

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

Laboratoire des Applications Energétiques de l'Hydrogène



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

**Traitement d'un colorant de l'industrie textile par
couplage de procédés d'adsorption et de
photocatalyse**

Présenté par :

Khadidja GANIBARDI

Encadré par :

Pr. Rachid ISSAADI

Dr. Djilali TASSALIT

Année universitaire 2017/2018

Résumé

L'élimination des colorants des effluents aqueux de l'industrie textile est un véritable défi dans le traitement des eaux usées. Généralement, la photocatalyse et l'adsorption sont utilisées pour atteindre cet objectif. Une étude expérimentale pour l'élimination d'un colorant (bleu turquoise plus connu sous le nom « Tubatin ») par photocatalyse en présence de rayonnement solaire d'une part, et la combinaison charbon actif/ZnO d'autre part. L'influence de certains paramètres tels que la concentration de catalyseur et de charbon actif, la concentration initiale en polluant, pH et la vitesse d'agitation a été étudiée par plan d'expérience en utilisant le modèle de Box-Behnken. Deux types de support ont été utilisés, le gravier pour la fixation de l'oxyde de zinc (ZnO) et une plaque en aluminium pour fixer le catalyseur supporté sur le charbon actif dans un montage à l'échelle pilote en utilisant le rayonnement solaire comme source d'irradiation. Les deux supports ont montré leur efficacité et la possibilité de dégrader un tel polluant.

Mots clés : charbon actif, ZnO, la photocatalyse, le rayonnement solaire, bleu turquoise.

Abstract

The elimination of industrial textile effluent dyes is a real challenge in wastewater treatment. Generally, photocatalysis and adsorption are used to achieve this goal. An experimental study for the elimination of a dye (turquoise blue, more known as tubatin) by photocatalysis in the presence of solar radiation on the one hand and combination of activated carbon/ZnO on the other hand. The influence of certain parameters like the concentration of catalyst and activated carbon, pollutant concentration, pH and the speed of agitation, has been studied by experimental design method using the model of Box-Behnken. Two supported materials have been used, the gravel for ZnO fixing, and an aluminum plate to fix ZnO/activated carbon in a pilot-scale photoreactor using the solar radiation as a source of irradiation. Both media showed their effectiveness and the possibility such pollutant degradation.

Keywords : Activated carbon, ZnO, photocatalysis, solar radiation, bleu turquoise.

المخلص

يعبر المخلص من الأصابع لنتيجة عن النهاية التي لها من العجوة لسلك تحريكاً تحيياً في معالجة المياه المبتعمة. عموماً، يتم استخدام التحفيز الضوئي والامتزاز لتحيين مزال. هذا الهدف. دراس تجريبية لإزالة صبغة الأزرق الفيروزي (من خلال وجود تحفيز ضوئي يبلت عمال الإشعاع على شمس من جهة، ومزج من الكربون المنشط لتخلص من الزنك من جهة أخرى. وقت مدت دراس قنتي رب عض الام لثبات لثبات الحفز والكربون المنشط لتخلص من الأيونات الأولية، درجة حرارة موضة وسرعة تحريك من خلال التصريف الممتحرب استخدام تصريف بولكس بيني بتم استخدام حاملي، المحسنة لتخلص من الزنك وصفيحة ألومنيوم لتحيين مزج الكربون المنشط مع الحفز يبلت عمال الإشعاع على شمس كصديق لإشعاع. أظهر المزال حاملي من هذا الملوث.

تلم اطلب حث: الكربون المنشط، كسري دال زنك، التحفيز الضوئي، الإشعاع على شمس. الأزرق الفيروزي.

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail

Le travail de recherche qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué dans le laboratoire «Epuración et Valorisation des Eaux de Rejet EVER» de l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES/CDER).

Mes remerciements s'adressent à tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont coopéré à l'élaboration de ce travail en particulièrement au :

Dr Djilali TASSALIT, Maître de recherche à l'UDES, pour m'avoir encadré tout le long de mon travail.

