'a toujours soutenue ...*

*A Madame **Halladja Sabrina** qui a contribué énormément à la réussite de l'accomplissement de ce projet de fin d'étude ...*

*Je dédie également ce travail à tous mes proches, particulièrement **Bochra** et toutes mes copines : **Manel , Zolikhha, sara ,Nafissa, Rim, Heyat, Selma,Nadia** qui étaient toujours à mes côtés ...*

*A tous mes enseignants du cycle primaire, moyen et secondaire.*

*A tous mes professeurs de l'université ...*

***A tous ceux que j'aime.***

**AMIRA**

# *Dédicaces*

*Je dédie mon travail.....*

## **À LA MÉMOIRE DE MON TRÈS CHER PAPA**

*Je ne saurais exprimer mon grand chagrin en ton absence. J'aurais aimé que tu sois à mes côtés ce jour. Que ce travail soit une prière pour le repos de ton âme.*

## **À MA TRÈS CHÈRE MAMAN**

*Aucune dédicace ne serait exprimée mon grand respect et ma reconnaissance pour les sacrifices que tu as consentis pour mon éducation.  
J'implore dieu le tout puissant de vous accorder bonne santé et longue vie.*

## **À MES FRÈRES ET SŒURS**

*Leur soutien m'a donné force et encouragement et amour fraternel*

## **À MON MARI**

## **À TOUT MA FAMILLE**

## **À TOUS MES AMIS**

*À tous ceux que j'ai omis de citer, je vous dédie ce travail en guise d'estime.*

## **À NOTRE ENCADREUR DOCTEUR HALLADJA SABRINA**

**NAFISSA**



**Introduction générale .....2**

**Chapitre I : Synthèse Bibliographique**

I.1.Introduction .....4

I.2.Les colorants..... 4

I.2.1.Définition d'un colorant..... 4

I.2.2.Origine des colorants .....5

I.2.3.Classification des colorants..... 6

I.2.3.1.1.Les colorants azoïques .....6

I.2.3.1.2.Les Colorants anthraquinoniques .....7

I.2.3.1.3.Les colorants triphénylméthanes.....7

I.2.3.1.4.Les colorants xanthènes ..... 8

I.2.3.1.5.Les colorants indigoïdes ..... 9

I.2.3.1.6.Les phtalocyanines .....9

I.2.3.1.7.Les colorants nitrés et nitrosés ..... 9

I.2.3.2.Classification tinctoriale ..... 10

I.2.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques..... 10

I.2.3.2.2.Les colorants basiques ou cationiques ..... 11

I.2.3.2.3. Les colorants de cuve ..... 11

I.2.3.2.4.Les colorants directs ..... 12

I.2.3.2.5.Les colorants à mordants ..... 12

I.2.3.2.6.Les colorants réactifs ..... 13

I.2.3.2.7.Les colorants développés ou azoïques insolubles ..... 13

I.2.3.2.8.Les colorants dispersés ..... 14

I.2.3.2.9. Les colorants au soufre ..... 15

I.2.3.2.10.Les colorants d'oxydation ..... 15

I.2.3.2.11. Colorants plastosolubles ..... 15

I.2.3.2.12.Les pigments ..... 15

I.2.4.Applications des colorants ..... 16

I.2.5.Toxicité des colorants ..... 17

I.2.6.Impacts environnementaux des textiles effluents ..... 17

I.2.7.Nécessité de traiter les effluents textiles ..... 18

I.3.La pollution ..... 19

I.3.1.Définition de la pollution ..... 19

I.3.2.Les types de pollution .....	20
I.3.3.Pollution de l'eau .....	20
I.3.4.Les polluants organiques .....	20
I.3.5.Pollution des eaux par les colorants .....	21
I.4.Bleu de méthylène .....	21
I.5.Procédés de traitement des eaux contaminées par les colorants .....	22
I.5.Les procédés non destructifs .....	22
I.5.1.Méthodes physiques .....	22
I.5.1.1.Filtration sur membrane .....	22
I.5.1.2.Adsorption (sur charbon actif) .....	23
I.5.1.3.Méthode physico-chimique de coagulation – floculation .....	23
I.5.2.Les procédés destructifs .....	23
I.5.2.1.Méthodes biologiques.....	23
I.5.2.2.Méthodes chimiques .....	24
I.6. Les semi-conducteurs.....	25
I.6.1.Définition de semi-conducteurs .....	25
I.6.2. Types de semi-conducteurs .....	25
I.6.2.1.Semi-conducteur intrinsèque .....	25
I.6.2.2.Semi-conducteur extrinsèque .....	25
I.7.Dioxyde de titane .....	25
I.7.1.Définition de TiO <sub>2</sub> .....	25
I.7.2.Les différentes formes d'oxyde de titane .....	26
I.7.2.1.Le rutile .....	26
I.7.2.2.L'anatase .....	27
I.7.2.3.La brookite .....	28
I.7.3.Propriétés de TiO <sub>2</sub> .....	29
I.8.Photocatalyse ou TiO <sub>2</sub> .....	29
I.9.Conclusion .....	31

## **Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques**

II.1. Introduction .....	33
II.2. Réactifs et matériels chimiques Utilisé .....	33
II.2.1. Bleu de méthylène .....	33
II.2.2. Matériels utilisés .....	34

II.3.Préparation de la solution de BM .....	34
II.4.Irradiation de BM .....	35
II.5.Techniques analytiques .....	36
II.5.1.Diffraction des rayons X (DRX) .....	36
II.5.2.Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (UV-Vis) .....	37
II.6. Conclusion .....	38

## **Chapitre III : Résultats Et Discussions**

III.1. Introduction .....	40
III.2. Caractérisation de TiO <sub>2</sub> .....	40
III.2.1. Diffraction des rayons X .....	40
III.2.2. Spectre d'absorption solide de TiO <sub>2</sub> .....	41
III.3. Spectrophotométrie UV-Visible .....	41
III.3.1. Détermination la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max}$ .....	41
III.3.2. La courbe d'étalonnage .....	42
III.4. Photodégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse et en présence deTiO <sub>2</sub> 43	
III.4. 1. Suivi UV-Visible de la photodégradation du BM en solution aqueuse .....	43
III.4. 1. Suivi cinétique de la photodégradation de BM en présence de TiO <sub>2</sub> .....	45
III.4. Photodégradation du bleu méthylène en solution aqueuse et en présence de TiO <sub>2</sub> et les ions nickel Ni <sup>2+</sup> .....	48
III.5. Conclusion .....	49
<b>Conclution général</b> .....	<b>52</b>
Refirences .....	53
Annexe .....	59

## **Liste des Tableaux**

### **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

**Tableau I.1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante **5**

**Tableau I.2** : Classification standard des colorants **6**

**Tableau I.3** : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants **19**

### **Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques**

**Tableau II.1** : Propriétés physico-chimiques bleu de méthylène. **33**

**Tableau II.2** : Produits chimiques utilisés. **34**

**Tableau III.1** : Valeurs des constantes de vitesse apparentes **34**

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

**Tableau III.1** : Valeurs des constantes de vitesse apparentes **49**

## Liste des Figures

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

<b>Figure I.1</b> : Exemple de colorant Azoïque	<b>7</b>
<b>Figure I.2</b> : Bleu réactive 19 (C.I. reactiveblue 19).	<b>7</b>
<b>Figure I.3</b> : Colorant CI Basic green 4	<b>8</b>
<b>Figure I.4</b> : Structure de certains colorants xanthènes: Substitutions à les positions A et B sont les suivantes: A = I, B = Cl (rose Bengale); A = Br, B = H (éosine Y); A = B = H (fluorescéine).	<b>8</b>
<b>Figure I.5</b> : la structure chimique de l'indigo carmine.	<b>9</b>
<b>Figure I.6</b> : Exemple de colorant phtalocyanine .	<b>9</b>
<b>Figure I.7</b> : Exemple de colorant nitré.	<b>10</b>
<b>Figure I.8</b> : Colorant C.I. Orange Acid 7	<b>10</b>
<b>Figure I.9</b> : Bleu de Méthylène (CI. basic blue 9).	<b>11</b>
<b>Figure I.10</b> : Colorant de cuve	<b>11</b>
<b>Figure I.11</b> : Bleu direct 1 (CI.Blue direct 1)	<b>12</b>
<b>Figure I.12</b> : Exemple de colorant à mordant : l'alizarine. Un ion chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine.	<b>12</b>
<b>Figure I.13</b> : Structure chimique de colorant Réactive black 5 (RB5)	<b>13</b>
<b>Figure I.14</b> : Colorant Azoïque insoluble	<b>13</b>
<b>Figure I.15</b> : Disperse orange 29	<b>14</b>
<b>Figure I.16</b> : Jaune sulfure 4 (C.I. sulfuryellow).	<b>15</b>
<b>Figure I.17</b> : Bleu pigment 15(C.I.pigmentblue 15)	<b>16</b>
<b>Figure I.18</b> : Eau polluée par du bleu de Méthylène	<b>21</b>
<b>Figure I.19</b> : Structure et la poudre de Bleu de Méthylène	<b>22</b>
<b>Figure I.20</b> : Méthodes de génération du radical hydroxyle.	<b>24</b>
<b>Figure I.21</b> : Rutile : (A) La maille du rutile ; (B) Forme minérale	<b>27</b>

<b>Figure I.22 :</b> L'anatase (A) La maille de l'anatase :(B) forme minérale	<b>28</b>
<b>Figure I.23 :</b> La brookite : (A) La maille ; (B) forme minérale.	<b>29</b>
<b>Figure I.24 :</b> Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO <sub>2</sub>	<b>30</b>
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques</b>	
<b>Figure II.1 :</b> Dispositif d'irradiation de solution de BM	<b>36</b>
<b>Figure II.2 :</b> Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance internée	<b>37</b>
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
<b>Figure III.1 :</b> Spectre DRX de TiO <sub>2</sub>	<b>40</b>
<b>Figure III.2. :</b> Spectre d'absorption de TiO <sub>2</sub> anatase	<b>41</b>
<b>Figure III.4 :</b> Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Bleu de Méthylène 15 ppm. Température ambiante et pH libre de la solution	<b>42</b>
<b>Figure III.5 :</b> Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène. Température ambiante et pH libre de la solution	<b>43</b>
<b>Figure III.6. :</b> Suivi UV-Vis de la photodégradation de BM en présence de TiO <sub>2</sub> [BM] = 15 ppm, V <sub>sol</sub> = 250 mL, m <sub>TiO2</sub> = 1,0 g/L , Température ambiante et pH libre de la solution	<b>44</b>
<b>Figure III.7. :</b> Evolution du rapport (A <sub>0</sub> -A <sub>t</sub> /A <sub>0</sub> ) en fonction du temps d'irradiation. [BM] = 15 ppm, V <sub>sol</sub> = 250 mL, m <sub>TiO2</sub> = 1,0 g/L , Température ambiante et pH libre de la solution	<b>45</b>
<b>Figure III.8. :</b> Evolution cinétique de C/C <sub>0</sub> en fonction du temps d'irradiation. [BM] = 15 ppm, V <sub>sol</sub> = 250 mL, m <sub>TiO2</sub> = 1,0 g/L, Température ambiante et pH libre de la solution	<b>46</b>
<b>Figure III.9. :</b> Tracé de Ln(C <sub>0</sub> /C) en fonction du temps d'irradiation. [BM] = 15 ppm, V <sub>sol</sub> = 250 mL, m <sub>TiO2</sub> = 1,0 g/L, Température ambiante et pH libre de la solution	<b>47</b>

## ABREVIATIONS ET SYMBOLES

<b>TiO<sub>2</sub></b>	Oxyde de titane
<b>BM</b>	Bleu de méthylène
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>POA</b>	Procédé d'oxydation avancée
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>T</b>	Température
$\lambda$	Longueur d'onde de la radiation
<b>SC</b>	Semi-conducteur
<b>e<sup>-</sup></b>	électron
<b>h<sup>+</sup></b>	Trou positif
<b>A</b>	les molécules de caractère accepteur
<b>D</b>	les molécules de caractère donneur
<b>h<math>\nu</math></b>	la lumière
<b>C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S</b>	Bleu de méthylène
<b>PH</b>	potentille hydrogène
$\epsilon$	Coefficient d'absorption molaire ou d'extinction
<b>l</b>	Longueur de la cuve
<b>I<sub>0</sub></b>	Intensité de la lumière incidente
<b>I</b>	Intensité de la lumière transmise
<b>A</b>	Absorbance
<b>R<sup>2</sup></b>	coefficient de détermination
<b>DI</b>	Dose létale

*Introduction*

*Générale*

# Introduction général

---

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants synthétiques constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants synthétiques dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve) [1].

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement [2].

La recherche de procédés optionnelles pour le traitement des eaux usées a conduit, par la suite à la découverte de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés d'oxydation avancés ou autrement dit (POA). Il s'agit d'une méthode basée sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques [3].

L'objectif de cette étude est la dégradation des colorants, par le procédé de photocatalyse au  $\text{TiO}_2$  en présence des métaux de transition tels que l'ion nickel.

Ce travail est structuré en trois chapitres.

**Le premier chapitre** de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants de textile et leur impact environnemental, puis il sera présenté une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les colorants et la photocatalyse au dioxyde de titane qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ).

**Le deuxième chapitre** traite la partie expérimentale, nous décriront l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel utilisé dans cette étude.

**Le troisième chapitre** est consacré aux résultats et discussions sur la dégradation du colorant bleu de méthylène par la photocatalyse au  $\text{TiO}_2$ . Nous avons également regardé l'effet de l'ajout des ions de métaux de transition tels que le nickel sur la photocatalyse du bleu de méthylène. Enfin, Nous terminerons par une conclusion générale.

*Chapitre I : Synthèse*  
*Bibliographique*

## I.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux contaminées par les colorants, à savoir procédés non destructifs (adsorption, filtration sur membrane, floculation, coagulation) et procédés destructifs (traitement biologiques, procédés d'oxydation avancée).

## I.2.Les colorants

### I.2.1.Définition d'un colorant

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans lequel est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression [4].

Les colorantes se divisent en deux grands groupes : colorants et pigments sont deux termes à ne pas confondre lorsque l'on parle de matières colorantes, les colorants se distinguent des pigments du fait qu'ils sont solubles dans le milieu d'application, l'eau, alors que les pigments, insolubles, sont mis en suspension dans un liant organique comme de l'huile ou de gomme, permettant ainsi de colorer le support [5].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 -750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore ; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I.1. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [6].

Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués (liaison $\pi$ ), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [7]. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).Lorsque le nombre de noyau aromatique

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$ , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [8].

**Tableau I.1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [9].

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

### I.2.2. Origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle. Les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo [1]. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Pékin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique) [10]. Pékin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [11].

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans ‘*Collor Index*’ [12] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu’un numéro d’ordre (par exemple : *CI Orange Acide 7*).

