

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

Optimisation par plan d'expériences de la dégradation photocatalytique d'un colorant textile

Présenté par :

OULDAMAR Abdelghani

HACHEMI Nadir

Proposé et Encadré par :

Dr. B. BOUTRA

Pr. O. BOURAS

Soutenu le 13 juillet 2021 devant le jury composé de :

Mr. I. SAOUDI	Maitre-Assistant A	USDB	Président
Dr. S. BENOMAR	Maitre de conférences B	USDB	Examinatrice
Dr. B. BOUTRA	Maitre de Recherche B	UDES	Promoteur
Pr. O. BOURAS	Professeur	USDB	Co-Promoteur

Année universitaire 2020/2021

Résumé

Ce travail consiste en l'optimisation et la modélisation de l'élimination du colorant textile Violet Direct 51 par photocatalyse solaire en présence d'oxyde de zinc ou de dioxyde de titane en mode batch.

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences notamment la méthodologie de surface de réponse (RSM) et le plan D-Optimal ont permis de déterminer l'influence des effets simultanés des paramètres opératoires sur le rendement de la photodégradation ainsi que leur interaction. Les paramètres étudiés sont la concentration initiale du colorant, la dose du catalyseur, le temps de traitement et le type du catalyseur.

La fiabilité du modèle développé a été vérifiée en calculant le coefficient de détermination (R^2), le pouvoir de prédiction (Q^2) ainsi que la reproductibilité. En effet, les valeurs de R^2 , Q^2 et de la reproductibilité sont de 0,97 ; 0,75 ; 0,99 respectivement.

Afin de mieux comprendre la dégradation photocatalytique du colorant textile, une étude cinétique et un mécanisme réactionnel de dégradation sont proposés.

Mots clés : Optimisation, D-optimal, RSM, Photocatalyse, Colorants textiles, ZnO, TiO₂.

Abstract

This work investigates modeling and optimization of the elimination of textile dye namely Direct Violet 51 by solar photocatalysis using ZnO or TiO₂ in batch mode.

The use of experimental designs in particular Response Surface Methodology (RSM) and a D-Optimal design allowed the determination of the influence of the simultaneous effects of the operating parameters on the photodegradation yield and their interaction. The studied parameters are the dye initial concentration, the catalyst dose, the radiation time and the catalyst type.

The reliability of the developed model was verified by calculating the determination coefficient (R^2), the predictability (Q^2) as well as the reproducibility. Indeed, the values of R^2 , Q^2 and reproducibility are respectively 0.97, 0.75 and 0.99.

In order to better understand the photocatalytic degradation of the textile dye, a kinetic study and reaction mechanism were suggested.

Keywords: Optimization, D-optimal, RSM, Photocatalysis, Textile dyes, ZnO, TiO₂.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو نمذجة إزالة صبغة النسيج (Violet Direct 51) عن طريق التحفيز الضوئي في وجود اكسيد الزنك أو ثاني اكسيد التتانيوم تحت اشعة الشمس .

سمح استخدام التصميمات التجريبية ، لا سيما منهجية سطح الاستجابة (RSM) وتصميم D-Optimal بالتحديد دور التأثيرات المتزامنة وتفاعل المعايير التجريبية على مردود التحلل الضوئي. المعايير المدروسة هي التركيز الأولي للصبغة ، كمية المحفز ، مدة المعالجة ونوع المحفز .

تم التحقق من موثوقية النموذج المطور من خلال حساب معامل التحديد (R^2) ، وقوة التنبؤ (Q^2) بالإضافة إلى قابلية اعادة التجارب. في الواقع ، قيم R^2 و Q^2 وقابلية اعادة التجارب هي 0.97 و 0.75 و 0.99 على التوالي.

من أجل فهم افضل للتحلل الضوئي لـ VD 51 ، تم إجراء دراسة عن حركية التحلل وآلية التفاعل.

الكلمات المفتاح: التحسين ، D-الأمتل ، RSM ، التحفيز الضوئي ، صبغات النسيج ، اكسيد الزنك ، ثاني اكسيد التتانيوم.

Remerciement

Nous remercions Dieu, le tout puissant, de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour finaliser ce modeste travail.

Le travail de ce mémoire a été effectué au laboratoire d'Épuration et de Valorisation des Eaux de Rejet 'EVER' de l'Unité de Développement des Équipements Solaires (UDES/CDER).

Nous remercions vivement :

M. BOUTRA Belgassim, Maître de Recherche B à l'UDES, d'avoir accepté de diriger notre projet de fin d'études. Nous tenons à lui adresser notre gratitude, pour sa disponibilité, ses précieux conseils.

Pr. BOURAS Omar à l'Université de BLIDA 1, d'avoir assuré la codirection de ce travail.

M. MADJENE Farid, Maître de recherche A à l'UDES et M^{elle} MAHIDINE Sara, Ingénieur de laboratoire, pour leur aide.

Nos remerciements vont également aux membres de jury pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et faire partie du jury de soutenance.

Enfin, nous adressons nos remerciements, à toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicace 1

Je dédie ce travail :

À mes chers parents.

À mes très chères sœurs Abir et hanine.

À ma chère amie Fella.

À mon cher binôme Nadir et sa famille.

À mes chers amis.

Et le groupe des 'Zoomistes' Zakaria, Abderrahim et

Oussama

À toutes les personnes que j'aime.

Abdelghani

Dédicace 2

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. Je vous aime.

*À mes très chères sœurs Amina, Yasmina, Meriem, Asma
Et mon cher frère Riad*

À mes chères cousines et cousins, oncles et tantes.

À tous membres de familles de près ou de loin.

À mon cher binôme Abdelghani et sa famille.

Toute ma gratitude pour eux et leur hospitalité est générosité.

*À mes chers amis Younes, Aymen, Nabil, Nazim, Nazih, Sidali
Et le groupe des 'Zoomistes' Zakaria, Abderrahim et Oussama*

À mes proches Houda et Samiha

Mes sincères gratitudes à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

À tous ceux dont les noms mon échappés.

Nadir

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
Revue bibliographique.....	3
1.1 Pollution de l'eau.....	7
1.2 Sources de pollution de l'eau.....	7
1.3 Les colorants.....	8
1.3.1 Classification des colorants.....	8
1.3.1.1 Classification chimique.....	8
1.3.1.2 Classification tinctoriale.....	10
1.3.2 Toxicité des colorants.....	10
1.3.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	11
1.4 Toxicité des milieux aquatiques par polluants.....	11
1.5 Techniques classiques de traitement de l'eau.....	11
1.6 Procédés d'oxydation avancées.....	14
1.6.1 La photocatalyse hétérogène.....	14
1.6.1.1 Introduction.....	14
1.6.1.2 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	15
1.6.1.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	16
1.7 Législation sur l'environnement.....	19
1.8 Plans d'expériences.....	20
1.8.1 Définition.....	20
1.8.2 Intérêts des plans d'expériences.....	20
1.8.3 Optimisation par la méthode des surfaces de réponse.....	21
1.8.4 Analyse statistique des données.....	21
1.8.5 Le modèle D-Optimal.....	21
1.8.6 Critère de D-optimalité.....	22

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

2.1	Matériel et méthodes.....	23
2.1.1	Réactifs et polluants utilisés.....	23
2.1.2	Catalyseurs.....	24
2.2	Méthodes d'analyses et matériels utilisés.....	24
2.2.1	Spectrophotométrie UV-Visible.....	24
2.2.1	Mesure du pH.....	26
2.3	Description de l'installation expérimentale.....	26

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

3.1	Essais préliminaires.....	28
3.1.1	Efficacité de différents procédés pour l'élimination du colorant DV 51.....	28
3.1.2	Effet de type d'irradiation sur la dégradation de VD 51.....	29
3.1.3	Effet de la dose du catalyseur.....	30
3.1.4	Effet de la concentration initiale en colorant (C_0).....	31
3.2	Etude de l'optimisation de dégradation par plan d'expériences.....	32
3.2.1	Choix des facteurs d'étude.....	33
3.2.2	Analyse des effets et interactions.....	36
3.2.3	Evaluation de l'adéquation du modèle statistique.....	37
3.2.3.1	Analyse de la variance (ANOVA).....	38
3.2.4	Simplification du modèle.....	40
3.2.5	Validation du modèle simplifié par l'utilisation des points tests.....	41
3.2.6	Analyse des courbes de réponse.....	43
3.2.7	Optimisation des facteurs influençant la photodégradation.....	47
3.3	Modélisation de la cinétique de photodégradation.....	47
3.4	Etude du mécanisme de dégradation du colorant.....	49
	Conclusion générale	51
	Références bibliographiques	53
	Annexes	57

Liste des figures

Figure 1: Principe de la photocatalyse hétérogène.....	15
Figure 2: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [28].	18
Figure 3: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.	19
Figure 4: Spectre d'absorption du colorant Violet Direct 51.....	25
Figure 5: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.....	25
Figure 6 : Dispositif expérimental utilisé.....	27
Figure 7 : Comparaison de la photolyse, adsorption et photocatalyse sur ZnO.....	28
Figure 8 : Comparaison de la photolyse, adsorption et photocatalyse sur TiO ₂	29
Figure 9 : Comparaison entre l'efficacité du rayonnement solaire et artificiel.....	30
Figure 10: Evolution des taux de dégradation de Violet Direct 51 pour différentes doses de ZnO et TiO ₂ (C ₀ = 20 ppm à pH libre~ 4.8).	31
Figure 11: Evolution des taux de dégradation de Violet Direct 51 pour différentes concentration C ₀ (dose de ZnO ou TiO ₂ = 0.1 gL ⁻¹ à pH libre~ 4.8).....	31
Figure 12: Analyse graphique des effets des facteurs principaux et leurs interactions.....	36
Figure 13: Réponses observées en fonction des réponses prédites.	39
Figure 14: Validation du modèle simplifié.	43
Figure 15: Courbes de réponse pour l'influence du temps de traitement et la concentration du polluant, dose fixe à 0,025 ; 0,141 et 0,2 gL ⁻¹	44
Figure 16: Courbes de réponse pour l'influence du temps de traitement et la dose du catalyseur, C ₀ fixe à 10 ; 42,5 et 75 ppm.	45
Figure 17: Courbes de réponse pour l'influence de concentration du polluant et la dose du catalyseur, temps fixe à 15 ; 67,5 et 120 min.	46
Figure 18: Evolution temporelle de (-ln C/C ₀) pour différentes valeurs de C ₀	47
Figure 19 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood en présence de ZnO.....	49
Figure 20 : Rendements de photodégradation du VD 51 en présence de différents inhibiteurs (C ₀ = 42,5 ppm, [TiO ₂] = 0,16 gL ⁻¹ à différentes valeurs de pH : 3, libre et 9).....	50
Figure 21: Evolution du rendement de la photodégradation du VD 51 pour différentes vitesses d'agitation (C ₀ = 20 ppm, dose = 0.025 gL ⁻¹ et à pH libre~ 4.8).	57
Figure 22: Evolution du taux de dégradation de Violet Direct 51 pour différents pH.....	58
Figure 23: Courbe d'étalonnage du colorant VD 51.....	58
Figure 24: décoloration temporelle du colorant au cours de la dégradation.	59

Liste des tableaux

Tableau 1: Classification selon la constitution chimique.	8
Tableau 2: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	10
Tableau 3: Techniques classiques de traitement de l'eau [26].....	12
Tableau 4: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides dans l'industries de textile [39].	19
Tableau 5 : Propriétés Physico-chimiques du Violet Direct 51.....	23
Tableau 6: Réactifs chimiques utilisés.....	24
Tableau 7: Caractéristiques des deux catalyseurs.....	24
Tableau 8: Facteurs et domaine expérimental.....	33
Tableau 9: Matrice codée du plan expérimental qui montre les combinaisons statistiques des variables.	34
Tableau 10 : Matrice du plan expérimental (Valeurs réelles).	35
Tableau 11: Ecart entre les résultats expérimentaux et prédits.	37
Tableau 12: Analyse statistique des résultats.....	39
Tableau 13: p-value des coefficients du modèle.....	40
Tableau 14: Différents paramètres du modèle simplifié.....	41
Tableau 15: Facteurs choisis pour la validation du modèle.....	41
Tableau 16 : Points expérimentaux pour la validation du modèle simplifié et l'écart entre les réponses prédites et expérimentales.	42
Tableau 17: Valeurs correspondent aux meilleurs résultats de rendement.....	47
Tableau 18: Valeurs des constantes cinétiques pour les différentes concentrations de VD 51.	48

Liste d'abréviations

BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
e^-	Electron
Eg	Gap optique
h^+	Trou positif
$HO\bullet_2$	Radical hydroperoxyde
$\bullet O_2^-$	Anion superoxyde
$\bullet OH$	Radical hydroxyle
POAs	Procédés d'oxydation avancés
RSM	Méthodologie de surface de réponse
TiO_2	Dioxyde de titane
ZnO	Oxyde de zinc
λ	Longueur d'onde

Introduction Générale

Introduction générale

La croissance et la diversification des activités industrielles engendrent une pression grandissante sur les réserves en eau douce. Des volumes très importants d'effluents aqueux colorés sont déchargés dans la nature par plusieurs secteurs industriels, notamment : le textile, le cuir, la lessive, le papier, le caoutchouc, le plastique et les peintures [1].

L'industrie textile est une industrie de base qui répond aux besoins fondamentaux de la population et fait partie intégrante de la vie humaine. La présence d'eaux usées colorées dans les cours d'eau aquatiques est néfaste pour l'environnement et affecte gravement la faune et la flore. En effet, les colorants textiles sont des polluants récalcitrants qui résistent aux traitements conventionnels [2].

Actuellement, plusieurs procédés de traitement physiques ou chimiques sont utilisés pour épurer les eaux chargées en colorants. Cependant ces procédés sont énergivores et ne permettent que de transférer les polluants d'une phase à une autre sans minéralisation. Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) ont gagné rapidement une importante place comme méthode de traitement des effluents aqueux grâce à leur efficacité de minéraliser les polluants récalcitrants. La photocatalyse hétérogène fait partie de ces procédés. Elle est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement solaire ou artificiel pour générer des radicaux réactifs ($\bullet\text{OH}$) ayant la capacité de dégrader les polluants en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O .

L'objectif de ce mémoire consiste à traiter par photocatalyse solaire un effluent synthétique chargé d'un colorant azoïque largement utilisé dans l'industrie textile à savoir le Violet Direct 51 (VD 51). L'efficacité du traitement a été évaluée en utilisant deux catalyseurs commerciaux l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane. En utilisant la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) et un plan D-optimal, les effets de la concentration du colorant, de la dose du catalyseur et du temps de traitement sur le rendement ont été également étudiés. Cette approche numérique permettra l'optimisation de ce procédé et l'établissement d'un modèle polynomiale qui décrit l'efficacité du traitement en fonction des paramètres expérimentaux.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre réservé à une synthèse bibliographique sur la pollution de l'eau et les différents procédés de traitement notamment la photocatalyse hétérogène. Le second chapitre est consacré à la description des produits, du matériel et des méthodes utilisés. Le troisième chapitre présente notre

contribution qui regroupe : la démarche de modélisation adoptée, le développement du modèle, sa validation et synthèse des résultats.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

Revue bibliographique (Etudes antérieurs)

L'utilisation de la photocatalyse hétérogène comme procédé d'oxydation avancée pour la dégradation des polluants organiques a fait l'objet de plusieurs travaux.

En 2004, A. Akyol, et al. [3] Ont étudié la décoloration photocatalytique de solutions aqueuses de Remazol Red RR (colorant textile réactif azoïque commercial) en présence de diverses suspensions de poudre semi-conductrice dans un réacteur discontinu à quartz à l'aide de sources lumineuses artificielles (UV-C). Les oxydes ZnO et TiO₂ se sont les plus actifs en tant que photocatalyseurs avec une supériorité remarquée avec l'oxyde ZnO.

En 2008, Laoufi et al. [4] Ont évalué l'efficacité de l'oxydation photocatalytique du phénol en présence d'une suspension de dioxyde de titane (TiO₂-P25) dans un réacteur hélicoïdal, et sous différentes conditions opératoires (concentration initiale en phénol, concentration du catalyseur, pH, puissance de la lampe). La cinétique de dégradation du pseudo-premier ordre ainsi que l'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood ont permis d'obtenir des taux de l'ordre de 99%.

De leur côté, **S. Merabet et al.** en 2009 [5] ont étudié l'élimination du 4-méthylphénol par photocatalyse en présence de ZnO. L'utilisation des plans d'expériences, et en particulier de la méthodologie de surface de réponse (RSM) et un plan central composite (CCD), a permis de déterminer les effets simultanés ainsi que les interactions des paramètres opératoires (concentration initiale en 4-méthylphénol, la concentration en catalyseur et le débit de recirculation de la solution) sur le rendement de la photodégradation.

Les résultats montrent que l'application de la RSM permet de décrire d'une manière correcte l'influence de ces trois paramètres expérimentaux sur l'efficacité du traitement. Les valeurs optimales des paramètres donnant un rendement maximal (100 %) ont pu être déterminées. Les modèles de second ordre obtenus, pour le rendement de dégradation et pour l'abattement de DCO, ont été validés en utilisant différentes approches statistiques.