Pr. Rachid ISSAADI de l'Université de BLIDA1 d'avoir assuré la codirection de ce travail et qui m'a beaucoup aidé dans ma recherche et m'a permis de postuler à l'UDES. Il a été d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats.

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

Enfin, j'adresse mes remerciements, à toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

DEDICACES

A mes chers parents :

Pour votre amour, votre compréhension, votre patience et votre tendresse sont toujours pour moi sans limite. Que dieu vous garde en bonne santé.

A toute ma famille

A mes chères amies :

DERMOUCHE Imane, ELKHIR Rachida, CHOKRI Imene, ENTIGHAR Tanina,
KHITER Soulaf, HADJ KOUIDER Roufeyda, HAMIDA Selma

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers.

Khadidja

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. pollution du l'eau	4
1.1.1. pollution par les colorants de l'industrie de textile	4
1.2. traitement des eaux de rejets	4
1.2.1. adsorption	5
1.2.1.1. Mécanisme d'adsorption d'un colorant	5
1.2.1.2. Types d'adsorption	5
1.2.2. photocatalyse	6
1.2.2.1. principe de la photocatalyse	6
1.2.2.2. paramètres affectant le procédé photocatalytique	7
1.2.2.3. oxyde de Zinc	8
1.2.2.4. photoréacteurs solaires	8
1.2.3. couplage adsorption et photocatalyse	12
CHAPITRE 2 :INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MESURE	
2.1. procédure expérimentale pour les tests de photocatalyse en batch	14
2.2. pilote expérimentale	15
2.3. matériaux utilisés	16
2.3.1. charbon actif	16
2.3.2. oxyde de matériaux	17
2.3.3. préparation d'un photocatalyseur supporté sur charbon actif	17
2.3.4. fixation du ZnO sur le gravier	18
2.3.5. fixation du photocatalyseur supporté sur charbon actif sur la plaque	18
2.4. méthodes d'analyse	18
2.4.1. Mesure de l'intensité du rayonnement	18
2.4.2. mesure de la concentration en polluant	18
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	
3.1. Tests préliminaires	20
3.1.1. choix du catalyseur	20
3.1.2. Efficacité des différents procédés pour l'élimination de tubatin	22
3.1.3. Influence du type d'irradiation	24
3.2. Etude d'optimisation de l'adsorption sur charbon actif par plan d'expérience	25
3.2.1. Domaine expérimental étudié	26
3.2.2. Matrice et résultat du plan d'expérience	27
3.2.3. Analyse statistique d'ANOVA	28
3.2.4. Analyse graphique des effets et des interactions	30
3.2.5. Analyse de Pareto	31
3.2.6. Analyse des courbes d'ISO réponse	32
3.2.7. Prédiction de la condition optimale	37
3.3. Etude d'optimisation de la photocatalyse de tubatin par plan d'expérience	38
3.3.1. Domaine expérimental étudié	38
3.3.2. Résultat du plan d'expérience	39
3.3.3. Matrice d'expériences	39
3.3.4. Analyse statistique d'ANOVA	41

3.3.5. Analyse graphique des effets et des interactions	43
3.3.6. Analyse de Pareto	44
3.3.7. Analyse des courbes d'ISO réponse	45
3.3.8. Prédiction de la condition optimale	49
3.4. combinaison adsorption/photocatalyse	49
3.4.1. Effet de rapport massique de (CA/ZnO)	49
3.4.2. Effet de la concentration initiale du polluant	51
3.5. Utilisation d'un montage pilote	53
3.5.1. traitement photocatalytique sur ZnO fixé sur le gravier	53
3.5.2. traitement photocatalytique sur catalyseur supporté sur le charbon actif fixé sur une plaque	55
CONCLUSION GENERALE	57
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1.1	Principe de la photocatalyse hétérogène	7
Figure 1.2	Photoréacteurs tubulaire alimenté par les panneaux photovoltaïques	9
Figure 1.3	Photoréacteurs tubulaire de laboratoire avec des tubes en parallèles	10
Figure 1.4	Photoréacteurs en batch	10
Figure 1.5	Photocatalyse avec des lampes UV	11
Figure 1.6	Photoréacteurs hybride pour le traitement des eaux	11