### I.2.3. Classification des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau I.2).

**Tableau I.2 :** Classification standard des colorants [13].

<b>Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique</b>	<b>Colorants acquérant une réaction chimique avant l’application</b>
- Colorants acides - Colorants directs - Colorants à mordants	- Colorants de cuves - Colorants au soufre - Colorants azoïque
<b>Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique</b>	<b>Classe spéciale des colorants</b>
- Colorants basiques	- Colorants dispersés - Colorants solubles - Pigments - Colorants naturels

#### I.2.3.1. Classification selon la nature chimique

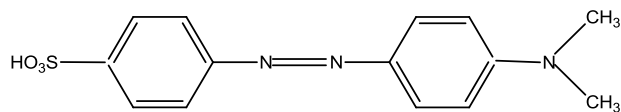
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [14].

##### I.2.3.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques représentent 60 à 70% de tous les groupes de colorants et se retrouvent pour donner les couleurs d’intensité lumineuses et élevées par rapport aux autres classes de colorants. Les colorants azoïques peuvent en général être définis comme ceux qui sont : (a) un groupe chromophore azoïque (-N=N-) fixé à un noyau aromatique ou hétérocyclique à une extrémité, et (b) une molécule insaturée carbocyclique, hétérocyclique

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

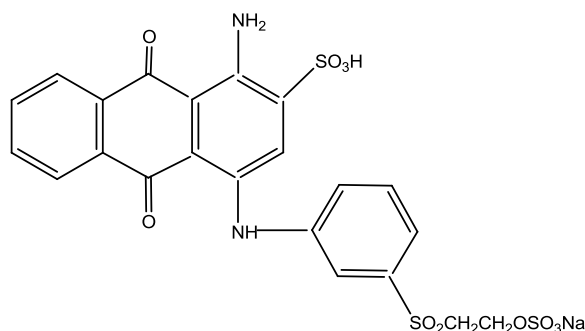
ou type aliphatique à l'autre extrémité [15]. La figure I.1 donne un exemple de colorant azoïque [16].



**Figure I.1 :** Exemple de colorant Azoïque.

### I.2.3.1.2. Les Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques ont un groupe acide sulfonique, ce qui les rend solubles dans l'eau. Ils sont utilisés pour teindre la laine et la soie en raison de leur affinité envers des agents de liaison auxiliaires. Une sous-classe des colorants de type anthraquinone est appelé le colorant réactif de fibre qui est utilisée pour la teinture des fibres protéiques. Les caractéristiques les plus importantes et distinctives de ces colorants sont la propriété de former des liaisons covalentes au cours du processus d'application avec les substrats qui doit être colorée. Contrairement à d'autres groupes de colorants, ces colorants sont constitués d'un système de chromophores connus contenant des groupes réactifs différents [15]. La figure I.2 donne un exemple de colorant anthraquinonique [17].



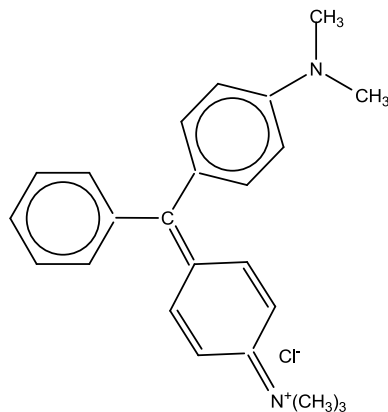
**Figure I.2 :** Bleu réactive 19 (C.I. reactiveblue 19).

### I.2.3.1.3. Les colorants triphénylméthanés

Ils dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

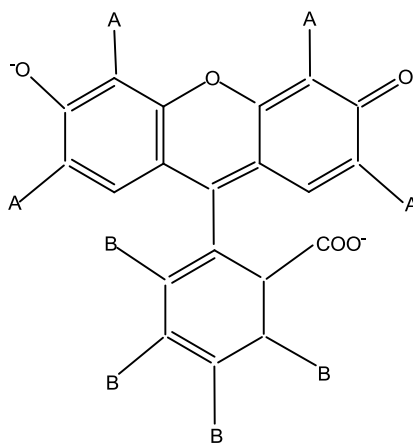
On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [15]. La figure I.3 donne un exemple de colorant triphénylméthane [18].



**Figure I.3:** Colorant CI Basic green 4.

### I.2.3.1.4. Les colorants xanthènes

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Ces colorants se distinguent par leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc. [15]. La figure I.4 donne un exemple de colorant xanthène [19].

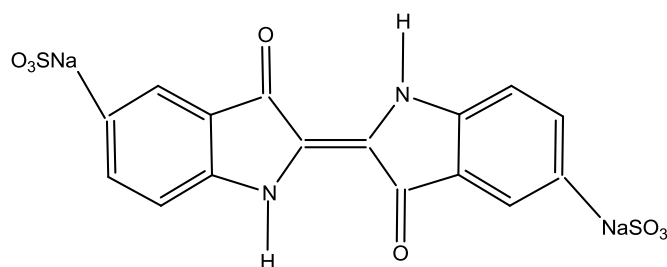


**Figure I.4 :** Structure de certains colorants xanthènes: Substitutions à les positions A et B sont les suivantes: A = I, B = Cl (rose Bengale);  
A = Br, B = H (éosine Y); A = B = H (fluorescéine).

### I.2.3.1.5. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [20].

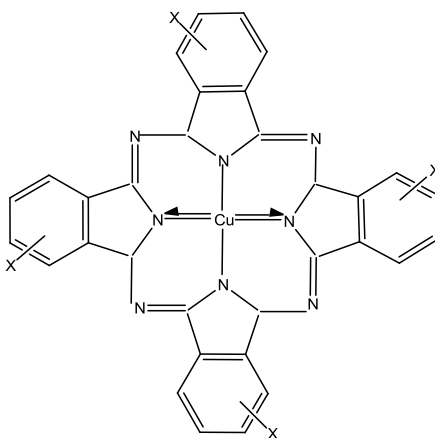
La figure I.5 donne un exemple de colorant indigoïde [21].



**Figure I.5 :** la structure chimique de l'indigo carmine.

### I.1.3.1.6. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe possédant un atome métallique central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [20]. La figure I.6 donne un exemple de colorant phtalocyanine [22].



**Figure I.6 :** Exemple de colorant phtalocyanine .

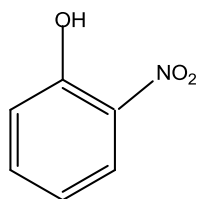
### I.2.3.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [20]. La figure I.7 donne un exemple de colorant nitré [23].



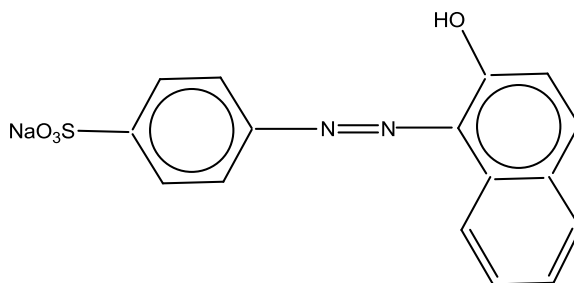
**Figure I.7 :** Exemple de colorant nitré.

### I.2.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [24].

#### I.2.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [25]. La figure I.8 donne un exemple de colorant acide [26].

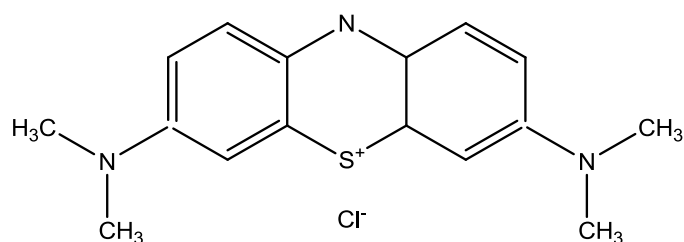


**Figure I.8 :** Colorant C.I. Orange Acid 7.

### I.2.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [27].

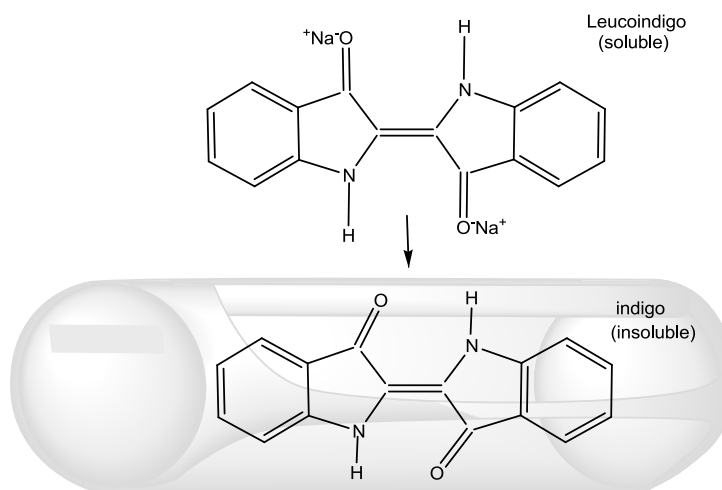
La figure I.9 donne un exemple de colorant basique [28]. Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène.



**Figure I.9 :** Bleu de Méthylène (C.I. basic blue 9).

### I.2.3.2.3. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles comme le Jean [29]. La figure I.10 donne un exemple de colorant de cuve.



**Figure I.10 :** Colorant de cuve

### I.2.3.2.4. Les colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ( $R-SO_3Na$ ) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.). Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [30]. La figure I.11 donne un exemple de colorant direct [23].

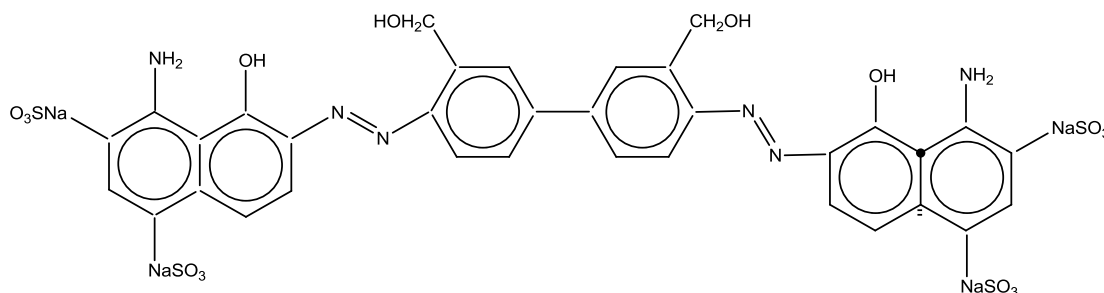


Figure I.11 : Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1)

### I.2.3.2.5. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [31]. La figure I.12 donne un exemple de colorant à mordant [32].

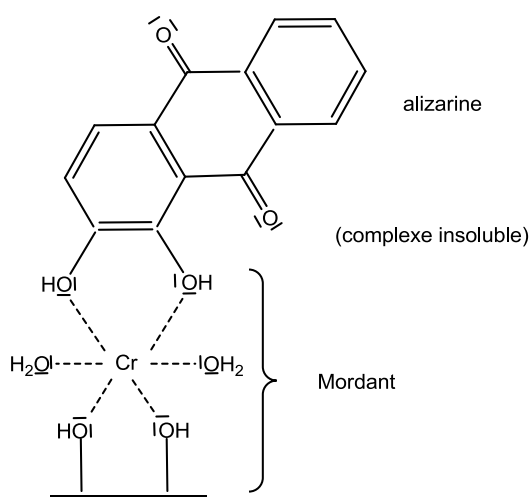
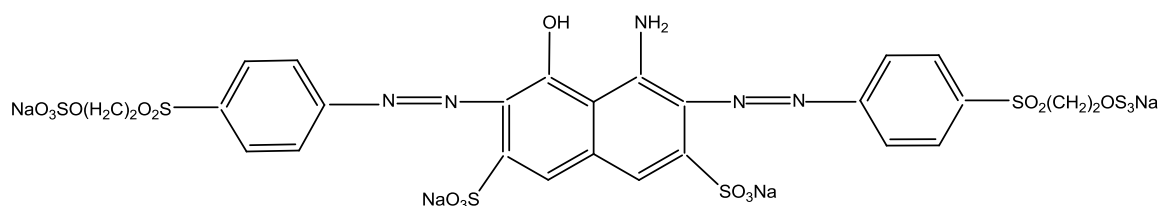


Figure I.12 : Exemple de colorant à mordant : l'alizarine. Un ion chromate ( $CrO_4^{2-}$ ) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine.

### I.2.3.2.6. Les colorants réactifs

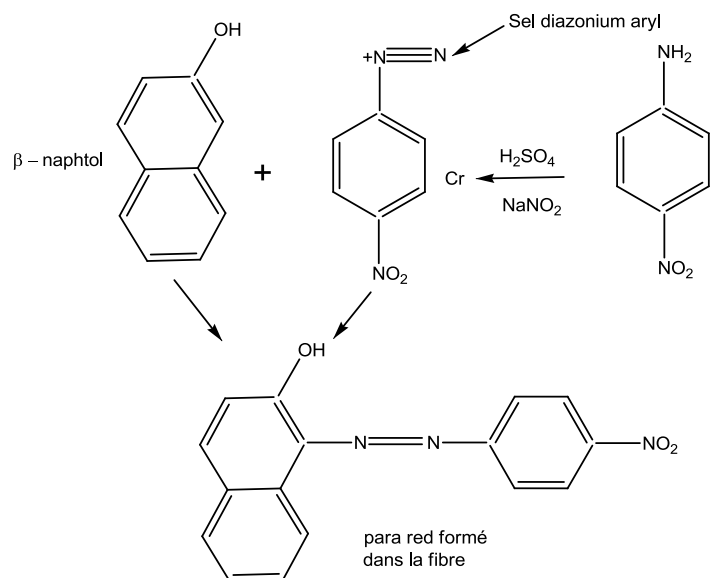
Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [18]. La figure I.13 donne un exemple de colorant réactif [33].



**Figure I.13** : Structure chimique de colorant Réactive black 5 (RB5)

### I.2.3.2.7. Les colorants développés ou azoïques insolubles

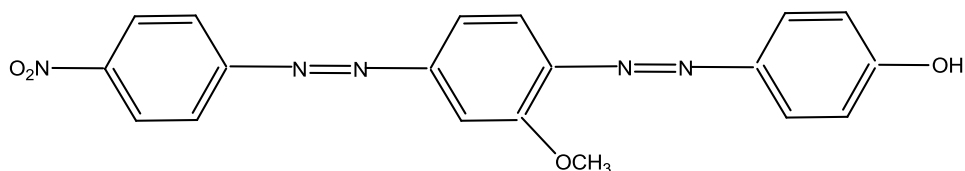
Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [34]. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé [20]. La figure I.14 donne un exemple de colorant [35].



**Figure I.14 :** Colorant Azoïque insoluble

### I.2.3.2.8. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester. La figure I.15 donne un exemple de colorant réactif [20].



**Figure I.15 :** Disperse orange 29

### I.2.3.2.9. Les colorants au soufre

Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne. La figure I.16 donne un exemple de colorant soufré [36].