Dans une autre étude en 2010, **N. LAID et al.** [6] ont étudié l'élimination d'un colorant azoïque (le mordant bleu 13) en solution aqueuse par la photocatalyse hétérogène.

Il a été montré que le processus photocatalytique est nettement affecté par les différents paramètres opératoires ([TiO₂], [MB13], flux photonique, pH et nature du catalyseur), ainsi que les interactions électrostatiques entre les sites de surface de l'oxyde TiO₂ et les molécules du colorant, qui sont fonction du pH de la solution, du pHPZC du catalyseur et du pKa du composé.

Toutefois, la présence de certains ions inorganiques (Cl^- , Br^- , HCO_3^- et HPO_4^{2-}) inhibe la réaction photocatalytique du MB13 alors que les ions sulfates et carbonates semblent l'activer.

En 2011, **A. BENAÏSSA** [7] a étudié la dégradation photocatalytique, en solution aqueuse, d'un colorant azoïque (Rouge Solophényle 3 BL), en présence du dioxyde de titane (TiO_2) et du rayonnements UV. La décoloration par photocatalyse de la solution est suivie grâce à l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée. Il a été montré que : - La photoréactivité diminue lorsque le pH augmente de 2 jusqu'à 6,82.

- Deux autres paramètres permettent d'augmenter notablement la vitesse de dégradation du colorant, à savoir : la géométrie et l'intensité du rayonnement UV et l'ajout d'un oxydant (H_2O_2) au milieu réactionnel.

Yixin et al. en 2011 [8] ont évalué l'efficacité de l'oxydation photocatalytique du benzyle en présence d'une suspension de TiO_2 , et sous différentes conditions opératoires (concentration initiale en polluant, dose du catalyseur, pH de la solution et la puissance de la lampe). Ces auteurs ont constaté qu'une meilleure dégradation a été obtenue à une concentration de 10 ppm, avec une quantité de catalyseur de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ durant 120 minutes de traitement. La cinétique de dégradation du benzyle était du pseudo-premier ordre et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood est respecté de manière satisfaisante.

Plus tard en 2012 **Vincenzo et al.** [9] ont étudié les mécanismes d'oxydation photocatalytique hétérogène en présence de TiO_2 dans la conversion des composés organiques aliphatiques et aromatiques et ont montré que la photodégradation totale est due à l'implication des radicaux $\bullet\text{OH}$ et les trous photogénéré.

En 2012, **B. SLIMANI et al.** [10] ont effectué un travail sur la photodégradation du jaune basique 28 en présence de TiO_2 supporté sur des fibres non tissées. Sur la base des plans factoriels complets et des plans composites centrés, les modèles de 1^{er} degré et de 2^{ème} degré ont été élaborés respectivement.

Les paramètres opératoires ayant été choisis comme étant les facteurs des deux modèles sont : le débit de recirculation de la solution à traiter, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution et la concentration en peroxyde d'hydrogène. Le modèle de second degré qui décrit parfaitement le processus a permis de mettre en évidence un rendement de dégradation de l'ordre de 100 % dans les conditions opératoires suivantes : $Q_v = 288,41 \text{ ml/min}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 178 \text{ mg/L}$, $[\text{JB28}]_0 = 12,31 \text{ ppm}$ et à $\text{pH} = 6,3$.

En utilisant le même type de catalyseur TiO_2 , **Niyaz et al.** en 2013 [11] ont montré que la cinétique de photodégradation de l'insecticide thiaméthoxame qui est de l'ordre 1 est

influencée par la concentration initiale du polluant, le pH du milieu, la dose du TiO₂ et l'ajout d'accepteur d'électron qui augmente l'efficacité du traitement.

A la même période, **R. Byberg et al.** (2013) [12] ont étudié la dégradation photocatalytique de six colorants acides (Direct Red 80, Direct Red 81, Direct Red 23, Violet Direct 51, Direct Yellow 27 et Direct Yellow 50) sur le TiO₂ immobilisé. Les résultats obtenus ont montré que : L'hydrolyse diminue fortement l'efficacité de l'élimination des colorants alors que la minéralisation totale prend beaucoup plus de temps.

Plus tard en 2016, **D. Tassalit et al.** [13] ont étudié la photodégradation de l'acétamipride en examinant les effets de la concentration initiale du polluant, la dose et le type du catalyseur utilisé et le pH du milieu. Les résultats ont montré l'importance de l'effet de la concentration de polluants sur le taux de dégradation de l'acétamipride ainsi que les effets de la dose et le type du catalyseur utilisé sur la cinétique d'élimination de polluant. La valeur maximale de décoloration dans les conditions optimales a été de l'ordre de 99 % après 300 minutes d'irradiation aux UV.

En 2017, **Ba-Abbad et al.** [14] se sont intéressés à la dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol en présence de nanoparticules de ZnO sous irradiation solaire. Les trois principaux facteurs, à savoir le pH de la solution, l'intensité solaire et la température de calcination, ont été sélectionnés afin d'examiner leurs effets sur l'efficacité du processus de dégradation. La méthode de surface de réponse (RSM) en utilisant le modèle D-optimal a été appliquée pour optimiser le procédé.

En 2017, **H. Deflaoui et al.** [15] ont étudié la dégradation du colorant méthyl orange en présence de la poudre de dioxyde de manganèse. Les résultats ont montré que le procédé de photocatalyse est très efficace pour éliminer totalement le colorant en milieu très acide. L'élaboration du modèle, par un plan factoriel complet à deux niveaux a conduit à une équation de premier degré.

En 2017, **K. GANIBARDI et al.** [16] ont étudié l'élimination d'un colorant textile par photocatalyse en présence d'un composite charbon actif/ZnO sous rayonnement solaire en examinant l'influence des paramètres : dose du catalyseur, quantité de charbon actif utilisé, concentration initiale en polluant, pH et la vitesse d'agitation.

Deux types de support (gravier pour la fixation de ZnO et plaque en aluminium pour fixer le catalyseur supporté sur le charbon actif) ont été utilisés dans un montage pilote en utilisant le rayonnement solaire comme source d'irradiation. Les deux supports ont confirmé leur efficacité pour dégrader le colorant choisi.

Plus tard en 2019, **A. Loganathan et al.** [17] ont synthétisé un catalyseur hybride actif qu'ils ont appliqué pour la dégradation du colorant Violet Direct 51 sous irradiations UV et solaires. La surface du composite synthétisé ($\text{CeO}_2/\text{rGO-HYBD}$) est de $95 \text{ m}^2/\text{g}$.

Dans leur travail sur l'élimination du colorant vert malachite par adsorption et/ou photocatalyse en présence de matériaux naturels à base de calcite et argile, **F. BASSOUR et al.** [18] ont montré que la meilleure élimination du colorant est obtenue par les adsorbants CAL (un matériau à base de calcite et une argile fibreuse de nature attapulgite, à $\text{pH}=10$; $m=110 \text{ mg}$; $C_0=50 \text{ ppm}$) et GEO (un géocomposite à base d'argile montmorillonitique et un charbon actif à base de noyaux d'olives, à $\text{pH}=7$; $m=70 \text{ mg}$; $C_0=50 \text{ ppm}$).

Pour la photocatalyse sur CAL15 (un matériau à base d'argile et de titane), la dégradation maximale du colorant est obtenue pour une masse de $0,1 \text{ g}$, en milieu acide ($\text{pH}=3$) et à concentration $C_0=50 \text{ mg/L}$. Les résultats des tests ont permis de valider l'efficacité de la photocatalyse pour le traitement d'un rejet réel issu d'un bassin d'élevage. Le test d'écotoxicité avant et après traitement sur l'artémia salina a montré que le colorant et ses sous-produits de dégradation sont toxiques avec des taux de mortalité de 50% en 24h et en 48h [$\text{CL}_{50}(24\text{h})=110 \text{ mg/L}$] et $\text{CL}_{50}(48\text{h})=5 \text{ mg/L}$ après 48h d'exposition.

En 2020, F. Madjene et al. [19] ont optimisé la dégradation photocatalytique de la rhodamine B à en utilisant le plan Box–Behnken à quatre facteurs sous irradiation artificielle (lampe UV de 24 W) à l'aide de ZnO en suspension.

Le modèle Box–Behnken a été validé avec une erreur inférieure à 5% . La quasi-totalité du colorant a été éliminé dans les conditions optimales de temps de traitement, de dose de ZnO et de vitesse d'agitation à différentes concentrations de colorant.

L'étude de l'effet du type d'irradiation (lampe UV ou solaire) sur la dégradation du colorant a montré que l'irradiation solaire donne un meilleur taux de dégradation avec une décoloration complète après 2 heures de traitement. L'étude du mécanisme du colorant indique que O_2^\bullet est la principale espèce active pour la dégradation du colorant.

1.1 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières et plans d'eau...) et les eaux souterraines [20].

1.2 Sources de pollution de l'eau

Les activités urbaines, industrielles et agricoles correspondent aux principales sources de pollution des milieux aquatiques.

Au sein des villes, les rejets des stations d'épuration (STEP) sont le plus souvent évoqués. Viennent ensuite les déversoirs d'orages qui rejettent dans le milieu naturel des eaux de ruissellement non indemnes de polluants, et parfois additionnées d'eaux usées non traitées.

Les rejets industriels, fortement contributeurs au siècle dernier, sont désormais moins dominants dans les pays développés en raison de l'amélioration des procédés de traitement des effluents, mais aussi de la délocalisation de nombreuses usines.

Les activités agricoles restent en revanche très impliquées, même si les pratiques commencent à changer.

À ces trois sources principales, il faut ajouter les infrastructures de transport, comme les réseaux routiers, les chemins de fer, les canaux, les ports... chacune à l'origine de pollutions, tant de type chronique que de type accidentel (marées noires...).

Les installations de traitement/valorisation des déchets (incinération, centres d'enfouissements techniques CET, centres de tri, de compostage ou de méthanisation), sources secondaires de rejets vers les milieux aquatiques, sont également à considérer.

Par ailleurs, de nouvelles sources potentielles de pollution, liées par exemple aux installations d'extraction du gaz de schiste, pourraient apparaître dans le futur.

Enfin, il ne faut pas oublier les pollutions transfrontalières, telles que les pluies acides, les retombées de poussières chargées en métaux lourds et/ou en éléments radioactifs, qui viennent s'ajouter à ces pollutions locales, pour constituer des cocktails chimiques dont l'origine précise est souvent difficile à identifier [21].

Ces divers polluants des milieux aquatiques peuvent être classés en deux grandes catégories :

- 1) Les polluants minéraux, tels que les métaux lourds (plomb, cadmium, cuivre, mercure, chrome, zinc...), ainsi que les nitrates, les phosphates, ou les sulfates ;
- 2) Les polluants organiques, tels que les HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques), les hydrocarbures aliphatiques, les pesticides organiques (organochlorés, organophosphorés, pyréthrines...), les colorants organique

(industrie de textile, imprimerie...), les composés aromatiques non chlorés (benzène, toluène...), ou encore les phénols (crésols, chlorophénols, alkylphénols...). Ces polluants peuvent être présents dans les milieux aquatiques sous forme soluble, particulaire ou colloïdale [22].

1.3 Les colorants

Les colorants ont la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible. Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) pour la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer.

Le monde de l'industrie utilise ces colorants dans de nombreux produits pouvant être colorés avec principalement l'industrie textile, fourrure et cuir, l'industrie des matières plastique et l'industrie du bâtiment pour les peintures qui utilisent beaucoup de pigments différents, les matériaux de construction, céramiques, l'imprimerie, l'industrie pharmaceutique et cosmétique, ou encore l'industrie agroalimentaire... [23].

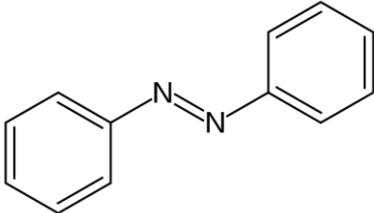
1.3.1 Classification des colorants

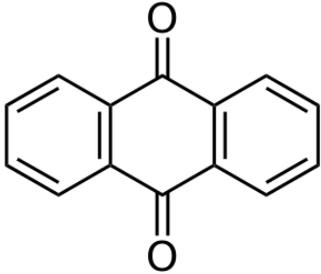
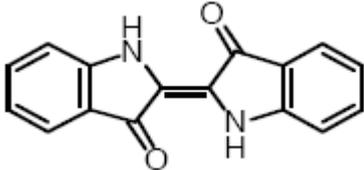
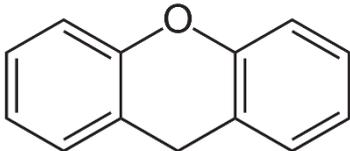
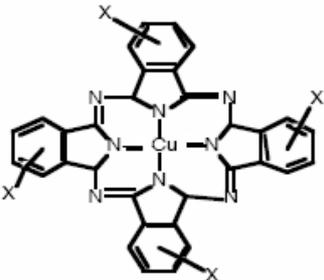
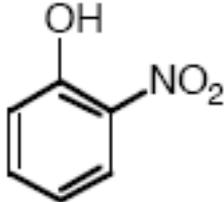
La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique ou selon le domaine d'application (classification tinctoriale).

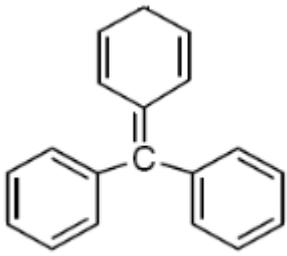
1.3.1.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [24]. (Tableau 1).

Tableau 1: Classification selon la constitution chimique.

Types	Définition	Structure chimique
Colorants azoïques	Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.	

<p>Colorants anthraquinoniques</p>	<p>D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.</p>	
<p>Colorants indigoïdes</p>	<p>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.</p>	
<p>Les colorants xanthène</p>	<p>Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.</p>	
<p>Phtalocyanines</p>	<p>Ils ont une structure complexe basée sur l'atome 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.).</p>	
<p>Colorants nitrés et nitrosés</p>	<p>Ces colorants forment une classe 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	

Colorants triphénylméthanés	Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.	
-----------------------------	--	---

1.3.1.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

Tableau 2: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Classe de colorant	Description
Basiques	Composés cationique, Solubles dans l'eau.
Acides	Solubles dans l'eau, Composés anioniques.
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques, peuvent être appliqués directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre).
Dispersé	Insoluble dans l'eau.
De Cuve	Insoluble dans l'eau, les colorants les plus anciens, plus complexe chimiquement.
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre.
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques, la classe la plus grande de colorant.

1.3.2 Toxicité des colorants

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique.

L'industrie textile rejette dans les cours d'eau, lors des divers processus de fabrication textile, une proportion importante de colorants (10 à 15 %), en effet, au cours des différentes étapes de teintures, une bonne quantité de colorants est perdue, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre.

Les colorants azoïques sont suspectés être cancérigènes et mutagènes, beaucoup plus par la formation des produits amines potentiellement cancérigènes, issus surtout de la décomposition de ces colorants azoïques sous l'effet de la biodégradation [7].

En effet, des problèmes de santé très sévères ont été causés par la plupart des colorants azoïques, en l'occurrence, le problème d'allergie cutanée et pulmonaire et le grave problème des cancers cutanés et de la vessie [25].

1.3.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mgL}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels.

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [24].

1.4 Toxicité des milieux aquatiques par polluants

La qualité des milieux aquatiques est fragile et elle est dégradée par de nombreux polluants, suite aux rejets d'effluents liquides, au ruissellement de l'eau de pluie sur des surfaces polluées, au lessivage de sols contaminés, et aux nombreuses autres activités anthropiques émettant des substances toxiques dans l'environnement [22].

1.5 Techniques classiques de traitement de l'eau

Comme le montre le Tableau 3, il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux usées. Ce sont des méthodes de traitement actuelles comprennent des technologies physiques, chimiques, biologiques et émergentes [26].

Tableau 3: Techniques classiques de traitement de l'eau [26].

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Méthodes physiques		
1- Adsorption		
Charbon actif	Economiquement attractif. Bonne efficacité d'élimination.	Processus de régénération coûteux.
Tourbe	Adsorbant efficace grâce à la structure cellulaire. Aucune activation requise.	La surface spécifique est inférieure à celle du charbon actif.
Copeaux de bois	Bonne sorption pour un colorant spécifique.	Des temps de contact plus longs et des quantités énormes sont nécessaires.
2- Échange d'ion	Régénération avec une faible perte d'adsorbants.	Application spécifique.
Méthodes chimiques		
1- Oxydation	Efficace pour les colorants solubles et insolubles.	Problème d'élimination des boues.
2- Réactif de Fenton	Capable de décolorer une grande variété de déchets. Pas d'alternance de volume.	Prohibitivement cher.
3- Ozonation	Efficace pour l'élimination des colorants azoïques.	Ne convient pas aux colorants dispersés. Libéré des amines aromatiques.
4- Coagulation et précipitation	Temps de détention court et faibles coûts d'investissement. Bonne efficacité d'élimination.	Coût élevé des produits chimiques pour l'ajustement du pH. Problèmes de déshydratation et de traitement des boues.