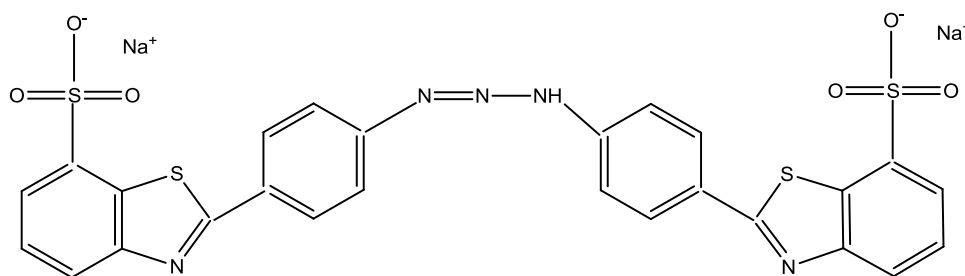


Figure I.16 : Jaune sulfure 4 (C.I. sulfuryellow).

### I.2.3.2.10. Les colorants d'oxydation

L'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) se condense sur elle-même en présence de substances oxydantes jusqu'à produire une molécule de plus en plus complexe. Ainsi, en partant d'une fibre imprégnée de chlorhydrate d'aniline, on peut former dans la fibre un colorant azinique noir, insoluble et très solide, notamment à la lumière et au lavage. Pour des questions de toxicité, de tels procédés ne sont pratiquement plus utilisés de nos jours [5].

### I.2.3.2.11. Colorants plastosolubles

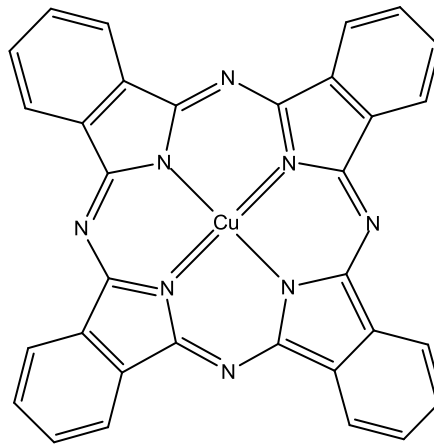
Tous les colorants cités précédemment concernent surtout la teinture des fibres naturelles. L'apparition de l'acétate de cellulose, puis des fibres synthétiques proprement dites, a posé de nombreux problèmes du point de vue tinctorial et a rendu nécessaire la fabrication d'un nouveau type de colorants. Ces nouveaux colorants sont insolubles et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés qui leur fut donné initialement. Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinonique et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide, d'où leur dénomination de plastosolubles [5].

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

### I.2.3.2.12. Les pigments

Sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Étant donné ces caractéristiques, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. On peut également les utiliser pour la coloration dans la masse des fibres artificielles et synthétiques avant filage. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits délavables). Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. Quelques-uns appartiennent à des classes de colorants (cuve, azoïque), d'autres résultent de synthèses particulières, comme les dérivés de phtalocyanine. La figure I.17 donne un exemple de colorant pigment [5].



**Figure I.17 :** Bleu pigment 15(C.I.pigmentblue 15)

Il y a lieu de noter que niveaux de solidité des teintures ou impression pigmentaires ne dépendent que peu du pigment lui-même, mais surtout du liant utilisé.

### I.2.4.Applications des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [37] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

### I.2.5. Toxicité des colorants

Une étude effectuée sur la relation des  $DL_{50}$  avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques [38]. Or, le caractère électro-attracteur des groupes azoïques génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobiques [39].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [40].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante. La tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [39]. et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines. La liaison azoïques est la portion la plus labile dans ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [41].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ( $-NO_2$ ) et halogènes (particulièrement le chlore).

### I.2.6. Impacts environnementaux des textiles effluents

Les caractéristiques des effluents textiles sont variables et dépendent du type des textiles fabriqués et les produits chimiques utilisés. L'effluent textile des eaux usées contiennent des quantités élevées d'agents causant des dommages à l'environnement et la santé humaine, y compris les matières en suspension et dissous, la demande

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

biologique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO), les produits chimiques, l'odeur et la couleur.

Les effluents textiles contiennent des traces de métaux tels que Cr, As, Cu et Zn, qui sont susceptibles de nuire à l'environnement. Les colorants dans l'eau peuvent causer des maladies comme des hémorragies, des ulcères de la peau, des nausées, une irritation sévère de la peau et la dermatite. Ils peuvent bloquer la pénétration de la lumière du soleil à la surface de l'eau empêchant ainsi la photosynthèse. Les colorants augmentent également la demande biochimique en oxygène des eaux réceptrices et à son tour réduire le processus de désoxygénation et donc entravent la croissance des organismes.

Des substances inorganiques dans les effluents textiles rendent l'eau impropre à une utilisation en raison de la présence d'un excès de concentration en sels solubles. Ces substances, même dans une quantité inférieure sont jugées toxiques pour la vie aquatique.

Les rejets contenant les colorants textile sont révélés subir des modifications chimiques et biologiques qui se traduisent par l'élimination de l'oxygène de l'eau. La gravité de la pollution de l'eau dépend de la quantité d'eau et de produits chimiques utilisés dans le procédé par voie humide. La plage des concentrations des colorants de teinture est de 0,01 g / L à 0,25 g / L, elle est fonction du type de colorant et du procédé mis en œuvre. Les colorants de cuve sont utilisés à une concentration comprise entre 0,05 et 0,1 g / L, alors que les colorants indigo sont utilisés à une concentration de 0,02 g / L. les colorants textiles sont révélés contenir une grande quantité de substances organiques qui sont difficiles à dégrader et sont résistants à la dégradation aérobie. Ils sont également révélés être réduit en agents cancérigènes en anaérobiose [42].

### **I.2.7.Nécessité de traiter les effluents textiles**

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.3). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [43].

**Tableau I.3 :** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [44].

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

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

### **I.3.La pollution**

#### **I.3.1.Définition de la pollution**

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité. En générale la pollution est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et de déchets industriels [15].

Donc la pollution est une toute modification physico-chimique ou biologique d'un écosystème par l'introduction d'un élément extérieur qui crée des nuisances voir un danger pour le monde du vivant.

### I.3.2. Les types de pollution

Les principaux types de pollution peuvent être répartis en trois grandes catégories :

- Pollutions physiques (rayonnements dus aux radionucléides, pollutions thermiques, bruits et infrasons).
- Pollutions chimiques (produits naturels minéraux ou organiques et substances de synthèses inexistantes auparavant dans la nature).
- Pollutions biologiques (contamination microbiologique, introduction intempestive d'espèces ou de variétés animales et végétales) [45].

### I.3.3. Pollution de l'eau

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains composés chimiques d'origine industrielle, pharmaceutique ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle nationale et internationale. Plusieurs types de polluants minéraux et organiques ont été discernés dans les effluents industriels, à savoir les métaux lourds, les solvants organiques, les pesticides, les colorants et les médicaments.

La pollution des eaux est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. La prévention repose sur les aspects réglementaires, sanitaires et technologiques. Le dernier aspect correspond à l'amélioration des procédés de dépollution que nous souhaitons développer dans nos travaux de recherche [46].

### I.3.4. Les polluants organiques

Les polluants organiques sont des composés définis par les propriétés suivantes :

- Toxicité : ils présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement.
- Persistance dans l'environnement : ce sont des molécules qui résistent aux dégradations biologiques naturelles.
- Bioaccumulation : les molécules s'accumulent dans les tissus vivants et leurs concentrations augmentent le long de la chaîne alimentaire. En plus de leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer le long de très grandes distances et à déposer loin des lieux d'émission. C'est le cas par exemple des pesticides, des hydrocarbures, des colorants, des médicaments, de la pyridine, du phénol et leurs dérivés. La chimie de synthèse est capable de produire une infinité de composés exogènes au système

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

naturel et de transformer de la matière organique qui peut conduire à des sous-produits dans le milieu naturel [46].

### I.3.5. Pollution des eaux par les colorants

La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Par ailleurs, en répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie textile est amenée à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet.

Les effluents contenant des colorants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les eaux de réception.

Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques. Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits dangereux par oxydation, hydrolyse ou d'autres réactions chimiques ayant lieu dans les eaux usagées [47].



**Figure I.18 :** Eau polluée par du bleu de Méthylène [47]

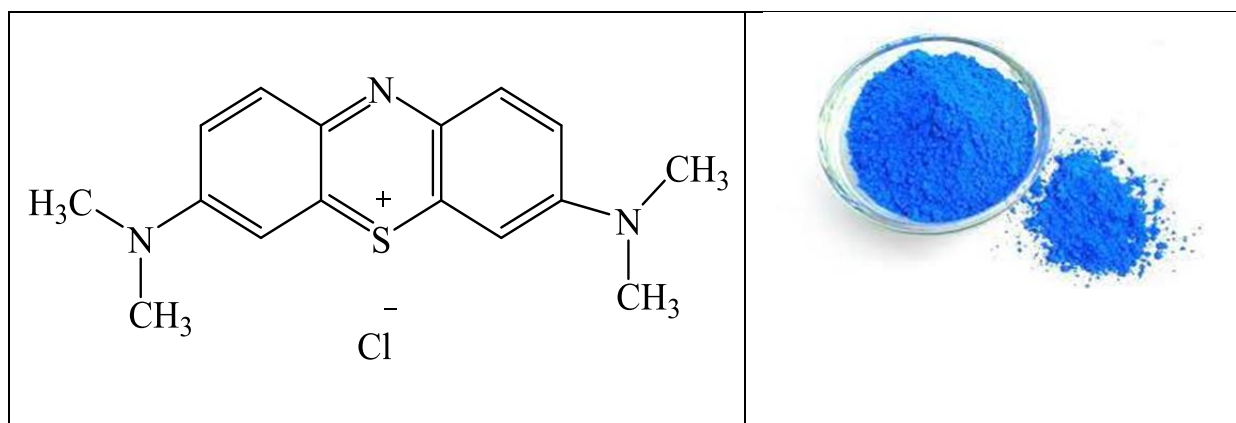
### I.4. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant organique synthétique, appartient à la famille des colorants cationiques azoïques. Son appellation selon l'UICPA est chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium (Figure I.19). Sa formule chimique est  $(C_{16}H_{18}ClN_3S)$  avec une masse molaire de  $319,852 \pm 0,022$  g/mol. C'est un colorant qui est facilement soluble dans l'eau avec une solubilité (s) de 50 g/L à 20°C. Il se présente sous la forme d'une poudre de cristaux vert foncé (Figure I.19). Le bleu de méthylène est souvent utilisé du fait de sa grande stabilité, ce qui fait sa grande persistance dans l'environnement. Ce polluant est

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

également dangereux du fait des effets qu'il provoque. Le bleu de méthylène est considéré comme un polluant dangereux à cause de sa toxicité, même à faible concentration. Il peut causer des dommages aux hommes et aux animaux avec des symptômes comme les brûlures aux yeux par contact direct, des difficultés respiratoires en cas d'inhalation, et aussi des nausées, des vomissements, des troubles mentaux en cas d'ingestion.

Le bleu de méthylène est un colorant très répandu dans les industries du papier, celle du cuir, les industries alimentaires mais aussi et surtout dans les industries textiles pour la coloration du coton et la de la soie [48].



**Figure I.19** : Structure et la poudre de Bleu de Méthylène.

### I.5.Procédés de traitement des eaux contaminées par les colorants

#### I.5.Les procédés non destructifs

##### I.5.1.Méthodes physiques

###### I.5.1.1.Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un permet purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [49]. Parmi les quatre types de procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [50] et l'osmose inverse reste la plus répandue [51]. La nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » [52]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction

## **Chapitre I : Synthèse Bibliographique**

---

de DCO et des solides en suspension [53] et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants [54] et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original.

### **I.5.1.2.Adsorption (sur charbon actif)**

Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs [55]). De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus en décharges et des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

### **I.5.1.3.Méthode physico-chimique de coagulation - floculation**

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [56] Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer.

## **I.5.2.Les procédés destructifs**

### **I.5.2.1.Méthodes biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [57]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

### I.5.2.2.Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées (i) pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, (ii) en prétraitement avant des procédés biologiques, (iii) pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et enfin (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés. Ceux-ci sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé ( $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques [58].

L'avantage du radical hydroxyle est que c'est un composé relativement non sélectif, il réagit rapidement avec la plupart des composés organiques. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la (Figure I.20).

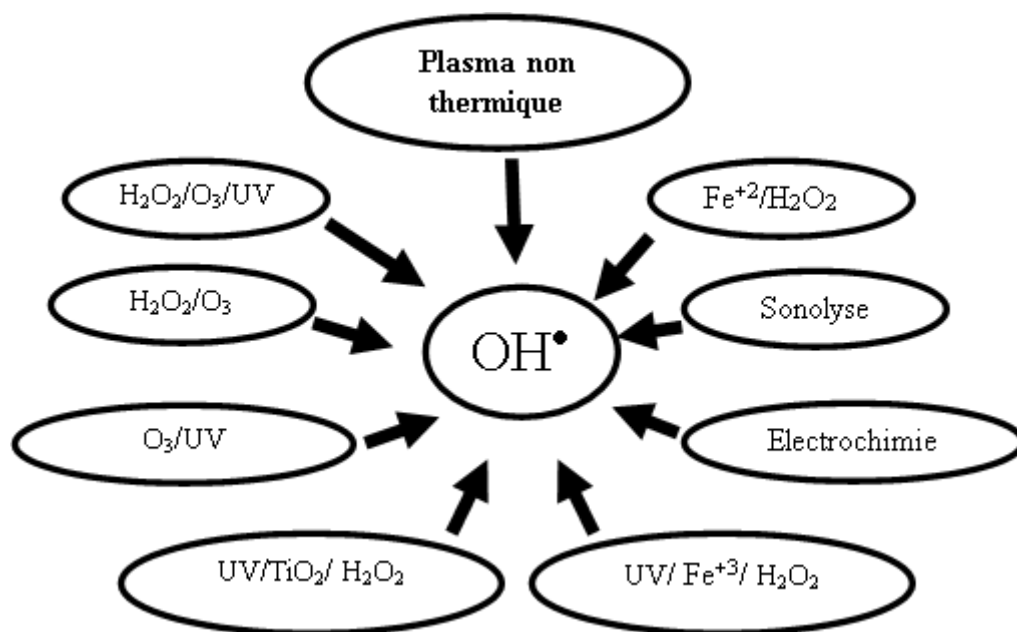


Figure I.20 : Méthodes de génération du radical hydroxyle.

### I.6. Les semi-conducteurs

#### I.6.1. Définition de semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon) [59].

#### I.6.2. Types de semi-conducteurs

Il y'a deux types de semi-conducteurs :

##### I.6.2.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence [60].

##### I.6.2.2. Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...) [61].

### I.7. Dioxyde de titane

#### I.7.1. Définition de $TiO_2$

Le titane a été découvert en 1791, en Angleterre, par William Gregor qui a identifié ce nouvel élément dans le minéral d'ilménite  $FeTiO_3$ . Quatre ans plus tard, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth redécouvrit cet élément dans le minerai rutil, et lui a donné le nom de titane. Le titane propre de ce minéral ne peut pas être extrait et se trouve uniquement dans des corps composés comme le dioxyde de titane [62].

Le dioxyde de titane représente un marché mondial d'environ 4,5 millions de tonnes par an. C'est, en particulier, le pigment blanc le plus utilisé en raison de son indice de réfraction élevé. Le marché se divise en trois gros secteurs qui sont les pigments de peinture de l'ordre de 60%, les charges de plastique 20% et de papier 20% [63]. A côté de ces tonnages très importants, à faibles marges, il existe des applications à forte valeur ajoutée dont le tonnage ne représente que quelques pour cents. En effet, le dioxyde de titane est un matériau bon marché, chimiquement stable et non toxique. Il est très largement utilisé dans de

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

---

nombreux domaines de haute technologie du fait de ses propriétés remarquables. Grâce à son coefficient de réfraction élevé, il est utilisé dans l'industrie photovoltaïque ou comme pigment pour le papier glacé. Son constant diélectrique élevé en a fait un candidat potentiel pour le remplacement de  $\text{SiO}_2$  dans les dispositifs MOSFET.

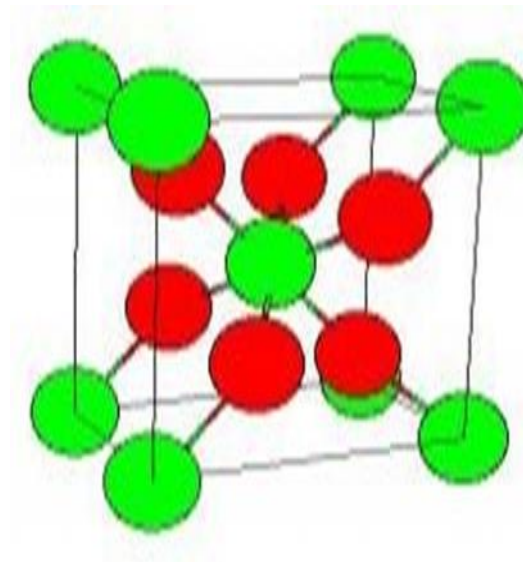
### I.7.2. Les différentes formes d'oxyde de titane

Le dioxyde de titane existe sous trois formes principales distinctes : le rutile, l'anatase et la brookite.

#### I.7.2.1. Le rutile

Il est la forme la plus abondante avec une densité élevée de 4,3. Il forme parfois de grands dépôts alluvionnaires exploitables industriellement. C'est de ce minéral qu'est issu le titane thermodynamiquement stable employé habituellement. Il réfracte fortement la lumière avec un indice de réfraction élevé allant de 2,7 jusqu'à 3,1 [64-66]. la figure 1.21 représente la structure cristalline Rutile.

(A)



(B)

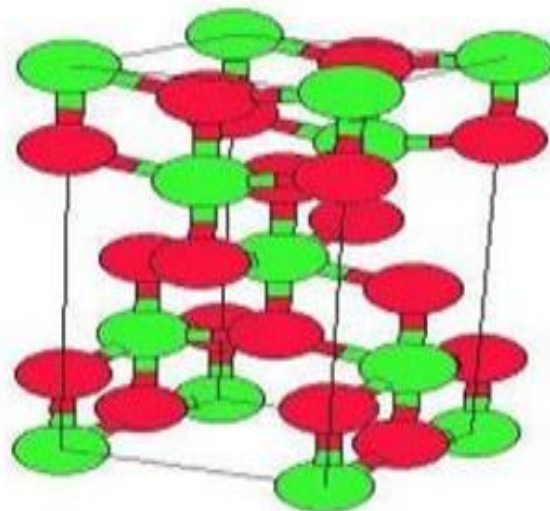


**Figure 1.21** : Le rutile : (A) La maille ; (B) Forme minérale [67]

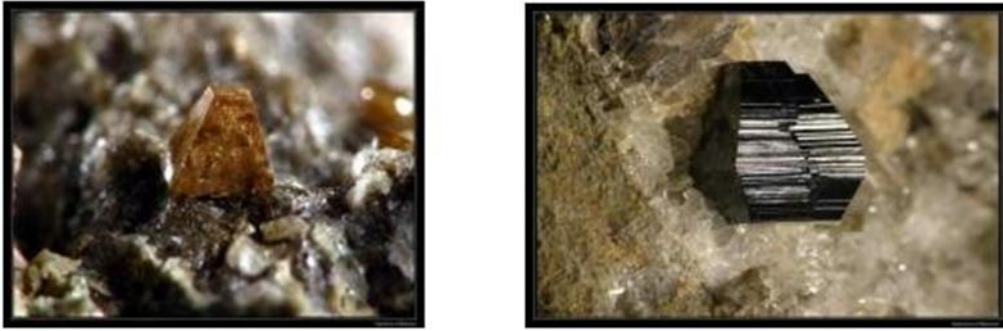
### I.7.2.2.L'anatase

C'est une minérale tétragonale. Elle a une densité théorique de 3,89. Son indice de réfraction est compris entre 2,55 et 2,75. Chauffée au-delà de 700 °C, elle se transforme en rutile. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaèdres y ont été «déformés». L'anatase est principalement utilisée comme pigment et opacifiant pour toutes sortes d'application [64-68]. La maille d'anatase est représentée sur la figure suivante :

(A)



(B)

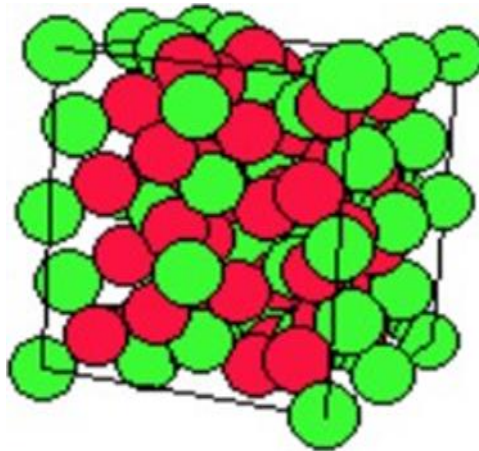


**Figure 1.22 :** L'anatase (A) La maille ; (B) forme minérale [67].

### I.7.2.3. La brookite

Elle a une structure cristalline orthorhombique de densité  $4,1 \text{ g/cm}^3$ . C'est l'oxyde hydraté que l'on trouve dans les gisements miniers, habituellement bleu foncé, noir, brun très foncé au rouge-brunâtre. On le trouve sous forme de cristaux prismatiques complexes trapus et bien formés, bipyramides pseudo hexagonales isométriques et rarement sous forme tabulaire. Généralement, cette substance n'est pas utilisée comme photocatalyseur dans le processus de photodégradation [64-68]. La maille brookite est représentée sur la figure suivante :

(A)



(B)

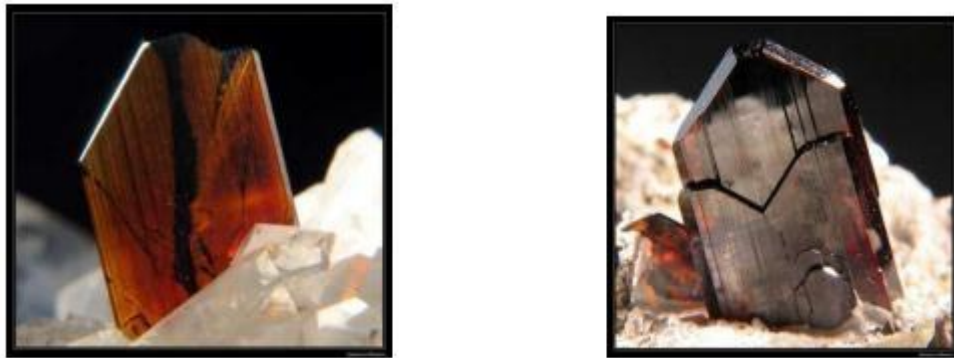


Figure 1.23 : La brookite : (A) La maille ; (B) forme minérale [67].

### I.7.3. Propriétés de $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane est un produit réfractaire, possède une température de fusion de  $1892\text{ }^\circ\text{C}$  sous l'oxygène et de  $1843\text{ }^\circ\text{C}$  sous l'air. Il est stable dans les conditions normales, inodore, incombustible et n'est pas un comburant. Il est classé parmi les bons absorbeurs d'irradiation UV [69]. Il est également connu sous les noms suivants : anatase, brookite, rutile, oxyde titanique, anhydride titanique, bioxyde de titane, peroxyde de titane et le blanc de titane [70,71].

### I.8. Photocatalyse u $\text{TiO}_2$

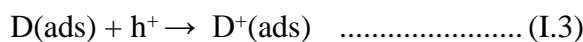
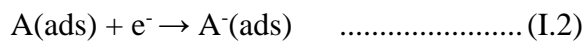
La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur. Réaction sur la surface de la phase adsorbée.
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée.
4. Désorption des produits.
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde ( $\text{TiO}_2$ ) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ), il y'a absorption de ces photons et création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (figure 1.24) [72]. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D).



Chaque ion formé réagit pour donner les produits intermédiaires et les produits terminaux. D'après les équations, l'excitation photonique du catalyseur apparaît comme l'étape initiale de l'activation du système catalytique total. Le photon efficace doit être considéré comme un réactif et le flux photonique comme une phase particulière, la phase électromagnétique. L'énergie photonique est adaptée à l'absorption de photons par le catalyseur et non par les réactifs. L'activation du processus passe par l'excitation du catalyseur solide non par celle des réactifs : il n'y a pas de processus photochimique dans la phase adsorbée, mais uniquement un régime de photocatalyse hétérogène [73].

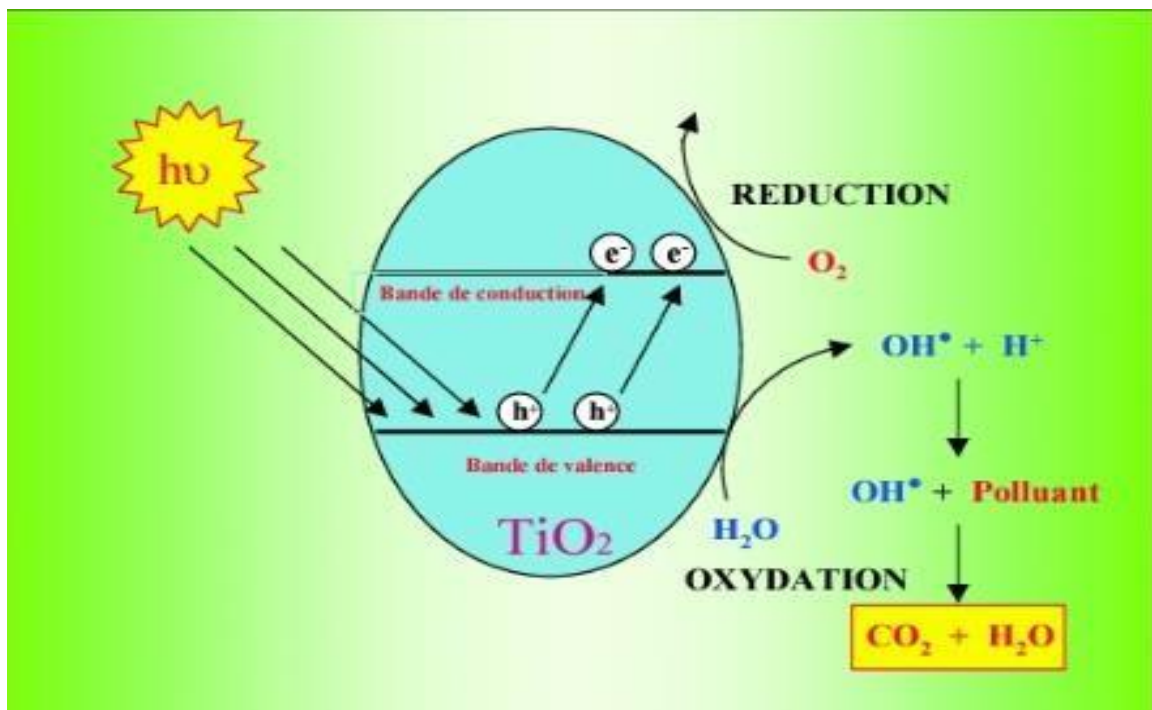


Figure. I.24 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de  $\text{TiO}_2$

### **I.9. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

*Chapitre II :*  
*Techniques*  
*Expérimentales*  
*et Méthodes Analytiques*

### II.1. Introduction :

Nous exposerons dans ce chapitre les réactifs et matériels chimiques utilisés pour la réalisation de ce mémoire. Nous présenterons également la préparation des solutions mère et standard de bleu de méthylène.

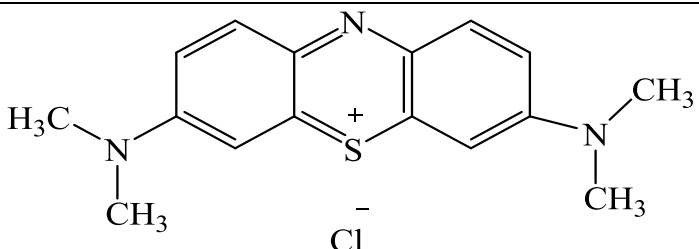
Nous décrirons les dispositifs utilisés dans la photodégradation du bleu de méthylène et les techniques analytiques telles que : la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-Visible.

### II.2. Réactifs et matériels chimiques Utilisé :

#### II.2.1. Bleu de méthylène :

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant qui est un dérivé de phénothiazine et un colorant cationique : le Bleu Méthylène. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques de ce colorant sont présentées dans le (tableau II.1).

**Tableau II.1 :** Propriétés physico-chimiques bleu de méthylène.

Nom usuel	Bleu de méthylène
Structure	
Formule moléculaire	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Masse molaire (g/mol)	319,852 ± 0,022
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	50
Point de fusion (°C)	180
PH	5,9
$\lambda_{\max}$ (nm)	664

## Chapitre II : Techniques Expérimentales et Méthodes Analytiques

Pour l'étude de dégradation du BM par le procédé Fenton, nous avons utilisé certains réactifs qui sont illustrés dans le tableau II.2 suivant :

**Tableau II.2:** Produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	Fournisseur	pureté (%)
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	BIOCHEM	-
Oxyde de titane	$TiO_2$	BIOCHEM	99
Nitrate de Nickel	$Ni(NO_3)_2$	BIOCHEM	98

### II.2.2. Matériels utilisés

Les matériels utilisés pour les suivi cinétique de dégradation du BM par procédé Fenton sont présentés dans le (tableau II.3)

**Tableau II.3 :** Appareillage utilisé dans notre travail

Appareillage	Type
Spectrophotomètre (UV-Visible)	CARY 60 UV-VIS
Balance analytique	EXPLORER
Agitateur magnétique	STURAT
pH-mètre	TWT
Centrifugeuse	SIGMA

### II.3.Préparation de la solution de BM

La solution mère de bleu de méthylène est préparée à partir de 100 mg du réactif que l'on dissout dans un litre d'eau distillée. A partir de la solution mère on a préparé douze solutions filles de Concentration (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 ppm) respectivement. Après calibrage du spectrophotomètre, on a mesuré l'Absorbance de chaque concentration de la

solution fille. Chaque mesure d'absorption de la solution fille a été effectuée trois fois. Les valeurs d'absorbance mesurées sont portées (tableau 1 en annexe).