Méthodes biologiques		
1- Processus aérobie	L'élimination de la couleur est facilitée avec l'élimination de la DCO.	Temps de rétention plus longs et élimination spécifique du substrat. Moins résistant aux récalcitrants.
2- Unicellulaire (Fongique, algale et bactérienne)	Bonne efficacité d'élimination pour les faibles volumes et concentrations. Très efficace pour l'élimination des colorants spécifiques.	L'entretien de la culture est coûteux. Ne peut pas faire face à de grands volumes d'effluents colorés.
Technologies nouvelles		
1- Procédés d'oxydation avancée	Minéralisation complète assurée. Nombre croissant d'applications commerciales.	Processus coûteux.
2- Photocatalyse	Procédé réalisé aux conditions ambiantes. Les intrants sont atoxiques et peu coûteux. Minéralisation complète avec des temps de détention courts.	Efficace pour une faible concentration. Processus coûteux.
3- Sonication	Simplicité d'utilisation. Très efficace dans les systèmes intégrés.	Méthode relativement nouvelle et en attente d'application à grande échelle.

1.6 Procédés d'oxydation avancées

En plein essor, depuis une vingtaine d'années, les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) sont présentés comme étant des méthodes de traitements chimiques conçus pour éliminer les polluants organiques considérés comme bio-récalcitrants et/ou pour la désinfection d'agents pathogènes émergents.

Ces technologies peuvent être aussi bien utilisées pour la dépollution de l'eau, de l'air [27], ou la mise au point de surfaces auto nettoyantes.

Les POAs sont basées sur la formation d'une espèce oxydante très réactive : le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$. La génération de ces radicaux peut être induite par une activation de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique.

Dès lors, une dizaine de procédés d'oxydation se sont développés parmi lesquels, la **photocatalyse hétérogène**, la photolyse de l'ozone (O_3/UV) ou de H_2O_2 , la radio sonolyse de l'eau, la peroxonation et la photo-peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ainsi que les procédés Fenton et photo-Fenton.

Du fait de leur faible sélectivité, les radicaux hydroxyles très réactifs avec un potentiel normal d'oxydoréduction de 2,80 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), peuvent oxyder nombreuses molécules organiques et inorganiques, ce qui peut conduire à leur minéralisation, avec la formation de CO_2 et d'ions inorganiques [28].

1.6.1 La photocatalyse hétérogène

1.6.1.1 Introduction

La photocatalyse hétérogène implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. Elle peut être décrite comme la catalyse d'une réaction photochimique et met en jeu une interface solide/gaz ou solide/liquide [27].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [29].

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

1.6.1.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur.

A titre d'exemple, l'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite ($E_g = 3,2 \text{ eV}$). S'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie ($h\nu$) au moins égale à celle de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$). Comme le montre la Figure 1, il y a création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction.

Les charges créées peuvent réagir avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons.

Ainsi, les électrons pourront réduire un accepteur (O_2) et les trous positifs pourront oxyder un donneur (H_2O ou OH^-). Ce sont des réactions d'oxydation ou de réduction qui sont la base de la dépollution en photocatalyse [30].

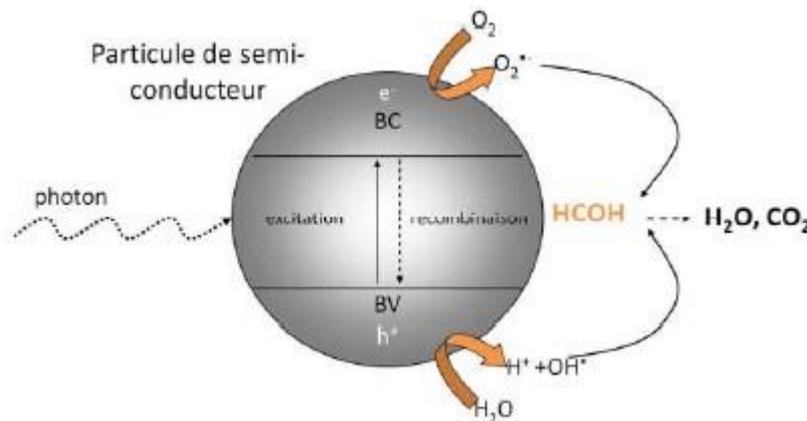
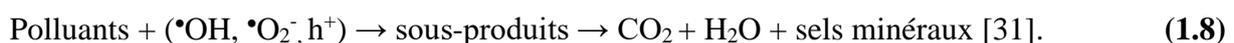
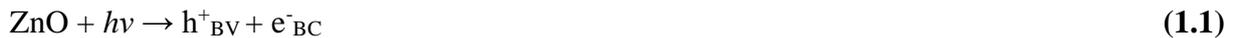


Figure 1: Principe de la photocatalyse hétérogène.

Le mécanisme de photocatalyse global sur ZnO se résume comme suit :



1.6.1.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La dose du catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH de la solution.
- Le flux lumineux.
- La structure cristalline.
- La taille des particules.
- La composition aqueuse.
- L'oxygène dissous.
- La température.
- Le débit de recirculation.

a) Influence de la dose du catalyseur

La dose optimale du catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. La vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de polluants organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle pour les faibles valeurs de la dose du catalyseur puis devient indépendante pour les valeurs élevées. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le catalyseur [27].

Pour des doses élevées, la solution devient opaque et un effet écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière et par conséquent affecte le rendement photocatalytique.

b) Influence de la concentration initiale du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [27].

Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [32], pour décrire des réactions liquide-solide. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche).

- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique v est proportionnelle au taux de recouvrement θ de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [33] (Figure 2).

$$v = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad (1.9)$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre C_e :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (1.10)$$

Le taux de recouvrement θ s'écrit :

$$\theta = \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} = \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad (1.11)$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$v = \frac{k \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (1.12)$$

v : vitesse de la réaction ($\mu\text{mol/L/min}$).

θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat.

k : constante cinétique de dégradation ($\mu\text{mol/L/min}$).

K : constante d'adsorption du substrat (L/mmol).

C_e : concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L).

Pour des faibles concentrations en polluants, $K C_e$ devient négligeable devant 1 ($K C_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant, La réaction est alors du premier ordre, Elle s'écrit selon l'équation 11

$$v = k' C_e = k K C_e \quad (1.13)$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $K C_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro [34][27].

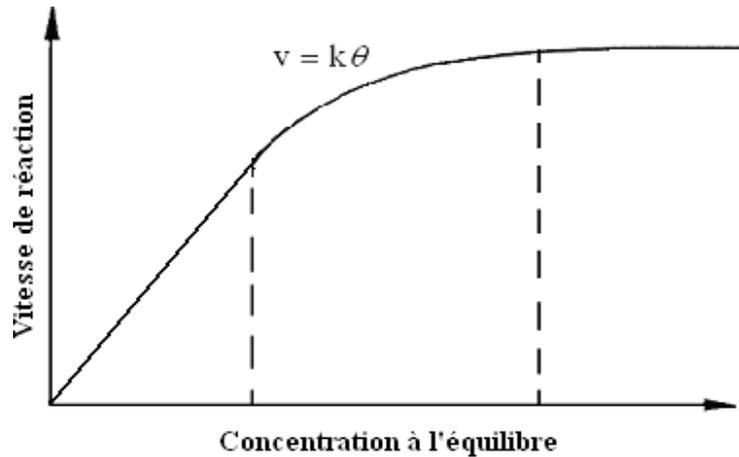


Figure 2: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [28].

c) Influence du pH

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE) [35].

Pour TiO_2 Degussa P-25 ce pH_{PZC} est compris approximativement entre 6 et 6,5 [35]. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement (TiOH_2^+) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique.

Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du pH_{PZC} , TiO_2 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est alors favorisé.

Herrmann et al [36] ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH:



Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisée et l'efficacité photocatalytique fortement diminuée.

d) Influence du flux lumineux

La dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique.

En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = k I$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = k I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou [27].

Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I$).

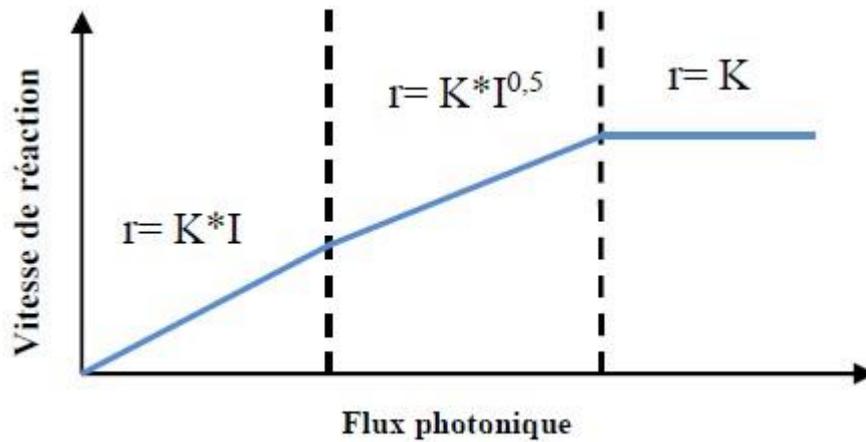


Figure 3: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.

e) Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique.

La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e-/h+) [37].

1.7 Législation sur l'environnement

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation (**Décret exécutif N° 06-141, 2006**) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le Tableau 4 précise les limites réglementaires de ces rejets [38].

Tableau 4: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides dans l'industries de textile [39].

Paramètres	Unités	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	ppm	150	200
DCO	"	250	300
Matière décantable	"	0,4	0,5
Matière non dissoute	"	30	40
Oxydabilité	"	100	120
Permanganate	"	20	25

1.8 Plans d'expériences

1.8.1 Définition

Un plan d'expérience est une approche statistique permettant de maîtriser un problème à plusieurs paramètres tout en suivant un programme préconçu des différentes expériences qu'on doit effectuer.

Il a pour but de minimiser le nombre d'essais pour obtenir des résultats fiables qui reflètent la variation réelle du phénomène étudié en fonction des divers facteurs opératoires [39].

En général, la méthode des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou de plusieurs facteurs à chaque essai.

Cette méthodologie va permettre de détecter les interactions entre les facteurs et déterminer le réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse [40].

Les étapes d'une étude par plan d'expériences sont rappelées ici :

- Définition des objectifs et des réponses.
- Choix d'une stratégie expérimentale.
- Définition des facteurs.
- Définition du domaine expérimental.
- Définition du modèle empirique.
- Construction du plan d'expériences.
- Expérimentation.
- Analyse globale des résultats d'essais.
- Analyse mathématique des résultats d'essais.
- Analyse statistique du modèle.
- Analyse graphique du modèle.
- Validation du modèle et des informations obtenues.

1.8.2 Intérêts des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques.
- Industries mécaniques et automobiles.
- Industries métallurgiques.

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé.
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.

1.8.3 Optimisation par la méthode des surfaces de réponse

La méthode des surfaces de réponse est un ensemble de technique mathématiques qui se base sur la conception expérimentale pour déterminer la portée des variables d'entrée indépendantes.

Cette méthode permet, grâce à des modèles mathématiques empiriques, de déterminer une relation d'approximation entre les réponses de sortie et les variables d'entrée pour optimiser les paramètres du procédé afin d'atteindre des réponses souhaitables.

Dans cette méthode, la réponse peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) + \varepsilon \quad (1.15)$$

Où f est la fonction-réponse qui dépend des variables aléatoires x_i indépendantes ; ε est un terme qui représente d'autres sources de variabilité.

1.8.4 Analyse statistique des données

Le comportement de la surface de réponse a été expliqué par un modèle polynomial complet de second ordre comme selon l'équation suivante :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n (\beta_i X_i) + \sum_{i=1}^n (\beta_{ii} X_i^2) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\beta_{ij} X_i X_j) + \dots \quad (1.16)$$

Ce type de modèle permet l'estimation d'une surface de réponse pour étudier les effets linéaires, les effets quadratiques et les effets d'interaction :

- y représente la fonction de réponse.
- β_0 est la constante polynomiale qui exprime l'effet moyen général.
- β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients des effets linéaires, quadratiques et interaction respectivement.
- X_i et X_j représentent les variables codées indépendant.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori" [41].

1.8.5 Le modèle D-Optimal

Cette méthode génère des plans D-optimaux pour des expériences multi-facteurs avec des facteurs quantitatifs et qualitatifs.

Les facteurs peuvent avoir un nombre mixte de niveaux. Par conséquent, vous pouvez utiliser cette procédure pour concevoir une expérience avec deux facteurs quantitatifs ayant trois niveaux chacun et un facteur qualitatif ayant sept niveaux.

Les plans D-optimaux sont construits pour minimiser la variance généralisée des coefficients de régression estimés [42].

Ces types de plans sont toujours une option quel que soit le type de modèle que l'expérimentateur souhaite adapter (par exemple, premier ordre, premier ordre plus certaines interactions, modèle quadratique complet, cubique, etc.) ou l'objectif spécifié pour l'expérience (par exemple, examen préalable, surface de réponse, etc.).

Les plans D-optimales sont des optimisations droites basées sur un critère d'optimalité choisi et le modèle qui sera adapté.

Le critère d'optimalité utilisé pour générer des plans D-optimales est celui de maximiser $|X'X|$, le déterminant de la matrice d'information.

1.8.6 Critère de D-optimalité

Si l'on veut la plus petite variance possible sur l'ensemble des coefficients, il faut que les termes diagonaux de la matrice de dispersion soient eux-mêmes les plus petits possibles. On obtient ce résultat en maximisant le déterminant de la matrice $|X'X|$. Le critère correspondant s'appelle le critère de D-optimalité [39].

Chapitre 2

Matériel et Méthodes

Chapitre 2

Matériel et Méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons les réactifs et le protocole expérimental utilisé ainsi que les moyens d'analyse permettant le suivi de la photodégradation.

2.1 Matériel et méthodes

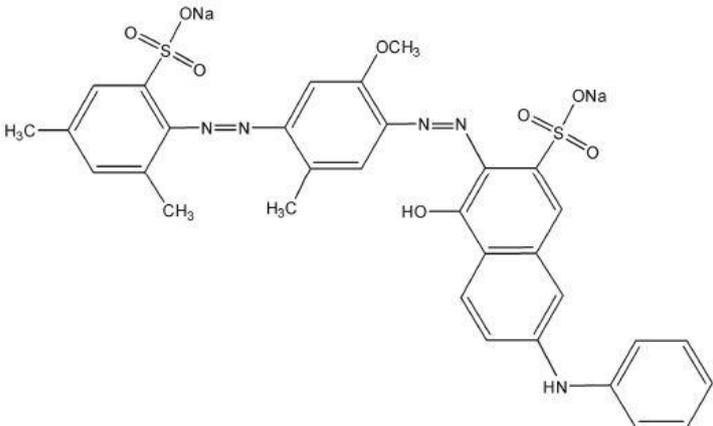
2.1.1 Réactifs et polluants utilisés

Le polluant modèle choisi durant cette étude nommé Violet Direct 51 ou Sirius Violet BB est très utilisé dans l'industrie textile.

C'est un colorant azoïque anionique hydrosoluble qui se présente sous forme d'une poudre violette.

Ses principales caractéristiques physicochimiques sont regroupées dans le Tableau 5 suivant [43] :

Tableau 5 : Propriétés Physico-chimiques du Violet Direct 51.

Numéro [CAS]	5489-77-0
Formule brute	$C_{32}H_{27}N_5Na_2O_8S_2$
Synonymes	Sirius Violet BB, Solar Violet 2B
Masse molaire (g/mol)	719,7
Densité (g/cm ³)	1,41
Classification chimique	Colorant azoïque
Classification tinctoriale	Colorant direct
λ max (nm)	546
Structure chimique	

Les réactifs utilisés dans cette étude sont regroupés dans le Tableau 6. Ils sont de grade analytique et utilisés sans aucune purification préalable.

Le pH des solutions est ajusté au besoin en utilisant le HCl (0,1 et 1M) ou quelques NaOH (0,1 et 1M). Toutes les solutions de ce colorant (mère et filles) ont été préparées avec de l'eau purifiée.

Tableau 6: Réactifs chimiques utilisés.

Réactif utilisé	Formule brute	Marque
Acide chlorhydrique	HCl	BIOCHEM chemopharma
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHEM chemopharma
Oxalate d'ammonium, monohydraté	C ₂ H ₈ N ₂ O ₄	SIGMA-ALDRICH
p-Benzoquinone	C ₆ H ₄ O ₂	Alfa Aesar
Tert-Butanol	(CH ₃) ₃ COH	Scharlau
Potassium dichromate	K ₂ Cr ₂ O ₇	SIGMA-ALDRICH

2.1.2 Catalyseurs

Dans cette présente étude, deux catalyseurs commerciaux ont été utilisés, relativement peu coûteux et non toxiques à savoir :

- L'oxyde de zinc (ZnO) de marque Sigma Aldrich,
- Le dioxyde de titane (TiO₂-P-25) de marque Degussa-Evonik (Aeroxide* TiO₂-P25). Il est constitué d'un mélange d'environ 80 % d'anatase et 20 % de rutile [44].

Les caractéristiques de ces deux catalyseurs sont regroupées dans le Tableau 7 ci-dessous :

Tableau 7: Caractéristiques des deux catalyseurs.