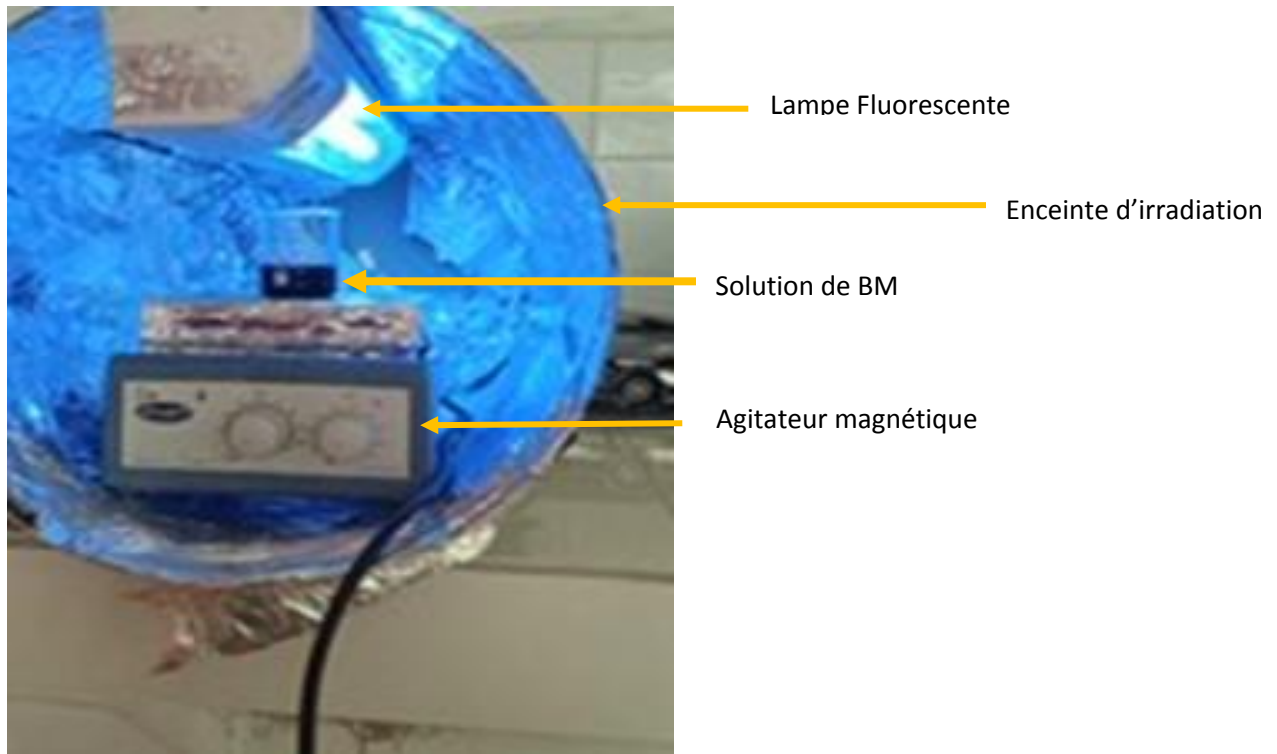
### **II.4.Irradiation de BM**

Les irradiations polychromatiques ont été conduites dans une enceinte galvanisée équipée d'un tube fluorescent de type *TLAD 15W05 Philips (Eindhoven, The Netherland)*, présentant un maximum d'émission à 365 nm. Afin de limiter le rayonnement reçu par les solutions au domaine de longueur d'onde (295 - 450 nm), les irradiations ont été réalisées dans un réacteur en pyrex de capacité 300 mL.

Le mélange réactionnel est constitué de 250 mL de bleu de méthylène (15 ppm), une concentration connue en ions nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) et 1,0 g/L d'oxyde de titane. Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption, le mélange est agité pendant 30 minutes avant l'irradiation. Les solutions du colorant de bleu de méthylène (BM) ont été exposées à la lumière polychromatique durant six heures. Environ 4 mL de la solution ont été retirés du photoréacteur et centrifugés, pour éliminer le catalyseur, à différents temps d'irradiation.

La concentration de BM a été déterminée par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde de 665 nm (longueur d'onde d'absorption maximale de BM).

Les différentes réactions de photodégradation se sont déroulées à pH libre de la solution et température ambiante.



**Figure II.1 :** Dispositif d'irradiation de solution de BM

### II.5. Techniques analytiques.

#### II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX est une technique physique de caractérisation permettant d'accéder aux tailles des cristaux et leurs orientations dans le plan et également d'identifier les phases cristallines d'un solide.

##### Principe

Un faisceau monochromatique de rayons X émis par une source fixe est envoyé sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre qui est mobile autour de son axe support. Un rayon diffracté formant un angle de  $2\theta$  avec le faisceau incident est donné par chaque microcristal orienté convenablement et est détecté par un compteur à scintillations ; ce rayon vérifie la loi de Bragg (figure II.2) [74] :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

- $n$  : ordre de diffraction et est un nombre entier,
- $\lambda$  (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X,
- $d_{hkl}$  (nm) : distance inter-réticulaire du plan (hkl),
- $\theta$  (°) : angle de diffraction.

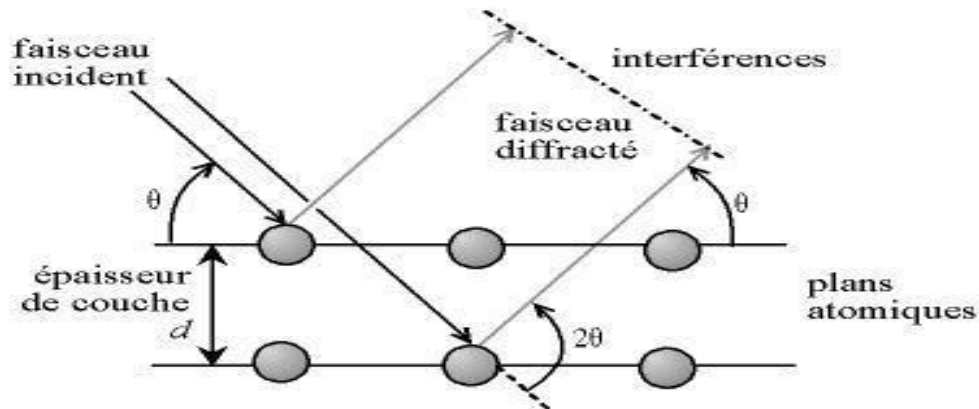


Figure II. 2 : Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance internée

### II.5.2.Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (UV-Vis)

#### Principe :

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 à 380 nm, et visible (VIS), de 380 à 800 nm environ, est une technique qui permet l'accès qualitatif à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon et également la détermination quantitative de la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre. La détermination de la concentration d'un échantillon est basé sur la mesure de l'absorbance  $A$  d'une solution par le spectrophotomètre.

L'absorbance  $A$  est reliée à la concentration de l'échantillon par la relation de Beer-Lambert :  $A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l$

Avec :

- $\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),
- $C$  : concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),
- $l$  : longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux,
- $I_0$  : intensité de la lumière incidente,
- $I$  : intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieure à  $I_0$ ).

## Chapitre II : Techniques Expérimentales et Méthodes Analytiques

---

Au préalable on trace la courbe d'étalonnage ( $A = f(c)$ ) en mesurant l'absorbance pour plusieurs solutions étalon et on déduit ensuite par interpolation, la concentration des solutions à analyser. [74]

### **II.6. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons décrit la nature des réactifs chimiques et matériels utilisés pour la réalisation de ce travail. Nous avons également exposé la méthodologie utilisée dans la préparation de bleu de méthylène et les dispositifs de photodégradation du bleu de méthylène et les techniques analytiques.

# *Chapitre III :*

*Résultats*

*Et Discussions*

## Chapitre III: Résultats et discussions

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous commencerons tout d'abord par la caractérisation de l'oxyde de titane par DRX et UV-Visible solide. Par la suite, nous étudierons photodégradation du colorant bleu de méthylène en présence de l'oxyde de titane. Nous allons également étudier l'effet des ions nickel sur la photocatalyse du bleu de méthylène par l'oxyde de titane.

### III.2. Caractérisation de TiO<sub>2</sub>

#### III.2.1. Diffraction des rayons X

L'échantillon a été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre X'pert-PRO panalytical. L'enregistrement des données a été effectué dans une plage angulaire de 20° à 80° avec un pas de 0,012° en utilisant un rayonnement de longueur d'onde de 0,154056 nm d'anode de cuivre. Les données de diffraction ont été analysées à l'aide du logiciel PanalyticalX' Pert High Score Plus. Les phases cristallines ont été déterminées par rapport aux modèles enregistrés de la base de données PDF2. La présence des pics aux positions  $2\theta = 25.09^\circ$ ,  $37.04^\circ$ ,  $37.82^\circ$ ,  $38.63^\circ$ ,  $38.12^\circ$  et  $53.92^\circ$  et  $55.06^\circ$  correspondant respectivement aux réflexions (101), (103), (004), (112), (200), (105) et (211) confirme que le TiO<sub>2</sub> présente une structure anatase conforme à la fiche (ICDD-PDF n° 01-089-4921).

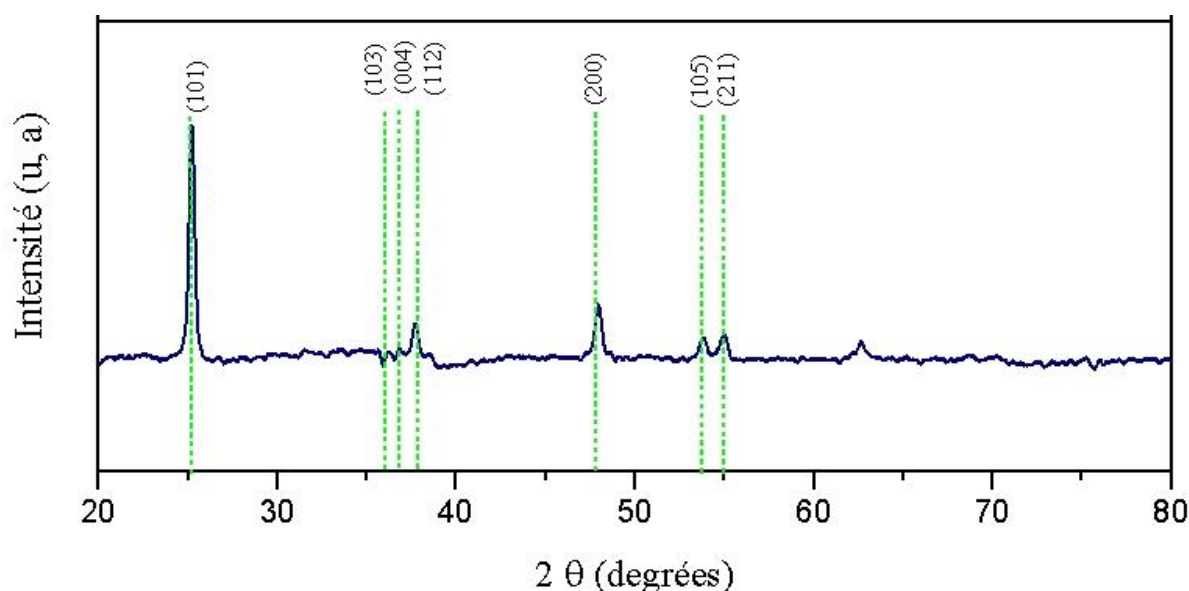


Figure III.1 : Spectre DRX de TiO<sub>2</sub>

### III.2.2. Spectre d'absorption solide de TiO<sub>2</sub>

Le spectre d'absorption solide de TiO<sub>2</sub> a été déterminé à température ambiante entre 250 nm et 450 nm. D'après la figure III.2, TiO<sub>2</sub> anatase présente des propriétés optiques dans le domaine ultra-violet très intéressantes, ce qui permet l'utilisation du rayonnement UV.

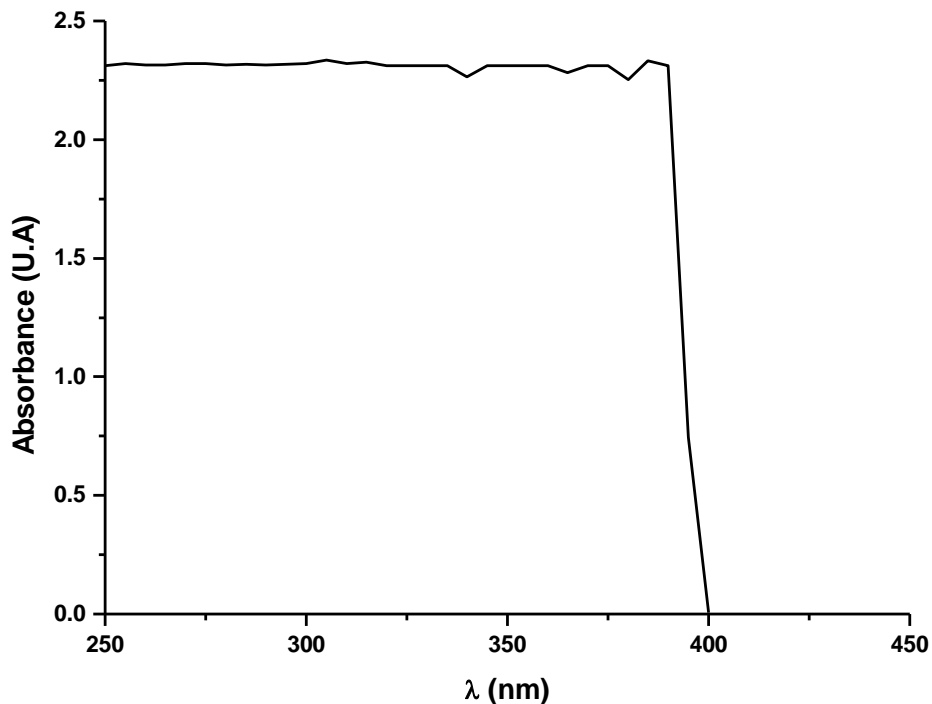


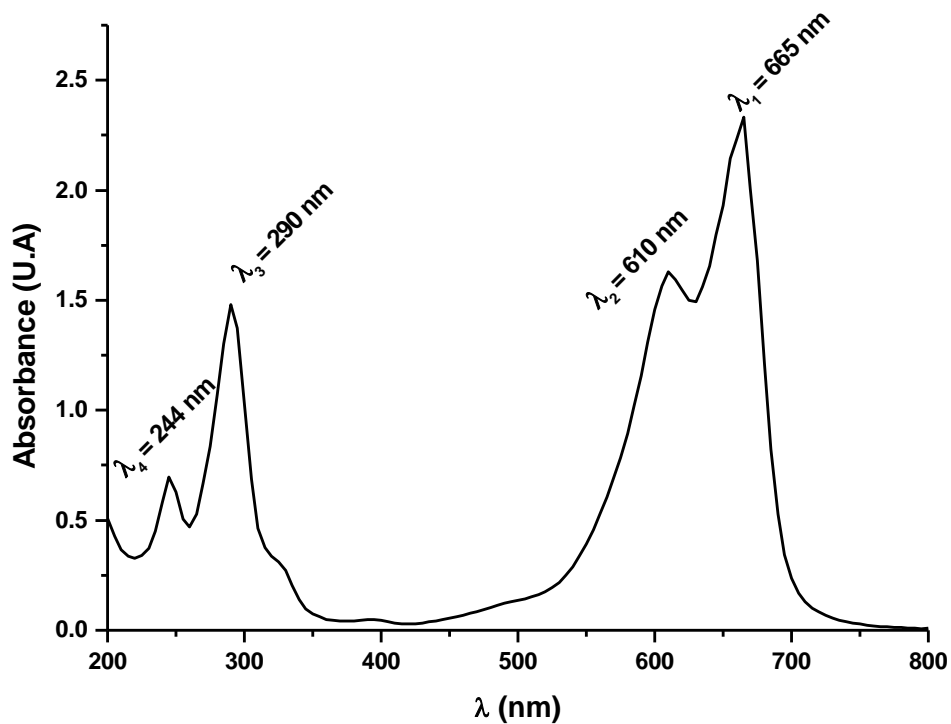
Figure III.2. : Spectre d'absorption de TiO<sub>2</sub> anatase

### III.3. Spectrophotométrie UV-Visible

#### III.3.1. Détermination la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max}$

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV-visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type CARY 60 UV-Vis.