Caractéristiques physico-chimiques	Oxyde de zinc	Dioxyde de titane
Formule chimique	ZnO	TiO ₂ -P25
Masse molaire (g/mol)	81.40	79,7
La pureté (%)	99	99.8
Masse volumique (g/cm ³)	5.61	3,5 – 4,5
Surface spécifique de BET (m ² /g)	9	50 ± 15
Etat physique	Poudre blanche	Poudre blanche

2.2 Méthodes d'analyses et matériels utilisés

2.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible

La détermination de la concentration du colorant a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre UV/Visible à double faisceaux de marque Shimadzu UV-1800.

Comme le montre la Figure 4, la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant est de 546 nm.

Toutes les suspensions étudiées sont soumises à des séparations solide/liquide en utilisant une filtration sur des filtres millipores PTFE hydrophobe 0.45 μm . Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique ont été utilisées.

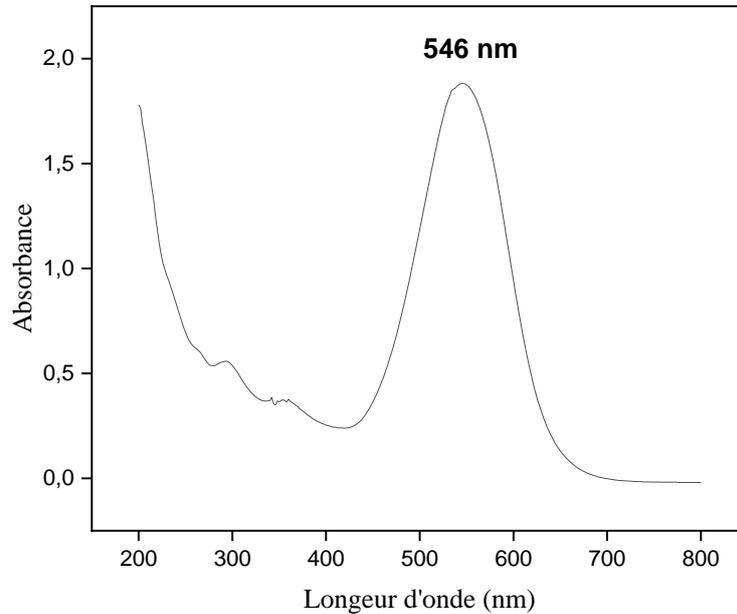


Figure 4: Spectre d'absorption du colorant Violet Direct 51.

- Absorption du rayonnement dans le domaine UV-VIS

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm correspondant au domaine de l'ultraviolet (190 - 400 nm) et du visible (400 - 800 nm). Ce domaine est illustré dans la Figure 5.

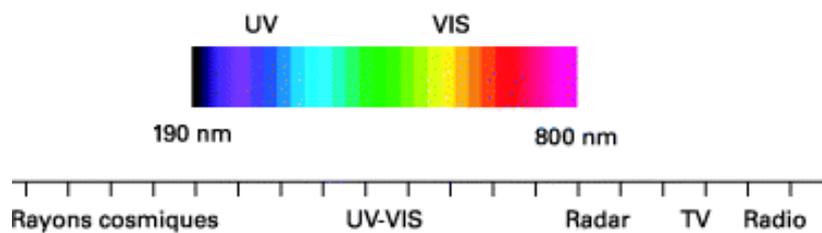


Figure 5: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu, l'autre partie est transmise.

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle est la loi de Beer- Lambert exprimée par [45]:

$$\text{Abs} = \log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon l C \quad (2.1)$$

ϵ : Le coefficient d'extinction molaire.

l : L'épaisseur de la cuve (cm).

C : La concentration de l'entité chimique.

I_0 et I : Intensité du rayonnement avant et après avoir traversé le milieu absorbant respectivement.

2.2.1 Mesure du pH

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type Consort C3010 équipé d'une électrode de marque WTW.

2.3 Description de l'installation expérimentale

Afin d'étudier la dégradation photocatalytique du violet direct 51, nous avons utilisé des photoréacteurs sous forme d'erlenmeyers exposés directement au rayonnement solaire en présence du catalyseur en mode batch (en suspension).

Les expériences ont été réalisées avec les étapes suivantes :

- Les solutions aqueuses à traiter ont été préparées par dissolution de la quantité du colorant correspondante à la concentration souhaitée dans de l'eau purifiée. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation afin d'assurer la dissolution totale du colorant.
- Une série de volumes de 250 mL de la solution déjà préparé sont versés dans des erlenmeyers ouverts de capacité 250mL et contenant les quantités requises du catalyseur.
- Les mélanges réactionnels, sous agitation magnétique continue (400 rpm) à l'aide d'un agitateur magnétique à six postes, sont exposés à la lumière solaire (Figure 6).
- Des prises d'essais ont été prélevées à des intervalles de temps réguliers et filtrés à l'aide d'un filtre millipore « Millex-FH 0.45 Um PTFE hydrophobe » de 0,45 μm .
- Enfin, les filtrats ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale appropriée pour déterminer la concentration résiduelle du polluant.

Le calcul du rendement de dégradation R (%) est défini comme suit :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale

C_t : Concentration à un temps t .



Figure 6 : Dispositif expérimental utilisé.

Chapitre 3

Résultats et discussion

Chapitre 3

Résultats et discussion

Ce chapitre regroupe les différents résultats obtenus suite aux essais préliminaires. En outre, il regroupe les résultats de l'optimisation par plans d'expériences de la photodégradation solaire du colorant Violet Direct 51, en utilisant les oxydes ZnO et TiO₂.

Enfin, les résultats de l'étude du mécanisme de la photodégradation du colorant à travers l'utilisation des inhibiteurs sont présentés.

3.1 Essais préliminaires

Les essais préliminaires consistent à étudier et comparer l'efficacité de différents procédés envers l'élimination du colorant Violet Direct 51 ainsi qu'à l'étude de l'influence et au choix des paramètres influençant l'efficacité de la dégradation photocatalytique du colorant.

3.1.1 Efficacité de différents procédés pour l'élimination du colorant Violet Direct 51

Afin d'évaluer l'apport réel de chaque procédé intervenant durant l'élimination du colorant, des tests d'adsorption, de photolyse et de photocatalyse solaire en présence de ZnO dans les mêmes conditions ont été réalisés.

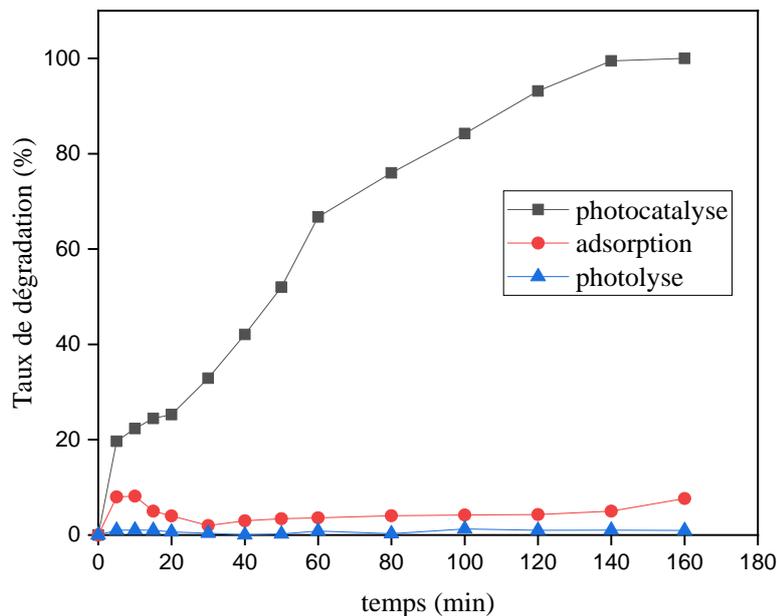


Figure 7 : Comparaison de la photolyse, adsorption et photocatalyse sur ZnO ([VD 51] =75 ppm, [ZnO] = 0,2 gL⁻¹, pH libre ~ 4.8).

Les résultats présentés sur la Figure 7, montrent clairement que l'adsorption et la photolyse solaire sont inefficaces pour l'élimination du colorant VD 51 avec des taux d'abattement de 1 et 8 % respectivement. En revanche, lors de la photocatalyse solaire une

quasi-totale dégradation est obtenue après la même durée de traitement de 160 min sous illumination solaire.

De même pour le TiO_2 , des tests d'adsorption, de photolyse et de photocatalyse solaire dans les mêmes conditions ont été réalisés.

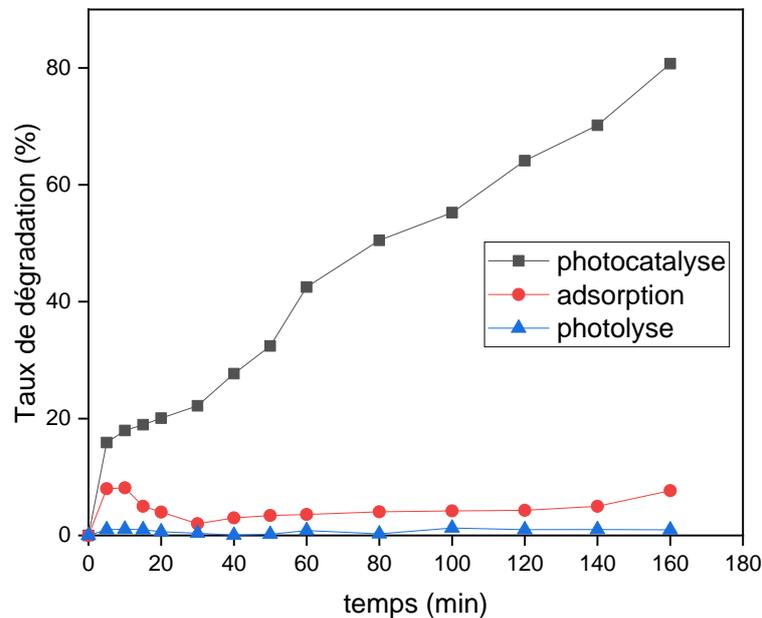


Figure 8 : Comparaison de la photolyse, adsorption et photocatalyse sur TiO_2 ($[\text{VD 51}] : 75 \text{ ppm}$, $[\text{TiO}_2] = 0,2 \text{ gL}^{-1}$ et à pH libre= 4.8).

Les résultats de la Figure 8 montrent clairement que l'élimination du colorant est négligeable par adsorption ou par photolyse avec des taux de 1 et 7 % après 160 min de traitement. Contrairement à la photocatalyse solaire, une efficacité de traitement de 81% est obtenue pour la même durée de traitement. Pour cette raison, la photocatalyse est choisie comme technique de traitement des eaux chargées en Violet Direct 51.

3.1.2 Effet de type d'irradiation sur la dégradation de VD 51

L'influence de l'irradiation solaire sur la photodégradation du colorant en utilisant le ZnO a été étudiée dans les mêmes conditions ($C_0 = 10 \text{ ppm}$, dose = $0,025 \text{ gL}^{-1}$ et à pH libre) à deux journées différentes :

- Une journée ensoleillée : 27 avril 2021
- Une journée légèrement nuageuse : 26 avril 2021

Les résultats obtenus montrent que 82 % de VD 51 ont été éliminé pour une durée de traitement de 50 min durant la journée ensoleillée. Pour la même durée de traitement un taux de dégradation de 76 % est obtenu pour la journée nuageuse. Par conséquent, la photocatalyse en utilisant le soleil reste efficace même pour les périodes nuageuses.

En ce qui concerne la comparaison entre la source de rayonnement, nous avons procédé à une évaluation comparative de la dégradation du colorant par irradiation solaire (naturelle) et artificielle par l'utilisation de 3 lampes UV A de 18 W chacune. Les résultats de la Figure 9 montrent que le rayonnement solaire est légèrement meilleur comparativement au rayonnement artificiel.

Notre choix est porté sur le rayonnement solaire pour toute l'étude, c'est une source de rayonnement renouvelable, propre et gratuite.

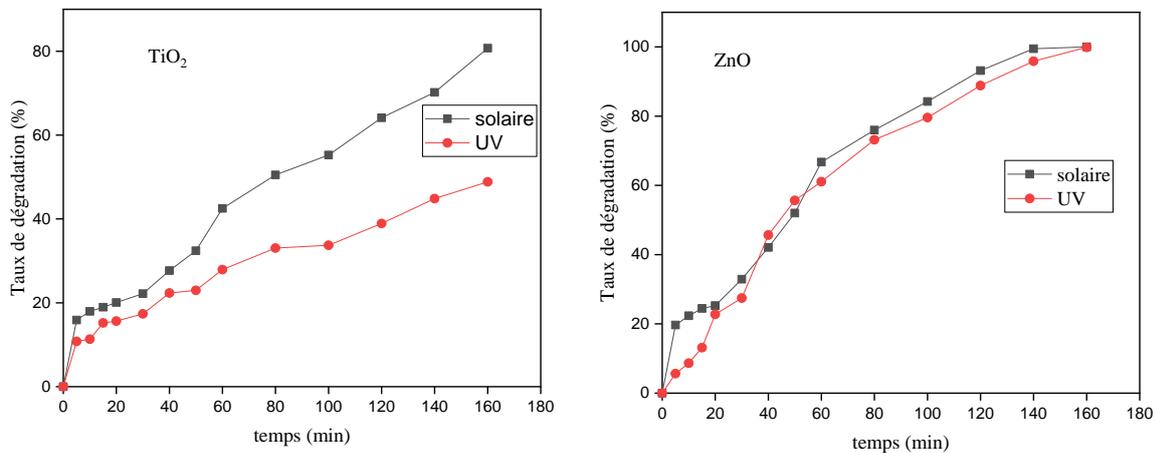


Figure 9 : Comparaison entre l'efficacité du rayonnement solaire et artificiel (Dose = 0,2 gL⁻¹, [VD 51] = 75 ppm et à pH libre).

3.1.3 Effet de la dose du catalyseur

Afin d'étudier l'influence de la dose du catalyseur (ZnO ou TiO₂) sur l'efficacité de la photodégradation solaire du colorant, une étude a été réalisée en utilisant différentes doses allant de 0,025 à 0,5 gL⁻¹.

Les résultats de la Figure 10 montrent que le taux de la dégradation augmente avec l'augmentation de la dose du catalyseur. En utilisant le ZnO pour une durée de traitement de 30 min, des taux de 24, 69, 85 et 96 % sont obtenus respectivement pour les doses de 0,025 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,25 gL⁻¹. Cette proportionnalité est due au nombre croissant des sites actifs du catalyseur et par conséquent à une concentration croissante des espèces actives formées contribuant au processus de photocatalyse.

Au de-là de 0,25 gL⁻¹, l'efficacité reste inchangée quand la dose augmente. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une quantité élevée du catalyseur augmente l'opacité et la turbidité de la solution qui atténue la diffusion du flux lumineux (effet d'écran) [27].

Le même comportement est obtenu pour le TiO₂, au-delà de 0,25 gL⁻¹ l'efficacité photocatalytique resté inchangée.

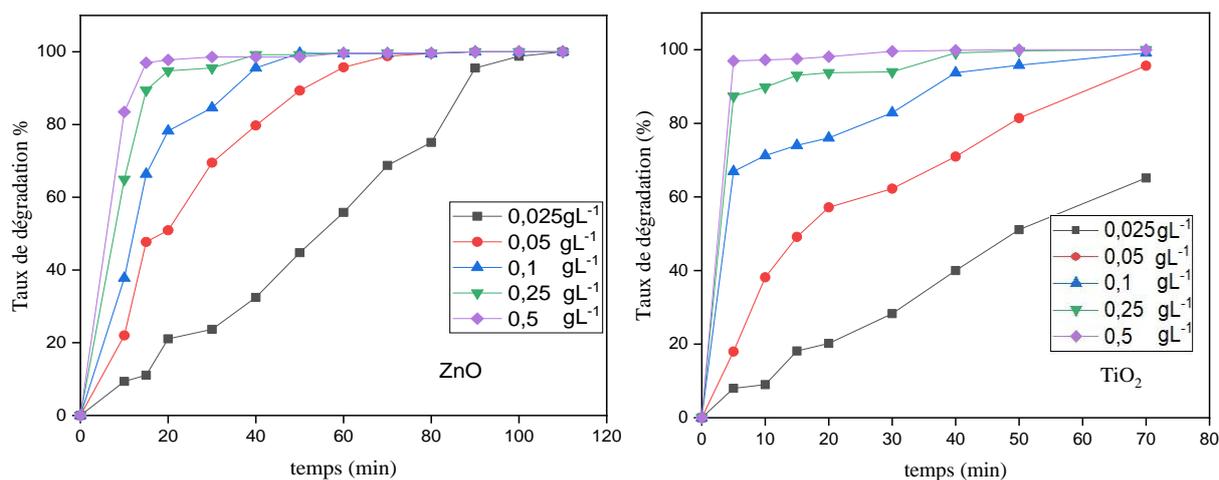


Figure 10: Evolution des taux de dégradation de Violet Direct 51 pour différentes doses de ZnO et TiO₂ ($C_0 = 20$ ppm à pH libre~ 4.8).

3.1.4 Effet de la concentration initiale en colorant (C_0)

Il est intéressant d'étudier l'influence de la concentration initiale (C_0) du colorant sur l'efficacité photocatalytique. Pour cela, nous avons utilisé différentes valeurs de C_0 allant de 10 à 75 ppm.

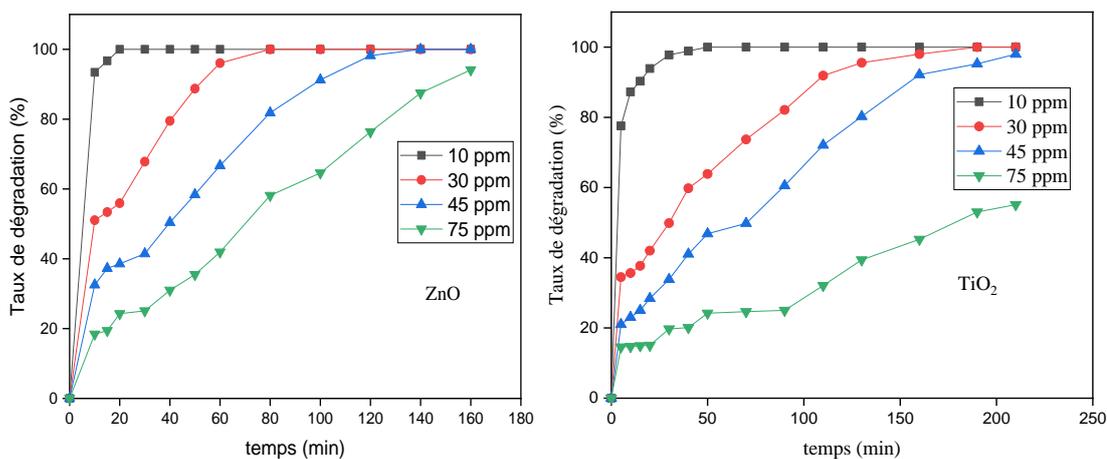


Figure 11: Evolution des taux de dégradation de Violet Direct 51 pour différentes concentration C_0 (dose de ZnO ou TiO₂ = 0.1 gL⁻¹ à pH libre~ 4.8).

D'après les résultats regroupés dans la figure 11 nous constatons que le rendement de la réaction est inversement proportionnel à la concentration C_0 . La meilleure efficacité est obtenue avec la plus faible concentration de 10 ppm avec des taux de dégradation de 100 et 98% obtenue respectivement pour le ZnO et TiO₂ après 30 et 40 minutes de traitement. En revanche, seulement 25 et 20 % sont obtenus pour la concentration de 75 ppm pour la même durée de traitement.

Ceci peut s'expliquer comme suit : les solutions concentrées entraînent un nombre élevé de molécules du colorant adsorbées sur la surface du catalyseur occupant les sites actifs en ralentissant la génération des espèces actives responsables de la photocatalyse. De plus, l'apparition de l'effet écran est favorisée dans le cas des fortes concentrations, ce qui affaiblit la pénétration de la lumière est indispensable à la photodégradation.

3.2 Etude de l'optimisation de dégradation par plan d'expériences

Les méthodes classiques de l'optimisation consistent à modifier un paramètre à optimiser tout en maintenant les autres fixes, elles nécessitent la réalisation d'un nombre élevé d'expériences entraînant une perte de temps considérable. Pour résoudre ses limitations, il est envisageable d'utiliser la méthodologie des plans d'expériences qui permet de simplifier l'exploitation des résultats et l'étude expérimentale. Elle cherche le lien existant entre la grandeur d'intérêt y (réponse), et les variables X_i (facteur) en créant un modèle statistiquement significatif (Eq. (3.1))

$$y = f(X_i) \quad (3.1)$$

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) est basée sur une relation d'approximation entre une réponse mesurée y et n variables en utilisant les données observées d'un processus. Généralement, la fonction y qui est une approximation de la réponse mesurée, est un modèle polynomial appelé surface de réponse.

La RSM est une méthode efficace pour l'optimisation des procédés de photocatalyse. Ils existent de nombreux plans expérimentaux basés sur la méthodologie RSM tels que : D-Optimal, Central Composite Design (CCD) et Box-Behnken [14].

Pour notre étude d'optimisation de la photodégradation du colorant VD 51, le plan D-Optimal, basé sur la méthodologie RSM a été appliqué, en utilisant le logiciel Modde 6.0.

❖ Quand utiliser les modèles D-Optimal ?

Autant que possible, on doit utiliser des designs classiques et ce sont les designs par défaut de MODDE. Cependant, lorsque les designs classiques sont impossibles à appliquer, les modèles D-Optimal sont le choix préféré.

Le MODDE propose le modèle "D-Optimal" dans les cas suivants :

1. Vous avez des contraintes linéaires sur les paramètres des facteurs, réduisant la région expérimentale à un polyèdre irrégulier.
2. Il n'y a pas de plans classiques qui permettent d'étudier la région irrégulière. La conception D-Optimal est alors le choix préféré car elle permet une utilisation efficace de l'espace expérimental entier.

3. Vous avez des facteurs de formulation, avec des limites inférieures et supérieures, et possiblement des contraintes supplémentaires, qui font de la région un polyèdre irrégulier.
4. Vous avez des facteurs qualitatifs précis, avec plus de deux niveaux et il n'y a pas de conception mixte disponible.
5. Votre objectif est le RSM et vous avez des facteurs qualitatifs.
6. Le nombre d'essais expérimentaux que vous pouvez vous permettre est inférieur au nombre d'essais de n'importe quel modèle classique disponible (MODDE 6.0).

3.2.1 Choix des facteurs d'étude

L'étude préliminaire nous a permis de sélectionner les différents facteurs influençant la réaction photocatalytique ainsi leurs niveaux minimales (-1) et maximales (+1). Nous avons choisi quatre facteurs, dont 3 facteurs quantitatifs et un facteur qualitatif à savoir :

- La dose du catalyseur noté (X1).
- La concentration du colorant noté (X2).
- Le temps de traitement noté (X3).
- Le facteur qualitatif choisi est le type du catalyseur ZnO ou TiO₂ noté (X4).

Les facteurs choisis avec ces niveaux sont regroupés dans ce tableau :

Tableau 8: Facteurs et domaine expérimental.

Abréviation	Facteurs	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
X1	La dose (gL ⁻¹)	0,025	0,1125	0,2
X2	Concentration du polluant (ppm)	10	42,5	75
X3	Temps (min)	15	67,5	120
X4	Type du catalyseur	ZnO	TiO ₂	

La réponse choisie est le rendement de dégradation noté (R%).

Tous les autres paramètres sont maintenus constants lors des expérimentations, soit :

- pH libre de la solution : ~ 4,8
- Volume de la solution : 200 mL
- Vitesse d'agitation : 400 rpm.

❖ Matrice d'expériences

Notre objectif consiste à optimiser les facteurs considérés en maximisant le rendement de la photodégradation du colorant. Le plan d'expériences associé est composé de 25 essais (nombre d'essais recommandé par le MODDE 6.0), plus 3 points d'essais centraux. Ces derniers sont ajoutés à la demande de l'expérimentateur, pour augmenter la précision du plan

d'expériences. La matrice d'expériences (**Valeurs codées**) obtenues est représentée dans le Tableau ci-dessous :

Tableau 9: Matrice codée du plan expérimental qui montre les combinaisons statistiques des variables.

N°	X1	X2	X3	X4
1	-1	-1	-0,333	ZnO
2	-1	1	0,333	ZnO
3	-1	-0,333	-1	ZnO
4	-1	0,333	1	ZnO
5	1	-1	0,333	ZnO
6	1	1	-0,333	ZnO
7	1	0,333	-1	ZnO
8	1	-0,333	1	ZnO
9	0,333	-1	-1	ZnO
10	-0,333	-1	1	ZnO
11	-0,333	1	-1	ZnO
12	0,333	1	1	ZnO
13	-1	-1	-1	TiO ₂
14	1	-1	-1	TiO ₂
15	-1	1	-1	TiO ₂
16	1	1	-1	TiO ₂
17	-1	-1	1	TiO ₂
18	1	-1	1	TiO ₂
19	-1	1	1	TiO ₂
20	1	1	1	TiO ₂
21	0	0	0	TiO ₂
22	0	0	0	TiO ₂
23	0	0	0	TiO ₂
24	0	0	0	TiO ₂
25	0	0	0	TiO ₂

La matrice avec les variables réelles obtenue lors de l'application du plan D-Optimal est regroupée dans le Tableau 10. Elle montre les combinaisons statistiques des facteurs étudiés avec les rendements (%) observés (Y).

Tableau 10 : Matrice du plan expérimental (Valeurs réelles).

N° d'expérience	X1	X2	X3	X4	Y (%)
1	0,025	10	50	ZnO	75,73
2	0,025	75	85	ZnO	15,89
3	0,025	31,66	15	ZnO	11,969
4	0,025	53,33	120	ZnO	36,421
5	0,2	10	85	ZnO	96,44
6	0,2	75	50	ZnO	42,43
7	0,2	53,3333	15	ZnO	41,139
8	0,2	31,6667	120	ZnO	91,5
9	0,1416	10	15	ZnO	89,05
10	0,0833	10	120	ZnO	97,33
11	0,0833	75	15	ZnO	15,04
12	0,1416	75	120	ZnO	64,63
13	0,025	10	15	TiO ₂	62,5
14	0,2	10	15	TiO ₂	91,12
15	0,025	75	15	TiO ₂	0,813
16	0,2	75	15	TiO ₂	18,37
17	0,025	10	120	TiO ₂	89,28
18	0,2	10	120	TiO ₂	100
19	0,025	75	120	TiO ₂	10,97
20	0,2	75	120	TiO ₂	53,89
21	0,1125	42,5	67,5	TiO ₂	60,128
22	0,1125	42,5	67,5	TiO ₂	61,041
23	0,1125	42,5	67,5	TiO ₂	60,646
24	0,1125	42,5	67,5	TiO ₂	61,671
25	0,1125	42,5	67,5	TiO ₂	59,77

Les 25 essais (expériences) sont effectués conformément au Tableau 10 et suivant le protocole expérimental déjà décrit en chapitre 2. L'application de cette approche nous a permis de générer un modèle mathématique décrivant le rendement de photodégradation de VD 51 sous forme de polynôme de second ordre :

$$\begin{aligned}
 Y = & 61,1203 + 15,0295 X_1 - 29,7521 X_2 + 13,086 X_3 + 0,46909 \left(\frac{1}{-1} \right) - 13,7322 X_1^2 + 10,1799 X_2^2 \\
 & - 3,73099 X_3^2 + 3,30977 X_1 X_2 - 0,0344594 X_1 X_3 + 2,55238 X_1 \left(\frac{1}{-1} \right) + 2,40025 X_2 X_3 \\
 & + 2,605 X_2 \left(\frac{1}{-1} \right) + 2,9189 X_3 \left(\frac{1}{-1} \right) \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

Pour le ZnO (+1), le modèle est :

$$\begin{aligned}
 Y = & 61,58939 + 17,58188 X_1 - 27,1471 X_2 + 16,0049 X_3 - 13,7322 X_1^2 + 10,1799 X_2^2 - \\
 & 3,73099 X_3^2 + 3,30977 X_1 X_2 - 0,0344594 X_1 X_3 + 2,40025 X_2 X_3 \quad (3.3)
 \end{aligned}$$

Pour le TiO₂ (-1), le modèle est :

$$\begin{aligned}
 Y = & 60,65121 + 12,47712 X_1 - 32,671 X_2 + 10,1671 X_3 - 13,7322 X_1^2 + 10,1799 X_2^2 - 3,73099 X_3^2 \\
 & + 3,30977 X_1 X_2 - 0,0344594 X_1 X_3 + 2,40025 X_2 X_3 \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

3.2.2 Analyse des effets et interactions

La représentation des effets principaux et leurs interactions obtenus, sont rapportés sur la Figure 12.

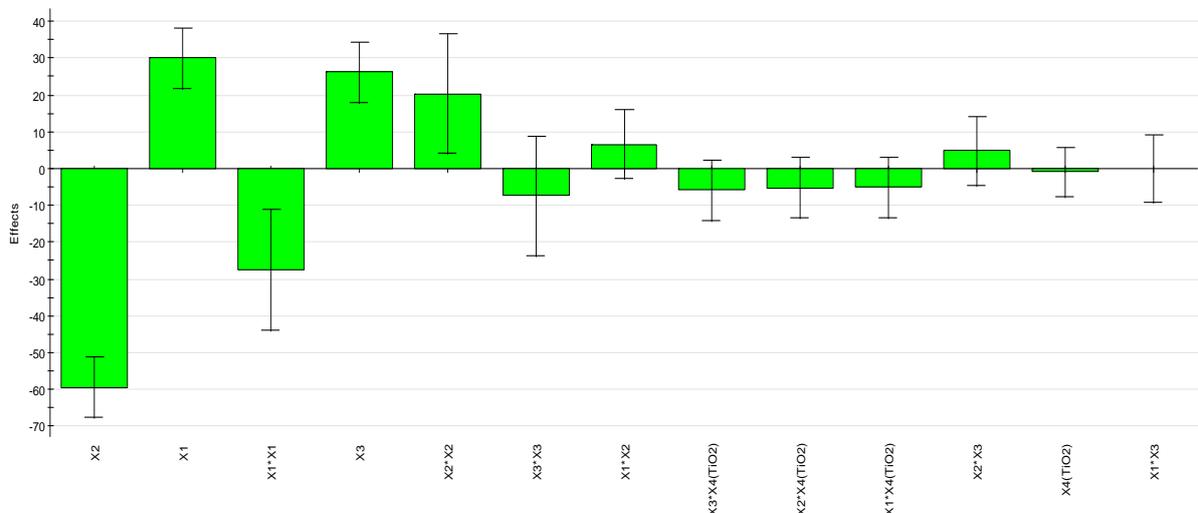


Figure 12: Analyse graphique des effets des facteurs principaux et leurs interactions.

D'après ces résultats, nous constatons que :

- La concentration du polluant (X2) représente un effet négatif ; le plus influent évalué à -59,50 %. L'augmentation de la concentration du polluant défavorise la réaction photocatalytique.
- La dose du catalyseur (ZnO ou TiO₂) à un effet positif de 30 %. L'augmentation de la dose du catalyseur favorise la dégradation.
- La durée de traitement à un effet positif de 26 % sur le rendement de la dégradation. La prolongation de la durée de traitement favorise la dégradation photocatalytique.
- L'interaction entre la dose du catalyseur et la concentration initiale de polluant (X1×X2) présente un effet positif de 6,62 %.
- L'interaction entre le type du catalyseur utilisé (X4) et les différents paramètres étudiés (X1, X2, X3) présente un effet négatif sur le rendement de la dégradation mais il reste toujours inférieur à celui enregistré dans le cas de l'influence de l'interaction entre la concentration du polluant et la dose de catalyseur utilisé.

3.2.3 Evaluation de l'adéquation du modèle statistique

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer l'adéquation du modèle statistique tel que : l'écart entre les valeurs expérimentales et prédites de la réponse, le coefficient de détermination (R²), le R² ajusté, la reproductibilité et le coefficient de prédiction (Q²).

Le Tableau 11 regroupe les résultats expérimentaux pour les 25 essais et ceux prédits par calcul de la réponse (le rendement de dégradation) ainsi que l'erreur relative calculée par l'équation (X).

Tableau 11: Ecart entre les résultats expérimentaux et prédits.

Y1	R expérimentales (%)	R prédites (%)	Exp – Préd (%)
1	75,73	65,95	9,77
2	15,89	15,73	0,15
3	11,96	22,58	-10,61
4	36,42	34,36	2,05
5	96,44	103,56	-7,12
6	42,43	45,24	-2,81
7	41,13	38,12	3,01
8	91,5	85,95	5,54
9	89,05	84,82	4,22

10	97,33	102,51	-5,18
11	15,04	13,98	1,05
12	64,63	64,7	-0,09
13	62,5	68,75	-6,25
14	91,12	87,15	3,96
15	0,81	-7,37	8,19
16	18,37	24,26	-5,89
17	89,28	84,35	4,92
18	100	102,62	-2,62
19	10,97	17,82	-6,85
20	53,89	49,33	4,55
21	60,12	60,65	-0,52
22	61,04	60,65	0,38
23	60,64	60,65	-0,005
24	61,67	60,65	1,01
25	59,77	60,65	-0,88

Nous constatons que l'écart entre la réponse prédite et celles obtenue expérimentalement est faible. Ce qui signifie que la valeur prédite est très proche à celle obtenue expérimentalement.

3.2.3.1 Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un modèle mathématique. Un modèle est considéré valide si le moyen carré de régression est plus grand que le moyen carré des résidus (MC régression > MC résiduel) [46]. Des valeurs de 1729,2 et 55,8 ont été obtenues respectivement pour MC régression et MC résiduel. Il est clair que MC régression > MC résiduel, par conséquent le modèle semble bien significatif.

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) qui représente les valeurs de différents paramètres de l'évaluation de l'adéquation du modèle, calculées à l'aide du logiciel MODDE 6.0, à savoir : R^2 , R^2 ajusté, Q^2 , la reproductibilité....[47].

Tableau 12: Analyse statistique des résultats.