Le spectre d'absorption d'une solution de Bleu de méthylène (15 ppm) révèle l'existence de quatre bandes d'absorption : deux bandes dans le domaine UV ( $\lambda_3 = 290$  nm,  $\lambda_4 = 244$  nm) et deux bandes dans le domaine visible ( $\lambda_1 = 665$ nm) et ( $\lambda_2 = 610$  nm). Le spectre est représenté sur la (figure III.4). La bande à 665 nm correspond à la transition  $n - \pi^*$ . C'est la longueur d'onde caractéristique du BM.



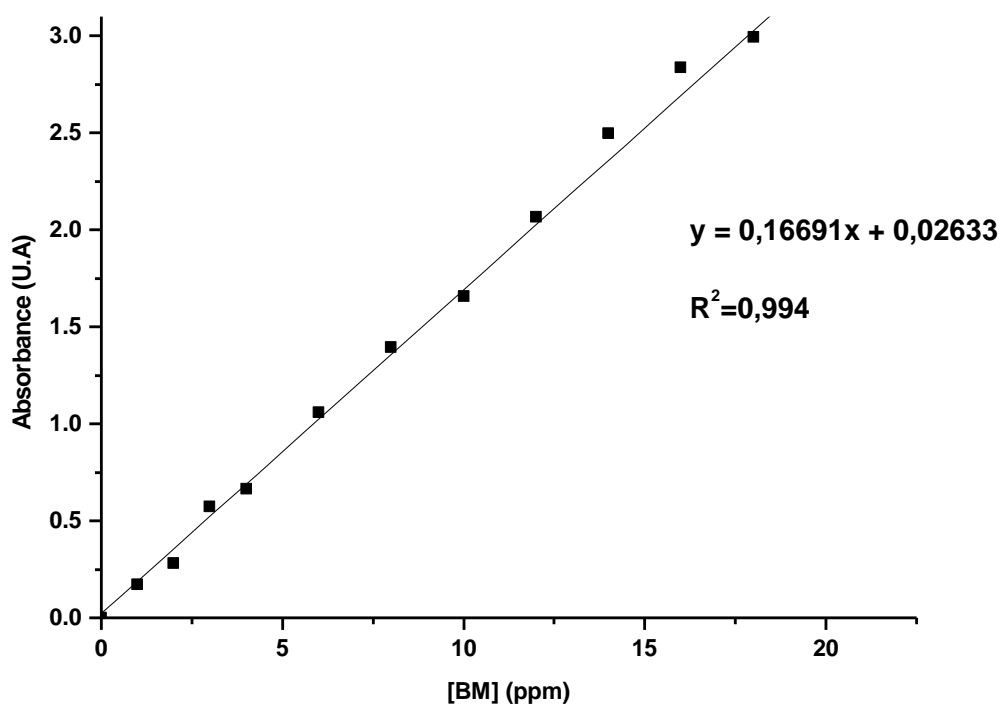
**Figure III.4 :** Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Bleu de Méthylène 15 ppm.  
Température ambiante et pH libre de la solution

### III.3.2. La courbe d'étalonnage

Une série d'échantillons a été préparée en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes (1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20) ppm.

L'analyse par l'absorption UV-visible à  $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$  est réalisée sur ces solutions afin de vérifier la validité de la loi de Beer – Lambert.

La courbe ci-dessous (figure III.5) est linéaire dans l'intervalle des concentrations choisies ; donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations ( $R^2 = 0,994$ ).

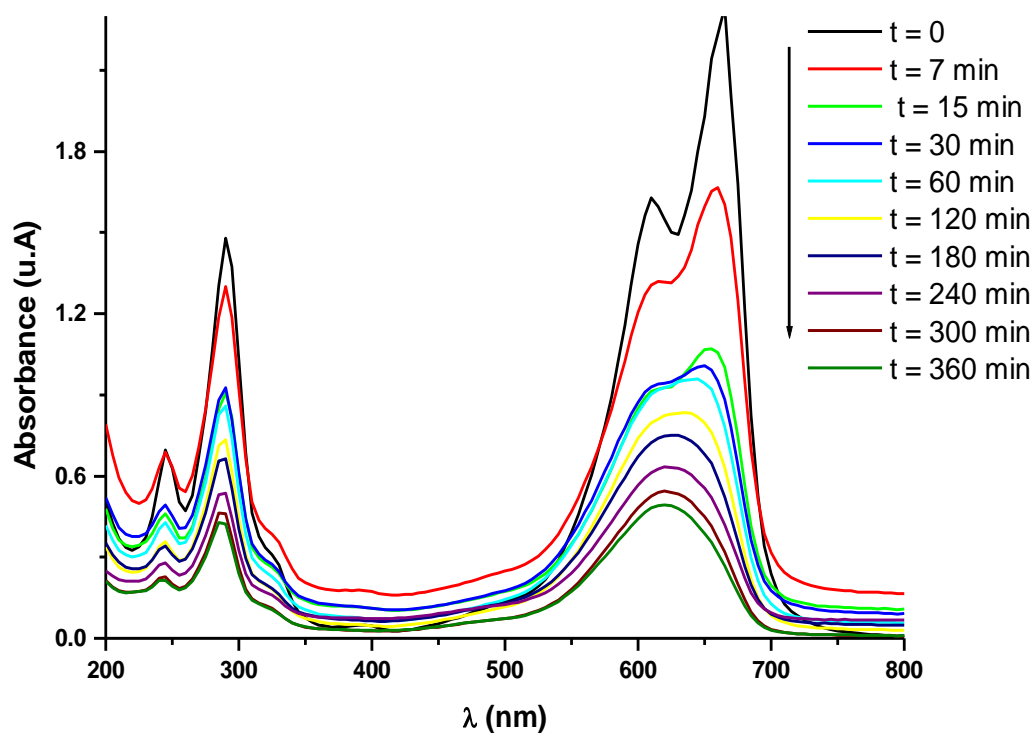


**Figure III.5 :** Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène.  
Température ambiante et pH libre de la solution

### III.4. Photodégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse et en présence de $\text{TiO}_2$

#### III.4. 1. Suivi UV-Visible de la photodégradation du BM en solution aqueuse

Le suivi de l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis en fonction du temps entre 0 et 360 minutes a été réalisé en utilisant la spectrophotométrie UV-visible. D'après la figure III. 6, il apparaît clairement une diminution de l'absorbance à  $\lambda$  maximale de MB (665 nm) dans la région visible entre (550-700 nm).

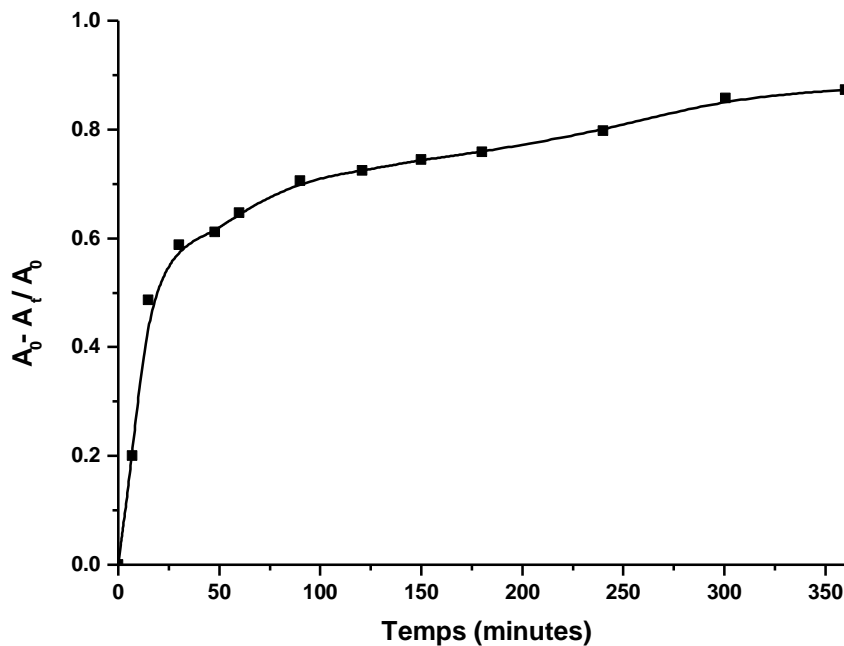


**Figure III.6. :** Suivi UV-Vis de la photodégradation de BM en présence de TiO<sub>2</sub>

[BM] = 15 ppm,  $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{TiO}_2} = 1,0 \text{ g/L}$ ,

Température ambiante et pH libre de la solution

La figure III.7 montre l'évolution du rapport des absorbance ( $A_0 - A_t / A_0$ ) à 665 nm en fonction de temps d'irradiation, qui traduit la décoloration effective du colorant en présence de TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur.



**Figure III.7. :** Evolution du rapport  $(A_0 - A_t / A_0)$  en fonction du temps d'irradiation  
[BM] = 15 ppm,  $V_{sol} = 250$  mL,  $m_{TiO_2} = 1,0$  g/L ,  
Température ambiante et pH libre de la solution

La phototransformation de BM était très rapide au début de la réaction avec un taux de rabattement de BM atteignant 60 % au bout de 30 minutes d'exposition à la lumière UV-Visible. Par la suite, la réaction devient de plus en plus lente, le taux de rabattement de BM étant égal à 80% après 240 minutes de réaction.

En plus des molécules de BM, le nombre des sites actifs sur le semi-conducteur  $TiO_2$  serait probablement limité par l'adsorption des sous-produits formés au cours de la réaction de la photodégradation de BM. Ce qui empêche que le rayonnement atteigne la surface de  $TiO_2$  et par conséquent la production des radicaux hydroxyle  $OH^\bullet$  responsable de la dégradation du colorant BM [75].

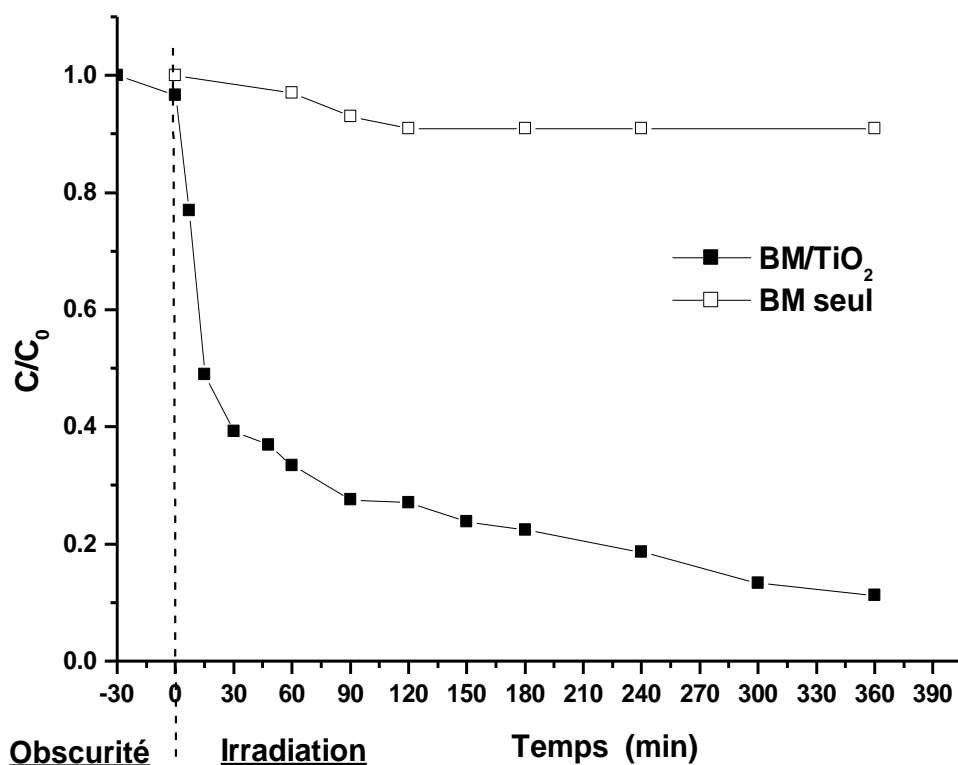
### III.4. 1. Suivi cinétique de la photodégradation de BM en présence de $TiO_2$

La (figure III.8) illustre l'évolution du rapport de concentration  $C/C_0$  d'une solution de BM (15 ppm) irradiée en lumière polychromatique UV-Vis (300-450 nm) : (i) en présence de photocatalyseur  $TiO_2$  (1 g/L) et (ii) en l'absence du  $TiO_2$ , où  $C_0$  est la concentration initiale de BM, et  $C$  la concentration de BM au temps  $t$ . La concentration du bleu de méthylène reste quasiment inchangée après 30 minutes d'adsorption à l'obscurité (< 3%), alors que la photolyse

## Chapitre III: Résultats et discussions

directe de BM est négligeable ; moins de 10% de dégradation ont été observées après 6 heures d'irradiation.

La phototransformation du BM en présence de  $\text{TiO}_2$  est rapide au début de la réaction avec une vitesse initiale égale à  $2,33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  et le temps de demi-vie a été estimé à 15 minutes. Au bout des premières 30 minutes d'exposition à la lumière UV-Visible, le taux de rabattement de BM est de 60 %. Par la suite, la réaction devient de plus en plus lente et le taux de rabattement du colorant est égal à 80% après 240 minutes de réaction.



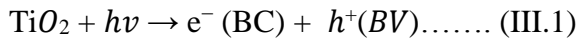
**Figure III.8. : Evolution cinétique de  $C/C_0$  en fonction du temps d'irradiation**

$[\text{BM}] = 15 \text{ ppm}$ ,  $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{TiO}_2} = 1,0 \text{ g/L}$ ,

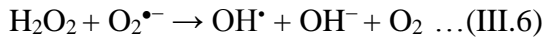
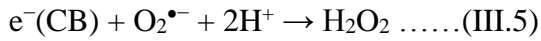
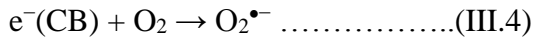
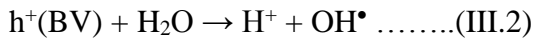
Température ambiante et pH libre de la solution

L'irradiation de  $\text{TiO}_2$  par la lumière polychromatique produit des paires électron-trou, qui pourraient être considérées comme de puissants réducteurs et agents oxydants respectivement (équation III.1) [76].