Source de variance	DF	SS	MS	F	P
Total	25	102367	4094,68		
Régression	13	22479,6	1729,2	30,9345	0,000
Résidus	11	614,886	55,8987		
Défaut d'ajustement	7	612,644	87,5205	156,132	0,000
Erreur pure	4	2,24222	0,560555		
R²	0,97				
R² adj	0,94				
Q²	0,75				
Reproductibilité	0,99				

Le coefficient de détermination R^2 est une mesure de l'ajustement, une grande valeur de R^2 est une condition nécessaire pour que le modèle soit ajusté, mais elle n'est pas suffisante.

Dans notre cas, une valeur de R^2 égale à 0,97 est obtenue, ce qui indique un très bon accord entre les résultats prédits et ceux expérimentaux et que le modèle est bien ajusté comme montré sur la Figure 13.

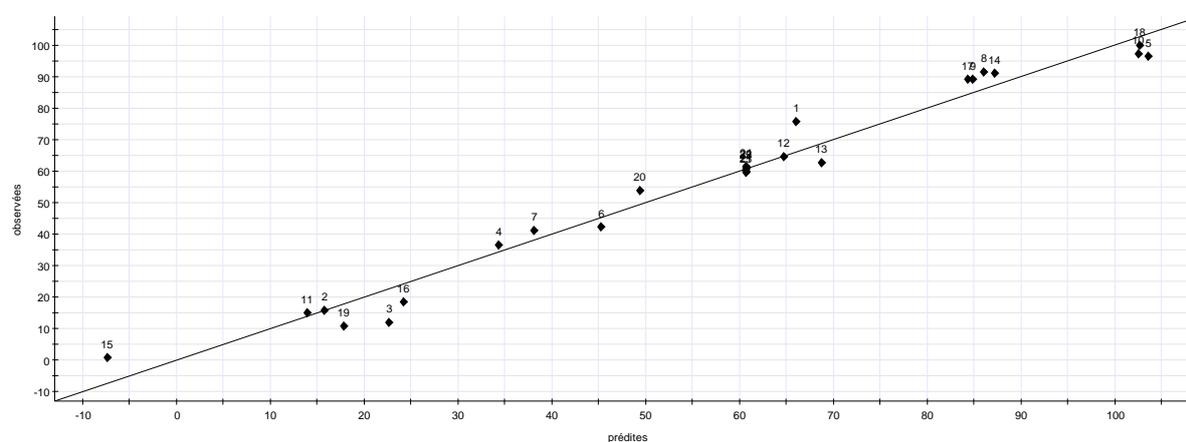


Figure 13: Réponses observées en fonction des réponses prédites.

Le coefficient R^2 ajusté est aussi une mesure de qualité d'un ajustement ; la valeur élevée obtenue de 0,94 confirme la bonne qualité du modèle. En ce qui concerne le pouvoir de prédiction Q^2 qui est de 0,75 ($>0,70$), ce qui indique que le modèle a une bonne capacité prédictive et aura de petites erreurs de prédiction [48].

La reproductibilité est la variation de la réponse dans les mêmes conditions (erreur pure), souvent aux points centraux, par rapport à la variation totale de la réponse. Lorsque la valeur de la reproductibilité est ≈ 1 , l'erreur pure est de 0. Cela signifie que dans les mêmes conditions les valeurs de la réponse sont identiques (MODDE 6.0). Une valeur de 0,99 est obtenue dans notre cas, ce qui montre la bonne reproductibilité des résultats.

3.2.4 Simplification du modèle

Afin de simplifier le modèle du rendement de photodégradation, déjà établie (eq 3.2), nous avons utilisé le paramètre p-value.

- Si la « p-value » est inférieure à 0,05, le coefficient est significatif.
- Si la « p-value » est proche supérieure à 0,05 le coefficient et non significatif [49].

Le Tableau 13 présente les valeurs p-value correspondant à chaque coefficient du modèle.

Tableau 13: p-value des coefficients du modèle.

	Valeur	P-value	Remarque
1	15,03	5,69E-06	Significatif
2	-29,75	5,52E-09	Significatif
3	13,09	2,08E-05	Significatif
4	0,47	0,76161	Non significatif
5	-0,47	0,76161	Non significatif
6	-13,73	0,00353	Significatif
7	10,18	0,019253	Significatif
8	-3,73	0,336955	Non significatif
9	3,31	0,143269	Non significatif
10	-0,03	0,987197	Non significatif
11	2,55	0,195494	Non significatif
12	-2,55	0,195494	Non significatif
13	2,40	0,277263	Non significatif
14	2,61	0,187127	Non significatif
15	-2,61	0,187127	Non significatif
16	2,92	0,143275	Non significatif
17	-2,92	0,143275	Non significatif

Les coefficients présentant des p-value supérieurs à 0,05 ont été éliminés et l'équation (3.2) du modèle général devienne comme suit :

$$Y = 61,1203 + 15,0295 X_1 - 29,7521 X_2 + 13,086 X_3 - 13,7322 X_1^2 + 10,1799 X_2^2 \quad (3.5)$$

Les différents paramètres du modèle simplifié calculés à l'aide du logiciel sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 14: Différents paramètres du modèle simplifié.

Coefficient	Valeur
R ²	0,948
R ² ajusté	0,931
Q ²	0,891

Ces résultats indiquent un très bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux prédits et le modèle simplifié est bien ajusté.

Le coefficient R² ajusté est également une mesure de qualité d'un ajustement ; la valeur élevée obtenue de 0,93, confirme la bonne qualité descriptive du modèle. Quant à la valeur du coefficient de prédiction (Q²) obtenue de 0,89 (>0,70) montre clairement que le modèle simplifié est bien validé.

3.2.5 Validation du modèle simplifié par l'utilisation des points tests

Afin de valider le modèle simplifié sur des points qui n'ont pas été utilisés, nous avons réalisé huit nouvelles expériences supplémentaires en des points tests situés à l'intérieur du domaine d'étude.

La valeur réelle de la grandeur est reliée à la valeur réduite du plan par la relation (3.6), (3.7) en fonction des bornes du domaine étudié.

$$\text{valeur réelle } (-0,5) = X_{\min} + \frac{(X_{\max} - X_{\min})}{4} \quad (3.6)$$

$$\text{valeur réelle } (+0,5) = X_{\max} - \frac{(X_{\max} - X_{\min})}{4} \quad (3.7)$$

X_{min} et X_{max} sont les deux niveaux du domaine +1 et -1.

Le Tableau 15 présente les facteurs choisis et le domaine d'étude dans lequel devrait être réalisée l'expérimentation :

Tableau 15: Facteurs choisis pour la validation du modèle.

	X1 (g L ⁻¹)	X2 (ppm)	X3 (min)
+0,5	0,156	58,75	93,75
-0,5	0,0687	26,25	41,25

Les points expérimentaux choisis, les réponses expérimentales et prédites ainsi l'écart entre eux sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Points expérimentaux pour la validation du modèle simplifié et l'écart entre les réponses prédites et expérimentales.

Essais	X1	X2	X3	X4	R expérimentales (%)	R prédites (%)	Écart
26	0,5	0,5	0,5	ZnO	54,79	59,41	4,62
27	0,5	0,5	-0,5	ZnO	45,46	46,33	0,87
28	0,5	-0,5	0,5	ZnO	89,79	89,17	-0,62
29	-0,5	0,5	0,5	ZnO	42,21	44,38	2,17
30	-0,5	-0,5	0,5	ZnO	76,43	74,14	-2,29
30	-0,5	-0,5	-0,5	ZnO	68,62	61,05	-7,57
31	0,5	0,5	0,5	TiO ₂	49,13	59,41	10,28
32	0,5	0,5	-0,5	TiO ₂	39,27	46,33	7,06
33	0,5	-0,5	0,5	TiO ₂	87,18	89,17	1,99
34	-0,5	0,5	0,5	TiO ₂	37,49	44,38	6,89
35	-0,5	-0,5	0,5	TiO ₂	72,63	74,14	1,51
36	-0,5	-0,5	-0,5	TiO ₂	61,88	61,05	-0,83

Le Tableau 16 montre que l'écart entre la valeur expérimentale et celle prédite est faible. Ce qui signifie que les prévisions sont bonnes et que le modèle est validé.

Pour la clarté et la compréhension facile de la validation, la représentation des valeurs prédites employant le modèle simplifié ainsi que les valeurs observées correspondantes à la réponse R% sont reportées sur la Figure 14.

Les valeurs mesurées sont tracées et leur proximité à la ligne idéale (bissectrice) confirme l'exactitude du modèle. Le modèle développé est considéré précis lorsque toutes les valeurs mesurées sont alignées ou sont étroites avec la ligne idéale.

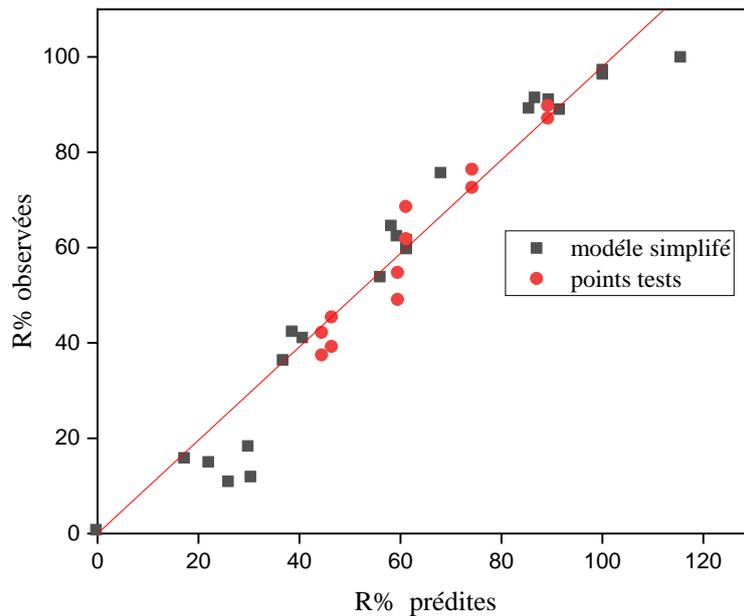


Figure 14: Validation du modèle simplifié.

D'après le test de validation, on peut conclure que le modèle simplifié est bien validé.

3.2.6 Analyse des courbes de réponse

L'étude des courbes de réponses représente une méthode simple d'optimisation et d'identification des interactions entre les variables. Chaque courbe représente une infinité de combinaisons entre deux variables quand la troisième variable est maintenue constante.

➤ Dose du catalyseur fixe

La Figure 15 regroupe les résultats de l'étude des interactions entre la concentration du VD 51 et le temps de traitement pour des valeurs de doses fixes à 0,025 ; 0,141 et 0,2 gL⁻¹. Ces résultats révèlent que le taux de la dégradation de VD 51 décroît avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant. Par contre, l'augmentation du temps de traitement favorise la réaction de dégradation. La même constatation est observée pour le ZnO et le TiO₂.

A titre d'exemple, en utilisant le TiO₂ et pour une même valeur de X₂ = 65 ppm le passage de temps de 25 à 85 min augmente le taux de dégradation de 2 à 20 %, 30 à 48 % et 32 à 48 % respectivement pour les doses 0,025 ; 0,141 et 0,2 gL⁻¹.

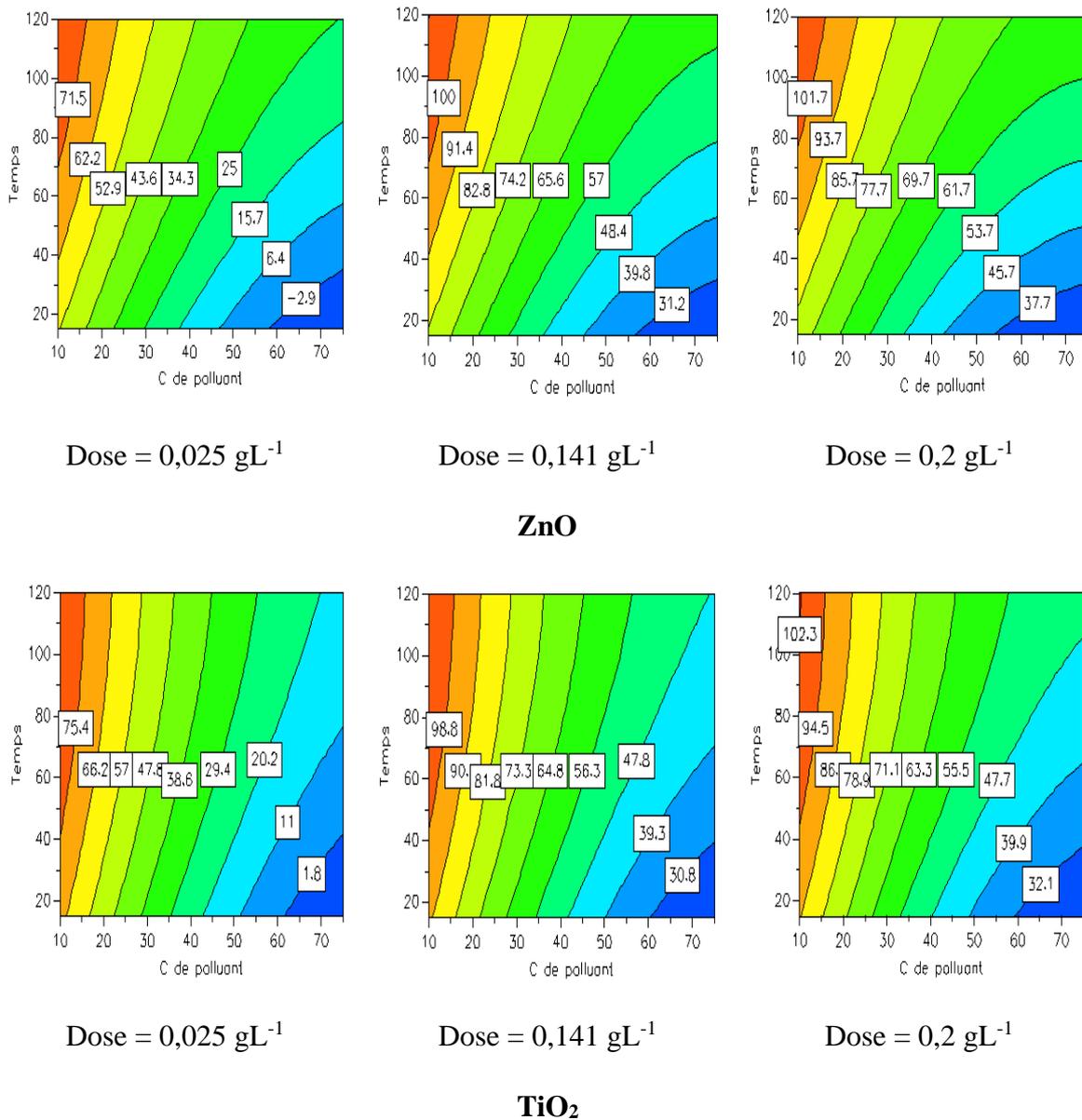
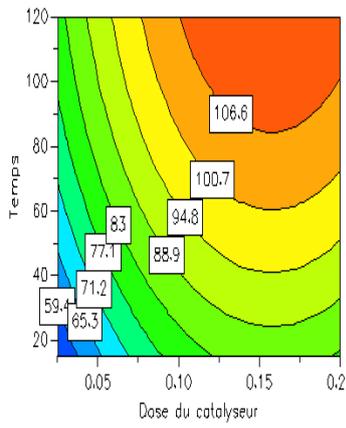


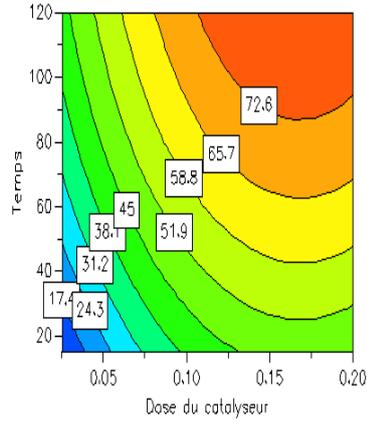
Figure 15: Courbes de réponse pour l'influence du temps de traitement et la concentration du polluant, dose fixe à 0,025 ; 0,141 et 0,2 gL⁻¹.

➤ **Concentration du polluant fixe**

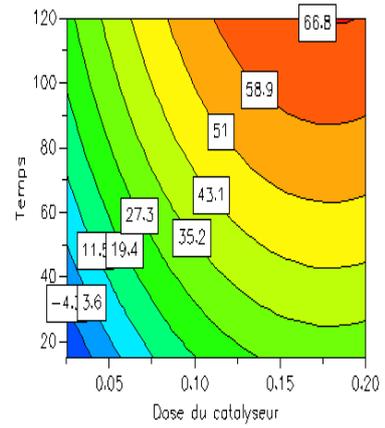
Pour l'interaction entre la dose du catalyseur et le temps de traitement les résultats obtenus sont regroupés dans la figure 16, ils révèlent que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la dose du catalyseur et le temps de traitement, pour les 2 types de catalyseurs.



$C_o = 10$ ppm

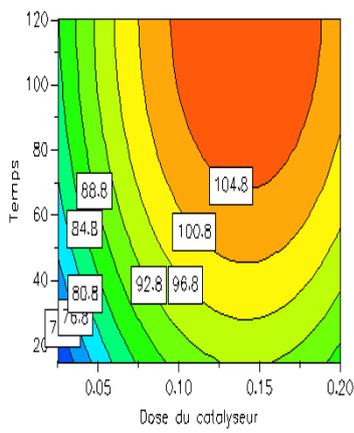


$C_o = 42,5$ ppm

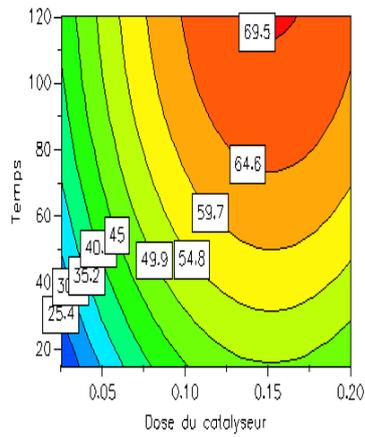


$C_o = 75$ ppm

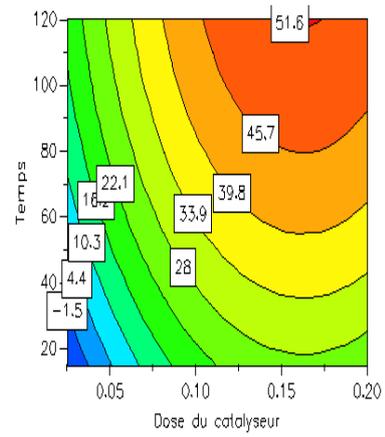
ZnO



$C_o = 10$ ppm



$C_o = 42,5$ ppm



$C_o = 75$ ppm

TiO₂

Figure 16: Courbes de réponse pour l'influence du temps de traitement et la dose du catalyseur, C_o fixe à 10 ; 42,5 et 75 ppm.

➤ **Temps de traitement fixe**

L'interaction entre la concentration du VD 51 et la dose du catalyseur présentée dans la Figure 17 montre que l'influence de la dose du catalyseur sur le taux de dégradation est positive ; pour une même valeur de X2, l'augmentation de la dose favorise la dégradation. Par exemple pour $X_2 = 15$ ppm : le passage d'une dose de 0,05 à 0,15 gL^{-1} favorise l'augmentation du taux de dégradation de 56 à 75 %, 75 à 94 % et 81 à 100% respectivement pour les temps de traitement de 15 ; 67,5 et 120 min. Ce comportement est reproduit pour les 2 types catalyseurs.

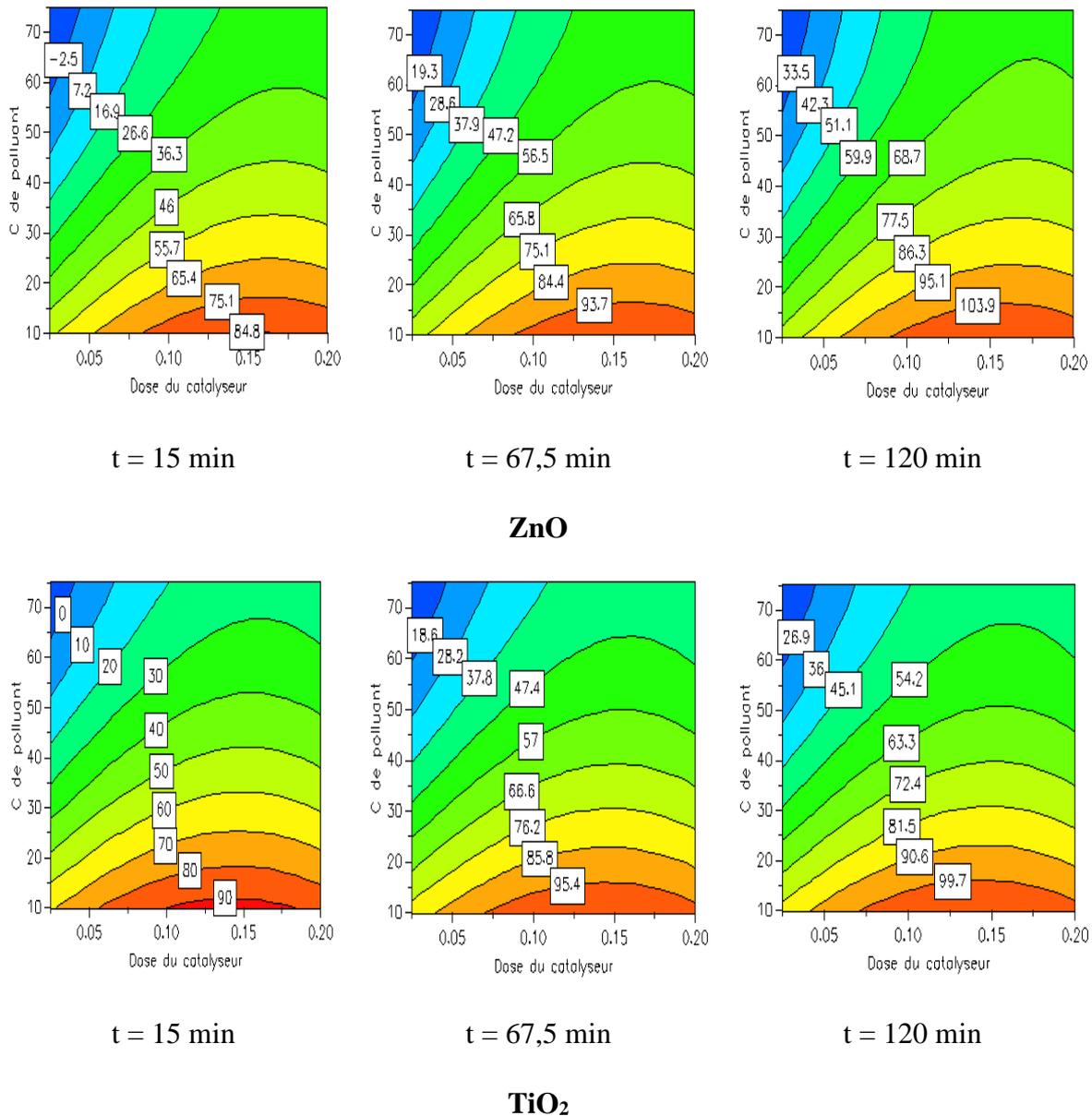


Figure 17: Courbes de réponse pour l'influence de concentration du polluant et la dose du catalyseur, temps fixe à 15 ; 67,5 et 120 min.

3.2.7 Optimisation des facteurs influençant la photodégradation

Les meilleures conditions correspondent à la plus grande valeur du rendement de la dégradation photocatalytique du VD 51 sont regroupés dans le Tableau 17.

Tableau 17: Valeurs correspondent aux meilleurs résultats de rendement.

X1 (gL ⁻¹)	X2 (ppm)	X3 (min)	X4	R (%)
0,1567	10	120	ZnO	100
0,1678	42,5	120	ZnO	84,6
0,1792	75	120	ZnO	76,79
0,1417	10	120	TiO ₂	100
0,1521	42,5	120	TiO ₂	72,58
0,1627	75	120	TiO ₂	44,52

3.3 Modélisation de la cinétique de photodégradation

Afin de déterminer l'ordre de la réaction photocatalytique du colorant, nous avons tracé $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps de traitement pour différentes concentrations C_0 . La régression linéaire de ces courbes donne une droite qui passe par l'origine avec des coefficients de régression (R^2) élevés. Ceci indique que la cinétique de la photodégradation est de pseudo-premier ordre.

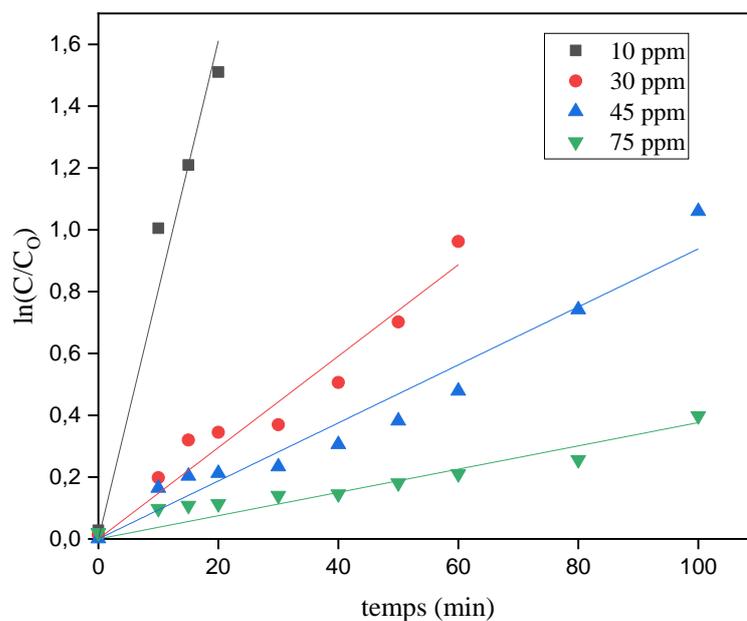


Figure 18: Evolution temporelle de $(-\ln C/C_0)$ pour différentes valeurs de C_0 .

Les constantes apparentes de vitesse k_{app} relatives à chaque concentration déterminée par régression linéaire sont regroupées dans le Tableau 18. Nous remarquons que K_{app} diminue avec l'augmentation de C_0 . La valeur la plus élevée de K_{app} est obtenue pour la concentration la plus faible (10 ppm). Pour une faible concentration, un temps de réaction court est nécessaire pour une dégradation totale, inversement aux concentrations élevées, où la dégradation totale nécessite un temps plus important.

Tableau 18: Valeurs des constantes cinétiques pour les différentes concentrations de VD 51.

C_0 (ppm)	10	30	45	75
K_{app}	0.085	0.016	0.010	0.005
R^2	0,99	0,98	0,98	0,97

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit :

$$r = \frac{-dc}{dt} = k_r K C = k_{app} C \quad (3.8)$$

Avec :

r : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L)

k_{app} : Constante apparente de vitesse de dégradation (min⁻¹)

C : Concentration du colorant (ppm)

t : Temps d'irradiation (min)

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r} C_0 + \frac{1}{k_r K} \quad (3.8)$$

Le tracé de $(1/K_{app})$ en fonction de C_0 , représenté dans la Figure 19, décrit une droite avec $R^2 = 0,99$ et des valeurs de k_r et K respectivement de 0,35 mg/L. min et - 0,13 L/mg. Cette allure linéaire confirme que la dégradation photocatalytique de VD 51 sur ZnO est bien décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

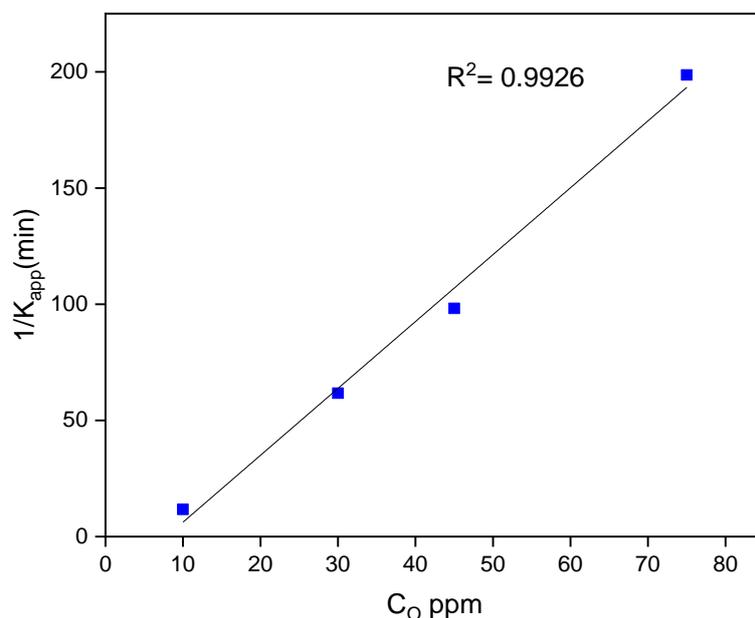


Figure 19 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood en présence de ZnO.

3.4 Etude du mécanisme de dégradation du colorant

Lors de l'exposition d'un photocatalyseur au rayonnement solaire ou artificiel, des espèces oxydantes sont générées à savoir : les électrons (e^-), les trous (h^+), les radicaux superoxydes ($\bullet O_2^-$) et les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$). Le processus de photodégradation d'un polluant peut se produire par l'action d'une ou de plusieurs espèces actives.

L'identification des espèces radicalaires actives impliquées dans la réaction photocatalytique est une étape déterminante pour proposer un mécanisme réactionnel de l'oxydation d'un polluant. L'utilisation des inhibiteurs de radicaux réactifs est une méthode indirecte d'y parvenir. Son principe consiste à piéger le radical étudié par une substance appropriée appelée inhibiteur ou scavenger et à suivre la cinétique photocatalytique de dégradation du polluant. Pour la photodégradation du VD 51 sur TiO_2 , le rôle des espèces réactives : e^- , h^+ , $\bullet O_2^-$ et $\bullet OH$ a été mis en évidence par les inhibiteurs suivants le dichromate de potassium ($0,6 \text{ mmol L}^{-1}$), l'oxalate d'ammonium ($0,6 \text{ mmol L}^{-1}$), le benzoquinone ($0,6 \text{ mmol L}^{-1}$) et le ter-butanol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) respectivement. Pour chaque valeur du pH (3, libre et 9) cinq expériences ont été réalisées en parallèle. Les quatre inhibiteurs ont été ajoutés dans les quatre solutions et la cinquième a été considérée comme témoin. La concentration initiale en polluant était de $42,5 \text{ ppm}$, la dose = $0,16 \text{ gL}^{-1}$ et sous rayonnement solaire pour une durée de traitement de 120 minutes.

Les résultats de cette étude sont regroupés dans la Figure 20. Dans le cas de l'ajout de l'oxalate d'ammonium ou du ter-butanol le processus de photodégradation n'as pas été

influencé. Par conséquent, les trous et les $\bullet\text{OH}$ n'interviennent pas dans le mécanisme de dégradation du VD 51.

D'autre part des taux d'inhibition significatifs de 79 et 54 % ont été obtenus respectivement après l'ajout de la benzoquinone et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ce qui correspond seulement à 21 et 46 % de dégradation contrairement à la quasi-totalité (98,5 %) dans le cas du témoin (absence d'inhibiteur).

A la lumière de ces résultats, les $\bullet\text{O}_2^-$ et les e^- sont les principales espèces responsables de la photodégradation du VD 51. A cet effet, nous proposons le mécanisme réactionnel suivant :

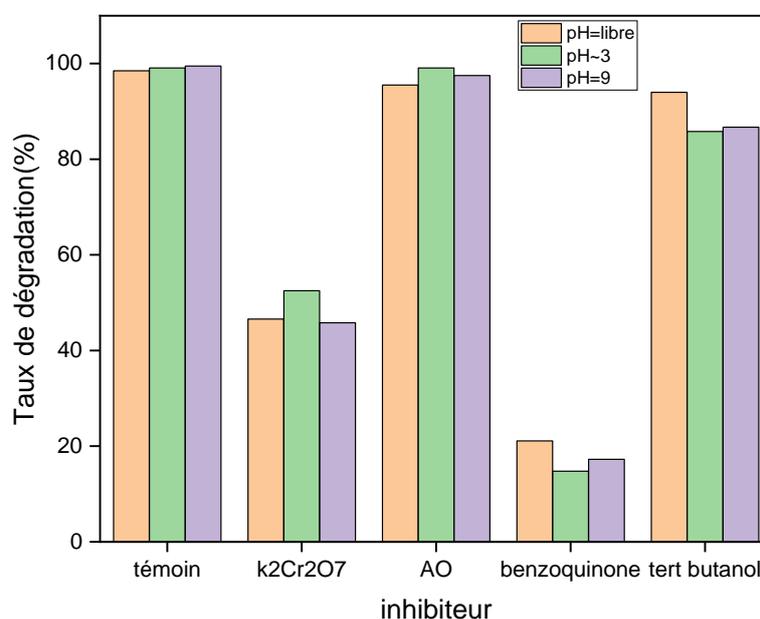
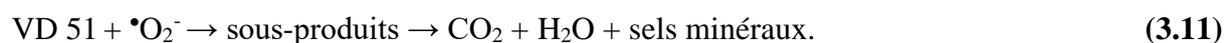


Figure 20 : Rendements de photodégradation du VD 51 en présence de différents inhibiteurs ($C_0 = 42,5$ ppm, $[\text{TiO}_2] = 0,16$ gL⁻¹ à différentes valeurs de pH : 3, libre et 9).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude expérimentale et numérique de l'élimination par photocatalyse solaire d'un colorant textile à savoir le Violet Direct 51.

L'étude expérimentale a permis de comparer l'efficacité photocatalytique de ZnO et de TiO₂ ainsi que l'influence des différents paramètres sur l'efficacité du procédé d'élimination.

Les études préliminaires ont révélé que la photocatalyse est le procédé le plus efficace pour l'élimination de VD 51 comparativement à l'adsorption et à la photolyse.

Cette étude a montré également que la dégradation du VD 51 suit une cinétique de pseudo premier ordre et que la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale du polluant. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est le modèle le plus performant pour décrire la cinétique photocatalytique de ce colorant.