## Chapitre III: Résultats et discussions

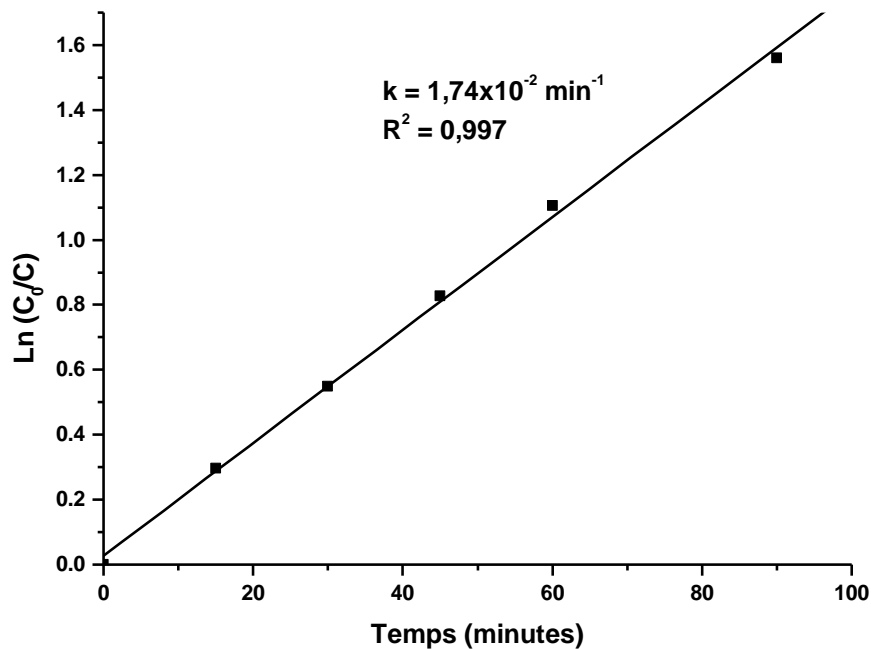


La plupart des électrons et des trous photogénérés peuvent être transférés à la surface du semi-conducteur pour réagir avec H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>.



Ces réactions entraînent la formation de radicaux OH<sup>•</sup>, qui sont des oxydants puissants capables de dégrader la majorité des composés organiques.

L'ajustement linéaire Ln C<sub>0</sub>/C en fonction du temps (t) en utilisant uniquement les points expérimentaux résultant des variations correspondant aux premières minutes d'illumination démontre que la disparition suivait une cinétique de pseudo-premier ordre (figure III.9) avec un coefficient de détermination R<sup>2</sup> égale à 0,997



**Figure III.9.** : Tracé de Ln(C<sub>0</sub>/C) en fonction du temps d'irradiation

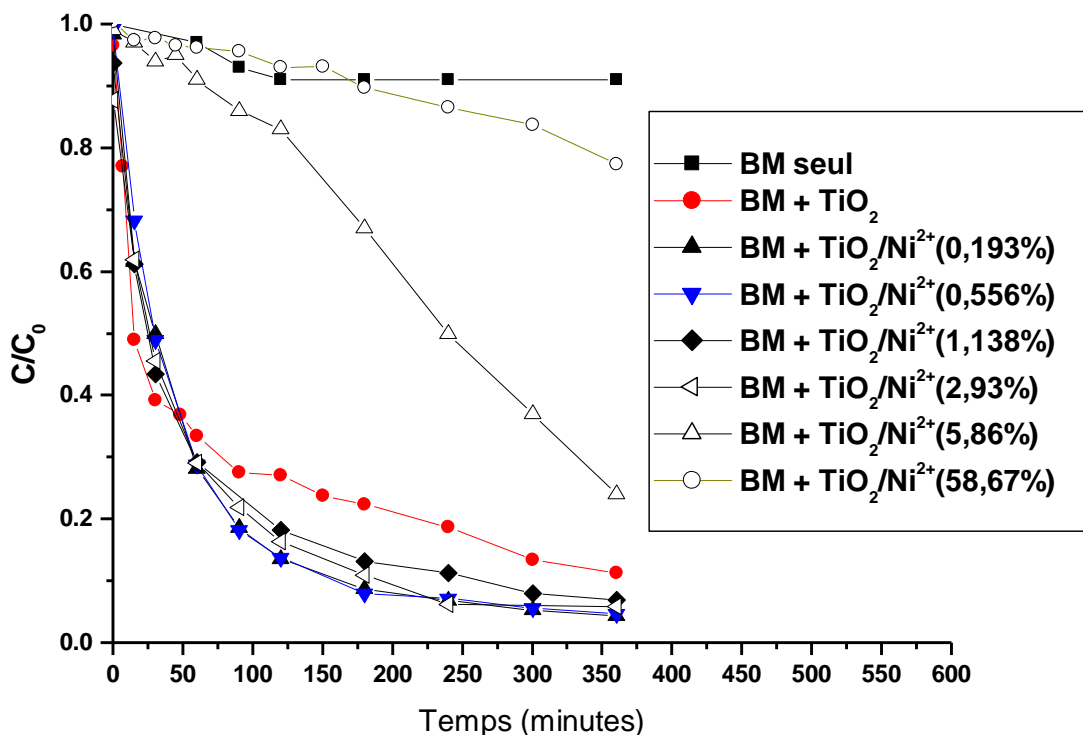
[BM] = 15 ppm, V<sub>sol</sub> = 250 mL, m<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 1,0 g/L ,

Température ambiante et pH libre de la solution

### III.4. Photodégradation du bleu méthylène en solution aqueuse et en présence de $\text{TiO}_2$ et les ions nickel $\text{Ni}^{2+}$

La figure III.8 présente l'évolution du rapport de concentration ( $C/C_0$ ) du colorant bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec les systèmes étudiés :

(i) BM/Lumière polychromatique, (ii) BM/ $\text{TiO}_2$ / Lumière polychromatique et (iii) BM/ $\text{TiO}_2$ / Lumière polychromatique à différents pourcentages en ions  $\text{Ni}^{2+}$ .



**Figure III.8. :** Evolution cinétique de  $C/C_0$  en fonction du temps d'irradiation à différentes concentrations de  $\text{Ni}^{2+}$

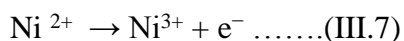
$[\text{BM}] = 15 \text{ ppm}$ ,  $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{TiO}_2} = 1,0 \text{ g/L}$ ,

Température ambiante et pH libre de la solution

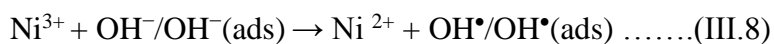
D'après la figure ci-dessus : la disparition de BM est beaucoup plus rapide avec les systèmes : BM/ $\text{TiO}_2$ , BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}$ (0,193%), BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}$ (0,556%), BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}$ (1,138%), BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}$ (2,93%). En effet en ajoutant les ions nickel au mélange réactionnel, le taux de rabattement du colorant BM passe de 88% en présence de  $\text{TiO}_2$  à 97% dans le cas de  $\text{TiO}_2/\text{Ni}$  (0,193%). Cet accroissement peut être expliqué par l'adsorption des ions nickel  $\text{Ni}^{2+}$  sur la

## Chapitre III: Résultats et discussions

surface d'une particule de  $\text{TiO}_2$  qui vont par la suite subir une réaction d'oxydation selon la réaction (III.7) [77].



L'ion hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) est également rapidement adsorbé et réagit avec l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  instable pour produire du  $\text{OH}^\bullet$  adsorbé selon la réaction (III.8).



Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  générés vont jouer le rôle principal dans la dégradation du bleu de méthylène. Nous avons également noté que la vitesse de disparition du bleu de méthylène devient plus lente pour des pourcentages en  $\text{Ni}^{2+}$  5,86% et 58,6%. Le taux de rabattement du colorant pour ces deux cas a été évalué à 75% et 23% respectivement.

Les constantes de vitesse apparentes calculées sont enregistrées sur le tableau (III.1).

**Tableau III.1 :** Valeurs des constantes de vitesse apparentes

Procédé d'irradiation	k ( $\text{min}^{-1}$ )
BM seul	$7,53 \times 10^{-4}$
BM/ $\text{TiO}_2$	$1,77 \times 10^{-2}$
BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (0,193%)	$2,00 \times 10^{-2}$
BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (0,586%)	$2,00 \times 10^{-2}$
BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (1,138%)	$1,90 \times 10^{-2}$
BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (2,93%)	$1,81 \times 10^{-2}$
BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (5,86%)	$1,55 \times 10^{-3}$
BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (58,7%)	$6,40 \times 10^{-4}$

Il apparait clairement que la plus grande constante de vitesse de réaction,  $k = 2,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , a été observée avec les procédés BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$  (0,193%) et BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$  (0,586%). Elle est du même ordre de grandeur pour les systèmes BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (1,138%) et BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (2,93%) où leur valeur de la constante de vitesse de réaction est :  $1,90 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et  $1,81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . cependant pour des concentrations en ions nickel 5,86% et 58,7%, la constante de vitesse de réaction diminue, elle est de l'ordre de  $1,55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et  $6,40 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  respectivement.

### III.5. Conclusion

L'analyse DRX confirme que le  $\text{TiO}_2$  utilisé présente une structure anatase. Ce dernier présente des propriétés optiques très intéressantes dans le domaine ultra-violet. La photocatalyse

### Chapitre III: Résultats et discussions

---

du BM en présence du  $\text{TiO}_2$  est rapide au début de la réaction avec une vitesse initiale égale à  $2,33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  et le temps de demi-vie a été estimé à 15 minutes. La disparition de BM est beaucoup plus rapide avec les systèmes : BM/ $\text{TiO}_2$ , BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}(0,193\%)$ , BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}(0,556\%)$ , BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}(1,138\%)$ , BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}(2,93\%)$  et plus lente pour des pourcentages en  $\text{Ni}^{2+}$  5,86% et 58,6%.

# *Conclusion générale*

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude est la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) par le procédé photocatalyse au  $\text{TiO}_2$  et en présence des métaux de transition tel que l'ion nickel. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé du  $\text{TiO}_2$  commercial.

L'analyse DRX confirme que le  $\text{TiO}_2$  utilisé présente des pics aux positions  $2\theta = 25.09^\circ, 37.04^\circ, 37.82^\circ, 38.63^\circ, 38.12^\circ$  et  $53.92^\circ$  et  $55.06^\circ$  confirmant ainsi la structure du  $\text{TiO}_2$  anatase. Ce dernier présente des propriétés optiques très intéressantes dans le domaine 250 nm et 450 nm.

Dans une première étape, nous avons réalisé le suivi du rapport de concentration  $C/C_0$  d'une solution de BM (15 ppm) irradiée en lumière polychromatique UV-Vis (300-450 nm) : (i) en présence du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  (1 g/L) et (ii) en l'absence du  $\text{TiO}_2$ . La concentration du bleu de méthylène reste quasiment inchangée après 30 minutes d'adsorption à l'obscurité ( $< 3\%$ ), alors que la photolyse directe de BM est négligeable ; moins de 10% de dégradation ont été observées après 6 heures d'irradiation. En présence de  $\text{TiO}_2$  ; la transformation de BM est très rapide au début de la réaction avec une vitesse initiale égale à  $2,33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  et le temps de demi-vie a été estimé à 15 minutes. Les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  sont les entités responsables de la dégradation du colorant BM

Dans une deuxième étape, nous avons suivi l'évolution de la disparition de BM (15 ppm) irradiée en lumière polychromatique en présence de dioxyde de titane et à différents pourcentages en ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Nous avons trouvé que la disparition de BM est beaucoup plus rapide avec les systèmes : BM/ $\text{TiO}_2$ , BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}(0,193\%)$ , BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}(0,556\%)$ , BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}(1,138\%)$ , BM/ $\text{TiO}_2/\text{Ni}(2,93\%)$  et plus lente pour des pourcentages en  $\text{Ni}^{2+}$  5,86% et 58,6%. En effet en ajoutant les ions nickel au mélange réactionnel, le taux de rabattement du colorant BM passe de 88% en présence de  $\text{TiO}_2$  à 97% dans le cas de  $\text{TiO}_2/\text{Ni}(0,193\%)$ . Cet accroissement peut être expliqué par l'oxydation de l'ion nickel  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{3+}$ . Ce dernier étant instable va réagir avec l'ion hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) produisant le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ , qui va jouer le rôle principal dans la dégradation du bleu de méthylène

## Reference

---

- [1] S.Hammami, Thèse de doctorat, « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Université Paris-Est et Tunis El Manar, France et Tunisie, 2008.
- [2] N. Bouanimba, Thèse de doctorat, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : impact de la structure chimique et corrélation entre l'absorption et l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  », Université Constantine 1, Algérie, 2014.
- [3] N. Lamri, Mémoire de Magister, « Elimination du colorant orange il en solution aqueuse, par voie photochimique et par voie adsorption », Université Mentouri-constantine, Algérie, 2010.
- [4] B. Akila, Thèse de doctorat, « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Constantine 1, Algérie, 2011.
- [5] M. Redha, Thèse de doctorat, « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », Algérie, Université d'Oran, Algérie, 2011.
- [6] H. Mansour et L.L. Tlemcani, « Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires », **7 (4)**, (2009), 202-210.
- [7] M. Capon, V. Courilleu, et C. Valette, « Chimies des couleurs et de soudeur », biblio. univ-annaba 1999.
- [8] L. Zhenwang, C ZhenLu, and L Jianyan, « The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism », (2000), 15-21.
- [9] B. Souade, Thèse de doctorat, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur le rejet industriels », 2010.
- [10] Encyclopédie Universalis, « Les colorants », 2003.
- [11] A. Welham, Dyers colors, J. So, 116 (2000), 140-143.
- [12] Color Index, The society of dyers and colorists, 1975.
- [13] L. Howard, Textile fibers, Dyes, Finishes, and processes concise guide, 165, 1986.
- [14] Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, INRS, 4<sup>ème</sup>, trimestre (2004).
- [15] A.E Ghaly, R. Shakar, and M. Alhattab, « production, characterization and treatment of textile », 2014.
- [16] M. Jitra, M. Hurducas, « dégradation électrochimique de la liaison  $\text{N}=\text{N}$ -Etude des paramètres sur une molécule modèle, Méthyl orange », 2006.
- [17] M. Esteve and J. Diniasilva, « Electrochemical degradation of reactive bleu19 dye in textile wastewater », (2004), 22-24.