La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée afin d'optimiser les résultats obtenus par l'étude de la cinétique de photodégradation de VD 51.

L'étude par plans d'expériences nous a permis de modéliser le rendement de la dégradation photocatalytique du VD 51 en fonction des paramètres opératoires (concentration initiale du colorant, type et dose du catalyseur et temps de traitement) selon un modèle polynomial du second degré pour une gamme de concentration en VD 51 allant de 10 à 75 ppm. Les résultats de ce modèle a permis de tirer plusieurs conclusions :

- L'effet le plus influençant sur la variation du rendement est la concentration initiale du VD 51, qui a un effet inversement proportionnel au taux de dégradation, suivi de l'effet de la dose du catalyseur puis l'effet du temps de traitement.
- Il existe une légère interaction entre les différents paramètres.
- Les écarts faibles entre les réponses prédites et mesurées, les coefficients de détermination ($R^2 = 0,95$) et R^2 ajusté (0,93) montre que les prévisions sont bonnes et que le modèle est validé.

Le modèle obtenu nous a permis de prévoir les rendements de dégradation du polluant avec un nombre minimum d'expériences ce qui présente un gain économique considérable. D'autre part, il nous a permis d'établir une relation mathématique qui rassemble tous les paramètres influençant la photodégradation du polluant.

L'étude de mécanisme de dégradation photocatalytique avec l'oxyde de zinc indique que les $\cdot\text{O}_2^-$ et les e^- sont les principales espèces responsables de la photodégradation du VD 51 sous rayonnement solaire.

L'étude effectuée nous a permis de conclure que la photocatalyse solaire est un procédé de traitement efficace pour réduire la toxicité des eaux polluées par des colorants tout en réduisant le cout énergétique du traitement.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Y. Badr, M. G. Abd El-Wahed, and M. A. Mahmoud, "Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 245–253, Jun. 2008.
- [2] S. Mondal, M. K. Purkait, and S. De, "Removal of methylene blue from aqueous solutions using Luffa adsorbent modified with sodium dodecyl sulfate anionic surfactant" *Journal of Global NEST* vol 20, no. 3, pp. 1–48. 2018.
- [3] A. Akyol, H. C. Yatmaz, and M. Bayramoglu, "Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 54, no. 1, pp. 19–24, Nov. 2004.
- [4] N.A. Laoufi, D. Tassalit, and F. Bentahar, "The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor," *Hastings Cent. Rep.*, vol. 10, no. 3, pp. 404–418, 2008.
- [5] S. Merabet, A. A. Assadi, A. Bouzaza, and D. Wolbert, "Photocatalytic degradation of indole–4-methylphenol mixture in an aqueous solution: optimization and statistical analysis," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 36, pp. 17039–17050, Aug. 2016.
- [6] N. Laid, "Dégradation Photocatalytique Du Mordant Bleu 13 En Milieu Hétérogène," *magister en chimie, université mentouri-constantine* . 2010.
- [7] A. BENAÏSSA, "Étude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif," *thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine*, 2011.
- [8] Y. Lin, C. Ferronato, N. Deng, and J. M. Chovelon, "Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, no. 3–4, pp. 353–360, May 2011.
- [9] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, and S. Yurdakal, "Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3, pp. 224–245, Sep, 2012.
- [10] B. Slimani, S. Mokrani, "Élimination du jaune basique 28 par photocatalyse avec catalyseur supporté," *mémoire de master, université de Bejaia* Jun. 2012.
- [11] N. A. Mir, A. Khan, M. Muneer, and S. Vijayalakshmi, "Photocatalytic Degradation of Trifluralin, Clodinafop-Propargyl, and 1,2-Dichloro-4-Nitrobenzene As Determined by Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry," *Chromatogr. Res. Int.*, vol. no. 2, pp. 1–9, 2014.
- [12] R. Byberg *et al.*, "Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 6, pp. 3570–3581, Jun. 2013.
- [13] D. Tassalit *et al.*, "Effect and interaction study of acetamiprid photodegradation using experimental design," *Water Sci. Technol.*, vol. 74, no. 8, pp. 1953–1963, Oct. 2016.
- [14] M. M. Ba-Abbad, M. S. Takriff, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. Benamor, and A. W. Mohammad, "Solar photocatalytic degradation of 2-chlorophenol with ZnO nanoparticles: optimisation with D-optimal design and study of intermediate mechanisms," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 3, pp. 2804–2819, Jan. 2017.
- [15] H. Deflaoui, O. Delfaoui, and S. Bourouina, "Étude de la dégradation photocatalytique

- hétérogène de polluant organique dans l'eau.," mémoire de master, université de bejaia 2016.
- [16] K. Ganibardi, "Traitement d'un colorant de l'industrie textile par couplage de procédés d'adsorption et de photocatalyse" Mémoire de master, université de blida 1, 2018.
- [17] A. Loganathan, A. Sivakumar, B. Murugesan, and P. Sivakumar, "Solar light active CeO₂/rGO hybrid photocatalyst for direct violet 51 degradation," *Rasayan J. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 1710–1724, Oct. 2019.
- [18] F. Bassour, "Dégradation du vert malachite par emploi d'un catalyseur à base d'argile et de dioxyde de titane," Mémoire de master, université de blida 1, 2019.
- [19] F. Madjene, M. Assassi, I. Chokri, T. Enteghar, and H. Lebig, "Optimization of photocatalytic degradation of rhodamine B using Box–Behnken experimental design: Mineralization and mechanism," *Water Environ. Res.*, vol. 93, no. 1, pp. 112–122, Jan. 2021.
- [20] "Notion de pollution | Société Publique de la Gestion de l'Eau." <http://www.spge.be/fr/notion-de-pollution.html?IDC=1094&IDD=1340&fbclid=IwAR2gqkyLfcNG37bpB3kMmXN1VaG54N7tR8UfFbeS3dqre14p2tIUdjgrFQ> (accessed Jun. 14, 2021).
- [21] A. Euzen, L. Eymard, F. Gaill, "*Le développement durable à découvert.*" CNRS Édition, 2013.
- [22] Y. Perrodin, "16. Pollution des milieux aquatiques," *Le développement durable à découvert*, CNRS Éditions, 2017, pp. 242–243.
- [23] H. Djelal, M. Rigail, L. Boyer, "les effluents industriels et leur traitement," *Journal of Manag. Avenir*, vol. 6, no. 20, pp. 275–288. 2008.
- [24] S. Hammami, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels" Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2012.
- [25] M. K. Sharma and R. C. Sobti, "Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*," *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, vol. 465, no. 1–2, pp. 27–38, Feb. 2000.
- [26] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, and D. Samuel Suman Raj, "Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 245–273, 2005.
- [27] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, Oct. 1999.
- [28] G. Carre, "Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes : application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants," thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2014.
- [29] S. Helali, "Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B)," thèse de doctorat, Université de Lyon, 2012.

- [30] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [31] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [32] D. F. Ollis, "Contaminant degradation in water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 480–484, Jun. 1985.
- [33] A. Fernández *et al.*, "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification," *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 49–63, Dec. 1995.
- [34] I. Arslan, I. A. Balcioglu, and D. W. Bahnemann, "Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 26, no. 3, pp. 193–206, May 2000.
- [35] C. Hu, J. C. Yu, Z. Hao, and P. K. Wong, "Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 46, no. 1, pp. 35–47, Oct. 2003.
- [36] J. M. Herrmann, C. Guillard, and P. Pichat, "Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment," *Catal. Today*, vol. 17, no. 1–2, pp. 7–20, May 1993.
- [37] G. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, and D. K. Sharma, "Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 26, pp. 8054–8059, 1985.
- [38] Journal officiel de la république Algérienne, "Les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels," *J. Off. la république Algérienne*, vol. 5, 2006.
- [39] J. Goupy, "Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram," in *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 80, no. 2, pp. 156–166. Feb. 2006.
- [40] J. Vial and A. Jardy, "Utilisation des plans d'expériences pour évaluer la robustesse d'une méthode d'analyse quantitative par chromatographie en phase liquide," *Analisis*, vol. 26, no. 1, pp. 15–24, Jan. 1998.
- [41] J. L. Goupy, "Étude comparative de divers plans d'expériences," *Rev. Stat. Appliquée*, vol. 38, no. 4, pp. 5–44, 1990.
- [42] "Experimental Design Software | NCSS Statistical Software." <https://www.ncss.com/software/ncss/design-of-experiments-in-ncss/#D-Optimal>
- [43] "CAS 5489-77-0 DIRECT VIOLET 51 - Alfa Chemistry." <https://www.alfa-chemistry.com/direct-violet-51-cas-5489-77-0-item-177044.htm>.
- [44] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, "What is Degussa (Evonic) P25 Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 179–182, Dec. 2010.
- [45] G. Saida, "Élimination des polluants organiques contenus dans les eaux," magister en

génie électrochimie, Université Ferhat Abbas-Setif-1, 2014.

- [46] R. A. Olivero, J. M. Nocerino, and S. N. Deming, "Experimental Design and Optimization," *Handb. Environ. Chem.*, vol. 2, pp. 73–122, 1995.
- [47] S. Barnat, "Etude prédictive de fiabilité de nouveaux concepts d'assemblage pour des " system-in-package " hétérogènes " Thèse de doctorat, Université de bordeaux 1," 2014.
- [48] P. Arvis, A. Guivarc'H-Levêque, E. Varlan, C. Colella, and P. Lehert, "Les modèles prédictifs de grossesse en AMP," *Journal de Gynecologie Obstetrique et Biologie de la Reproduction*, vol. 42, no. 1, pp. 12–20, Feb, 2013.
- [49] I. Arslan-Alaton, G. Tureli, and T. Olmez-Hanci, "Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 202, no. 2–3, pp. 142–153, Feb. 2009.

ANNEXE

✚ Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de l'effet de l'agitation magnétique sur l'efficacité de la photocatalyse solaire en utilisant le ZnO ou le TiO₂ a été effectuée, pour cela trois vitesses ont été testées à savoir : 200, 300 et 400 rpm. D'après la Figure 21 nous constatons que l'influence de la variation de la vitesse de l'agitation sur le rendement photocatalytique est négligeable.

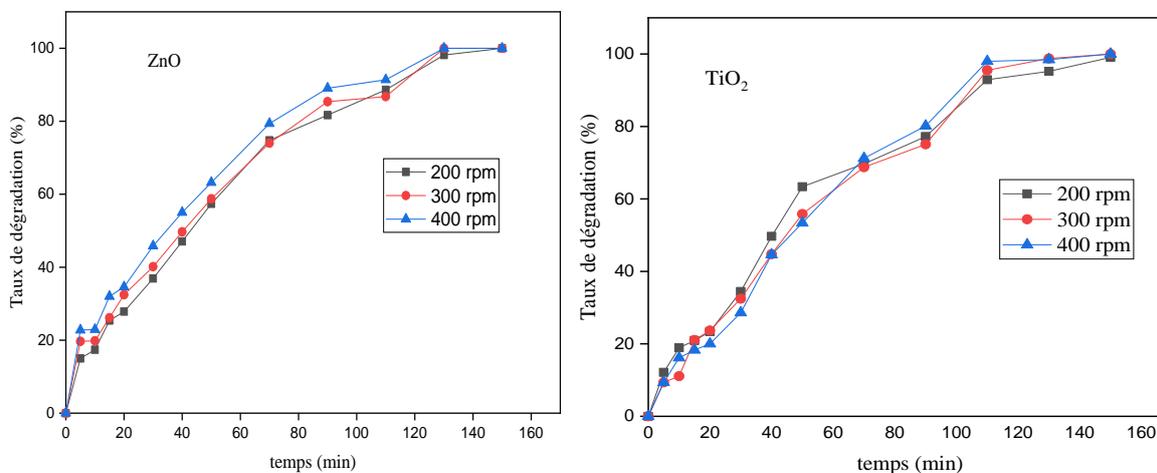


Figure 21: Evolution du rendement de la photodégradation du VD 51 pour différentes vitesses d'agitation ($C_0 = 20$ ppm, dose = 0.025 gL⁻¹ et à pH libre ~ 4.8).

✚ Effet du pH

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence du pH sur l'efficacité de photodégradation du colorant et la détermination de sa valeur optimale correspond au meilleur rendement photocatalytique.

Pour cela, des solutions de VD 51 de 20 ppm ont été expérimentées à des pH : 3, libre et 9 en utilisant $0,025$ gL⁻¹ du catalyseur.

D'après les résultats de la Figure 22, nous constatons qu'à pH basique (=9), l'efficacité photocatalytique n'est pas influencée et reste inchangé comparativement à celle obtenue pour le pH libre (sans ajustement), ceci pour les deux catalyseurs étudiés ZnO et TiO₂. Contrairement au pH acide (=3) une influence négative est enregistrée, des taux de 24 et 72 % sont obtenus respectivement en utilisant le ZnO et TiO₂ comparativement à la dégradation quasi-totale obtenu à pH libre. Suite à ces résultats notre choix s'est porté sur le pH libre comme pH optimal pour toute l'étude.

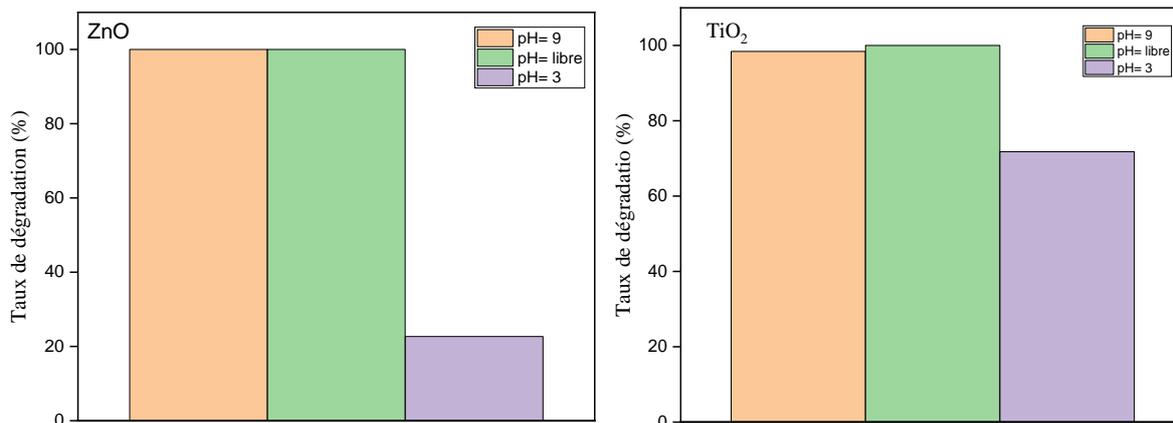


Figure 22: Evolution du taux de dégradation de Violet Direct 51 pour différents pH
($C_0 = 20$ ppm avec une dose de $0,025$ gL⁻¹).

📊 Courbe d'étalonnage

Afin de déterminer les concentrations du colorant, nous avons recouru au tracé de la courbe d'étalonnage représentée dans la Figure 23, en traçant l'évolution de l'absorbance à $\lambda_{\max} = 546$ nm en fonction de la concentration ($Abs=f(C)$) variant de 10 à 90 ppm en milieu aqueux.

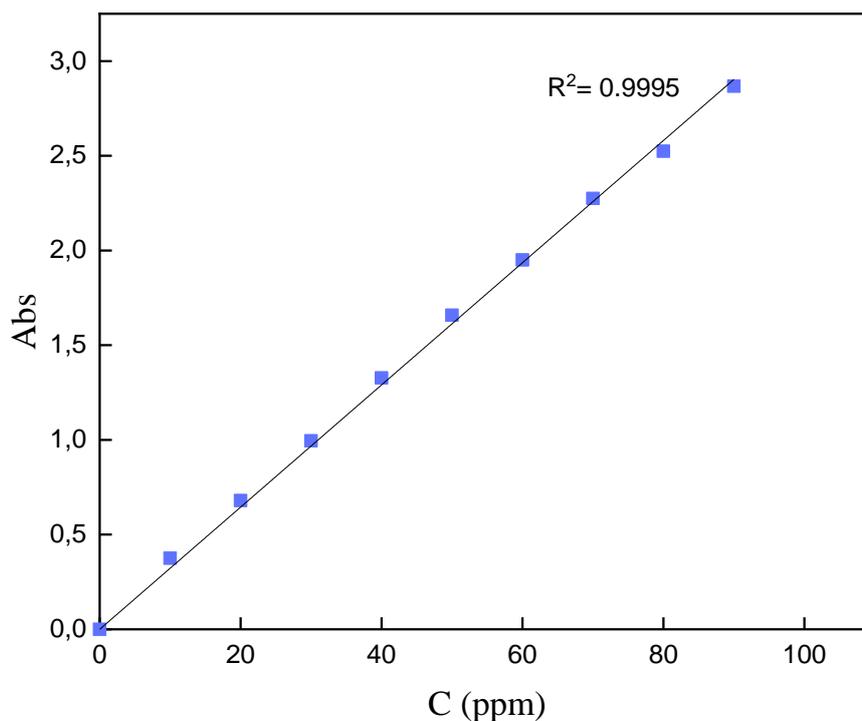


Figure 23: Courbe d'étalonnage du colorant VD 51.

✚ Décoloration temporelle du VD 51



Figure 24: décoloration temporelle du colorant au cours de la dégradation.