## Reference

---

- [18] L. Wahiba, Thèse de doctorat, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation », 2012.
- [19] M. Tabarra, H. Mallah, M. El Jamal, « Anodic oxidation of anionic xanthendyes at Pt and BDD electrodes » 49(2014), 247 -253.
- [20] H. Mansour, O. Bnoughxala, D. Dridi, D. Barillier, et L. Chekir-Ghediraet, « Les colorants textiles sources décontamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », (2011), 209-238.
- [21] E. Saggiaro A. Oliveira, T. Pavsi, M.J. Tototzintle, M.I. Maldonado, F. Correia, J. Mostamora, « Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of Indigo carmine dye in waters and western waters using supported-TiO<sub>2</sub>: Influence of photodegradation parameters », 2015.
- [22] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, « Dyes Pigments », 36(1998), 313-322.
- [23] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31(2) 200, 125–130.
- [24] S. Ammat, N. Oturan, M. Oturan, « Electrochemical Oxidation of 2-Nitrophenol in aqueous medium by Electro-Fenton Technology », *J. Environ. Eng. Manage.* 17(2007), 89-96.
- [25] W. Weber, B. Vanvliet, « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase », Ed. I.H. Suffet, M.J. McGuire, 1980.
- [26] A. Fernandes, A. Morao, M. Magrinho, A. Lopes, I. Goncalves, « Dyes and pigments », 2004, 287-296.
- [27] J. Shore, Thèse de doctorat, « Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties », 1990.
- [28] K. Singh, D. Mohan, S. Sinha, G. Tondon, D. Cosh, « Color Removal from wastewater using low-cost activated carbon Derived from agricultural waste material », 1965.
- [29] N. Barkan, Thèse de doctorat, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur TiO<sub>2</sub> supporté », 2008, 40-65.
- [30] C. Younes, Thèse de doctorat, « Caractérisation, mise en évidence et quantification des formes des colorants réactifs bifonctionnels », 2011.
- [31] M. Lemonnier, M. Viguié, « Les textiles et leur entretiens », 1978.
- [32] B. Burdett, C. Giles, C. Ingamells, A. Johnson, F. Jones, P. Rys, H. Summer, and H. Zollinger, « The theory of coloration of Textile », 1989.
- [33] H. Djelal, M. Rigail, L. Bayer, « Les effluents industriels et leur traitement », *cairn.info, articles*, , 2008, 275-288.

## Reference

---

- [34] E. Errais, Thèse de doctorat, «Réactivité des surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques», 2011, 75-86,.
- [35] U. Tragneg, M. Suiclan, *Water Res*, 23(1989), 267-273.
- [36] M. Capon, V. Courilleau, C. Valte, «Chimie des couleurs et des odeurs», 1996, 14-16.
- [37] A. Benaissa, Thèse de doctorat, «Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle », 2012.
- [38] H. Zollinger, «Synthese, properties and applications of dyes and pigments», 1987.
- [39] D. Epin, «Survey of azo-colorants in denmark, Toxicity and fate of azo-dyes», 2000.
- [40] L. Rehn Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten, *Arch. Klin Chir*, -ci.nii.ac.jp, n55880, 1895.
- [41] M. Evans, P. George, N, Thèse de doctorat, «The  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  and  $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})]^{2+}$  complexes», 1949, 230-236.
- [42] M. Peleg, *Water Res*, «Measurement of the inactivation kinetics of poliovirus by ozone in a fast-flow mixer », 1976, 361-365.
- [43] J. Hawkins, M. Healey, M. Johnson-Delivorias, J. Heitz, V. Parasitol, 1984, 35-41.
- [44] O.E. Karrout, Mémoire de Master, « Traitement des effluents non dégradables dans les eaux usées par le réactif de fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ )», 2015.
- [45] N. Dayiragije, Mémoire de Master, « Contribution à l'étude de la pollution des eaux de la rivière Muha », 2013.
- [46] H. Bouyarmane, Thèse de doctorat « Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites  $\text{TiO}_2$ -apatite », 2014.
- [47] O. Benberkane, Mémoire de master, « Elimination du bleu de méthylène en solution aqueuse par deux procédés : adsorption et photocatalyse », 2015.
- [48] M. Hamsou, Mémoire de master, «Dégradation du bleu de méthylène par charbon actif de lignine fonctionnalisés aux oxydes de manganèse», 2016.
- [49] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Mémoire de master, «Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative», 2011.
- [50] J. Taylor, E. Jacobs, Mémoire de master «Water treatment membrane processes», 1996.
- [51] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Mémoire de master «Energy and exergy analysis», 1990.

## Reference

---

- [52] B. Van der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele Reuse, Thèse doctorate « treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes», 2003.
- [53] C. Anselme, E.Jacobs, «Water treatment membrane processes», 1996, 401-1087.
- [54] F. Vander Zee, S.Villaverde, «Combine anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies», 2005 ,1425-1440.
- [55] O. Hao, H.Kim, P.Chiang, «Decolonization of wastewater», 2000, 449-05.
- [56] P. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, «Treatment and decrease from the textile wet processing industry», 2003, 289-302.
- [57] C. Lopez, A. Valade, B. Cpmbourieu, I. Mielgo, B. Bouchon, J.M. Lema, «Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye orange II determined by ex situ <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry», 2004,135-149, .
- [58] H. 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», (2004), 209-238.
- [59] K. Tomkouani, Thèse de doctorat, « Etude et caractérisations de couches minces de semi-conducteur nano structures dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux », 2006.
- [60] Z. Daas, Mémoire de Magister «Contribution à l'étude des propriétés de films TiO<sub>2</sub>», 2010.
- [61] S.Yaici,B.Jait, Mémoire de Master «Elaboration des couches minces de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dopée Ag, et nanocomposites Ag/TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel. Caractérisation structurale et optique », 2016.
- [62] S. Dahnoun, Thèse de doctorat « Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spincoating) technique to electronic applications», 2020.
- [63] R. Benattia, Mémoire de Master «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) obtenue par procédé Sol-Gel »2016.
- [64] T. Chardin, V. Coissard, P.E. Gille, A. Mekki-Berrada. Étude de surfaces auto nettoyantes par photocatalyse, Projet scientifique.
- [65] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Rutile>.
- [66] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, Watanabe. T. Adv.Mater, 10(1998),135.
- [67] H. Sihem, Thèse de magister «Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), et sa mise en œuvre dans un procédé

## Reference

---

d'élimination photo catalytique des polluant organiques (PCP, MO, CV).», 2009.

[68] Base de donnée PDF (poudre diffraction file) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) fiche00-021-1272.

[69] R. Rossmannith, K. Clemens, N.Weiss, « Porous Anatase nanoparticles with high spécifique surface area prepared by mini-emulsion technique. Chem.Mater, 20(2008), 5768-5780.

[70] [http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem\\_projet/titanium\\_dioxide/working\\_td.html](http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_projet/titanium_dioxide/working_td.html).

[71] <http://prm.univlemans.fr/prm1/siteuniversité/description/formation/chimie/lead/demo/lead-demo/lead/V3/pdf/V3C10-02.pdf>.

[72] O. Boussoum, Mémoire de magister «Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solair eau Silicium», 2011.

[73] M. Belarbi, thèse de doctorat, « contribution à la modélisation des paramètres électriques des cellules solaires sensibilisées par colorant », 2016.

[74] J. Eberhart, Thèse de doctorat, «Analyse structurale et chimique des matériaux», Dunod, 1989.

[75] J. Wang, H. Fana, H.w. Yu, «Synthes of hierarchical flower-like SnO<sub>2</sub> nanostructures and their photocatalytic properties». Optik, 2016, 580-584.

[76] P. Bansal, D. Sud , «Photocatalytic degradation of commercial dye, CI Reactive Red 35 in aqueous suspension: degradation pathway and identification of intermediates by LC/MS». J. Mol. Catal. A Chem., 2013, 66–72.

[77] A. Tab, M. Dahmane, C. Belabed, B. Bellal, C. Richard, M. Trari, «High efficiency photocatalytic degradation of Ambroxol over Mn doped TiO<sub>2</sub>: Experimental designs, identification of transformation products, mineralization and mechanism». Science of the Total Environment, 780 (2021).

## Annexe

Tableau 1 : Valeurs des absorbances des solutions standards du bleu de méthylène

C ( ppm)	A1	A2	A3	Amoy
0	0	0	0	0
1	0,1719	0,1723	0,1716	0,1719
2	0,2812	0,2812	0,2811	0,2812
3	0,5719	0,5719	0,5719	0,5719
4	0,6284	0,6816	0,6807	0,6636
6	1,0577	1,0603	1,0577	1,0586
8	1,4016	1,4236	1,4219	1,4157
10	1,6389	1,6387	1,6401	1,6392
12	1,8817	1,8835	1,8849	1,8834
14	2,1557	2,1544	2,1604	2,1568
16	2,3857	2,4051	2,3882	2,3930
18	2,601	2,6218	2,5867	2,6032
20	2,7808	2,6914	2,6954	2,7225

## **Résumé :**

Ce projet de fin d'étude est intitulé : Contribution à l'élimination du Bleu de Méthylène par photocatalyse au TiO<sub>2</sub> sous lumière polychromatique et en présence des ions Nickel. L'analyse DRX confirme que le TiO<sub>2</sub> utilisé présente des pics aux positions  $2\theta = 25.09^\circ$ ,  $37.04^\circ$ ,  $37.82^\circ$ ,  $38.63^\circ$ ,  $38.12^\circ$  et  $53.92^\circ$  et  $55.06^\circ$  confirmant ainsi la structure du TiO<sub>2</sub> anatase. Ce dernier présente des propriétés optiques très intéressantes dans le domaine 250 nm et 450 nm. Dans une première étape, nous avons réalisé le suivi du rapport de concentration  $C/C_0$  d'une solution de BM (15 ppm) irradiée en lumière polychromatique UV-Vis (300-450 nm) : (i) en présence du photocatalyseur TiO<sub>2</sub> (1 g/L) et (ii) en l'absence du TiO<sub>2</sub>. La concentration du bleu de méthylène reste quasiment inchangée après 30 minutes d'adsorption à l'obscurité (< 3%), alors que la photolyse directe de BM est négligeable ; moins de 10% de dégradation ont été observées après 6 heures d'irradiation. En présence de TiO<sub>2</sub>, la transformation de BM est très rapide au début de la réaction avec une vitesse initiale égale à  $2,33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  et le temps de demi-vie a été estimé à 15 minutes. Dans une deuxième étape, nous avons suivi l'évolution de la disparition de BM (15 ppm) irradiée en lumière polychromatique en présence de dioxyde de titane et à différents pourcentages en ions Ni<sup>2+</sup>. Nous avons trouvé que la disparition de BM est beaucoup plus rapide avec les systèmes : BM/TiO<sub>2</sub>, BM/TiO<sub>2</sub>/Ni(0,193%), BM/TiO<sub>2</sub>/Ni(0,556%), BM/TiO<sub>2</sub>/Ni(1,138%), BM/TiO<sub>2</sub>/Ni(2,93%) et plus lente pour des pourcentages en Ni<sup>2+</sup> 5,86%. et 58,6%.

## **Abstract :**

This study is entitled: Contribution to the elimination of Methylene Blue by TiO<sub>2</sub> photocatalysis under polychromatic light and in the presence of Nickel ions. RDX analysis confirms that the TiO<sub>2</sub> has peaks at positions  $2\theta = 25.09^\circ$ ,  $37.04^\circ$ ,  $37.82^\circ$ ,  $38.63^\circ$ ,  $38.12^\circ$ ,  $53.92^\circ$  and  $55.06^\circ$  which confirms the structure of TiO<sub>2</sub> anatase. The latter has very interesting optical properties in the 250 nm and 450 nm. throughout In a first step, we have monitored the concentration rate  $C/C_0$  of a BM (15 ppm) solution irradiated in polychromatic light UV-Vis (300-450 nm): (i) in the presence of the photocatalyst TiO<sub>2</sub> (1 g/L) and (ii) in the absence of TiO<sub>2</sub>. The concentration of methylene blue remains almost unchanged after 30 minutes of adsorption in the dark (< 3%), therefore, the direct photolysis of BM is negligible; after 6 hours of irradiation, there was observed less than 10% degradation. In the presence of TiO<sub>2</sub>, the transformation of BM was very rapid at the beginning of the reaction with an initial rate equal to  $2.33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  and the half-life time has been estimated at 15 minutes. During the second step of this study, we have followed the evolution of the disappearance of

BM (15 ppm) which is irradiated in polychromatic with the presence of titanium dioxide and at different percentages of Ni<sup>2+</sup> ions. We have arrived at the disappearance of BM is much more rapid with these systems: BM/TiO<sub>2</sub>, BM/TiO<sub>2</sub>/Ni(0.193%), BM/TiO<sub>2</sub>/Ni(0.556%), BM/TiO<sub>2</sub>/Ni(1.138%), BM/TiO<sub>2</sub>/Ni(2.93%) and lower of percentages of Ni<sup>2+</sup> 5.86%. and 58.6%

### الملخص:

جاء عنوان مشروع نهاية الدراسة بعنوان المساهمة في التخلص من الميثيلين الأزرق بواسطة تحفيز TiO<sub>2</sub> الضوئي تحت ضوء متعدد الألوان وفي وجود أيونات النيكل. يؤكد تحليل DRX عل أن TiO<sub>2</sub> المستخدم له قمم عند المواضع  $2\theta = 25.09^\circ$  و  $37.04^\circ$  و  $37.82^\circ$  و  $38.63^\circ$  و  $38.12^\circ$  و  $53.92^\circ$  و  $55.06^\circ$  مؤكدة بالتالي على تركيبية TiO<sub>2</sub> anatase. هذا الأخير له خصائص بصرية مثيرة للاهتمام في نطاق 250 nm و 450 nm. ففي الخطوة الأولى ، قمنا بمراقبة نسبة التركيز C / C0 لمحلول BM (15ppm) المشع في ضوء UV-Vis (450-300nm) متعدد الألوان: (1) في وجود المحفز الضوئي TiO<sub>2</sub> (1g/l) و (2) في غياب TiO<sub>2</sub>. ظل تركيز الميثيلين الأزرق دون تغيير تقريباً بعد 30 دقيقة من الامتزاز في الظلام (أقل من 3٪) ، في حين أن التحلل الضوئي المباشر لـ BM لا يكاد يذكر ؛ لوحظ تدهور أقل من 10٪ بعد 6 ساعات من التشعيع. وبوجود TiO<sub>2</sub> ؛ يكون تحول BM سريعاً جداً في بداية التفاعل بمعدل أولي يساوي  $2.33 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ، ويقدر وقت نصف العمر بـ 15 دقيقة. في الخطوة الثانية ، تابعنا تطور اختفاء BM (15 nm) المشع في ضوء متعدد الألوان في وجود ثاني أكسيد التيتانيوم ونسب مختلفة من أيونات Ni<sup>2+</sup>. لقد وجدنا أن اختفاء BM أسرع بكثير مع الأنظمة: BM / TiO<sub>2</sub> ، BM / TiO<sub>2</sub> / Ni (0.193%) ، BM / TiO<sub>2</sub> / Ni (0.556%) ، BM / TiO<sub>2</sub> / Ni (1.138%) ، BM / TiO<sub>2</sub> / Ni (2.93%) و أبطأ للنسب المئوية 5.86 % Ni<sup>2+</sup> و 58.6%.