CHAPITRE 2

Figure 2.1	Décoloration temporelle des polluants au cours de la photodégradation.	15
Figure 2.2	Schéma de l'installation expérimentale utilisée	16
Figure 2.3	Méthode de préparation du catalyseur ZnO/Charbon actif.	18
Figure 2.4	Spectrophotomètre UV-Visible	19
Figure 2.5	Spectre d'adsorption de la lumière du colorant.	20

CHAPITRE 3

Figure 3.1	Comparaison de la dégradation de tubatin en utilisant le TiO ₂ et ZnO.	22
Figure 3.2	Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour le TiO ₂ et ZnO	23
Figure 3.3	Evolution temporelle de la concentration réduite de Tubatin pour différents procédés	24
Figure 3.4	Evolution temporelle de la concentration réduite de tubatin pour la photolyse	25
Figure 3.5	Evolution temporelle de la concentration réduite de tubatin pour différents types d'irradiation	26
Figure 3.6	Variation des valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour l'adsorption	31
Figure 3.7	Analyse graphique des effets pour l'adsorption	32
Figure 3.8	Analyse graphique de Pareto pour l'adsorption	33
Figure 3.9	Courbes de réponse du rendement d'adsorption en fonction de la concentration de polluant et du pH à concentration du CA fixe	35
Figure 3.10	Courbes de réponse du rendement d'adsorption en fonction de la concentration de polluant et la concentration du CA à pH fixe	36
Figure 3.11	Courbes de réponse du rendement d'adsorption en fonction de la concentration de CA et du pH à concentration du polluant fixe	38
Figure 3.12	Variation des valeurs observées en fonction des valeurs prédites	43
Figure 3.13	Analyse graphiques des effets pour la photocatalyse	43
Figure 3.14	Analyse graphique de Pareto pour la photocatalyse	44
Figure 3.15	Courbes de réponse du rendement de la photodégradation en fonction de concentration en polluant et du pH à concentration du catalyseur fixe	46
Figure 3.16	Courbes de réponse du rendement de la photocatalyse en fonction de concentration de catalyseur et concentration du polluant à pH fixe	47
Figure 3.17	Courbes de réponse du rendement de la photocatalyse en fonction de la concentration du catalyseur et du pH à concentration du polluant fixe	48

Figure 3.18	Evolution temporelle de la concentration réduite du tubatin pour différents rapports massiques (CA/ZnO)	50
Figure 3.19	Evolution temporelle de la concentration réduite de tubatin...	51
Figure 3.20	Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction des concentrations initiales du polluant	52
Figure 3.21	Evolution temporelle de la concentration réduite de tubatin pour différentes concentration initiale en polluant en utilisant le gravier	53
Figure 3.22	Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration en tubatin	54
Figure 3.23	Evolution temporelle de la concentration réduite du tubatin pour différentes concentrations initiales en utilisant la plaque	56
Figure 3.24	Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration de la concentration en tubatin	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
Tableau 2.1	Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif utilisé	16
Tableau 2.2	Caractéristiques physico-chimiques des deux catalyseurs utilisés	17
Tableau 3.1	Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction et temps de demi-réaction pour TiO ₂ et ZnO	22
Tableau 3.2	Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction et temps de demi-réaction pour différents procédés	24
Tableau 3.3	Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction et temps de demi-réaction pour différents types d'irradiation	25
Tableau 3.4	Gammes et niveaux expérimentaux des variables indépendantes d'essais pour l'adsorption	26
Tableau 3.5	Matrice du plan expérimentale pour le procédé d'adsorption	27
Tableau 3.6	Anova pour la réponse de surface du modèle quadratique pour le procédé d'adsorption	29
Tableau 3.7	La condition optimale pour avoir un taux d'adsorption du polluant plus important	38
Tableau 3.8	Gammes et niveaux expérimentaux des variables indépendantes pour la photocatalyse	39
Tableau 3.9	Matrice du plan expérimentale de la photocatalyse	40
Tableau 3.10	Anova pour la réponse de surface du modèle quadratique pour la photocatalyse	42
Tableau 3.11	La condition optimale pour avoir un meilleur taux de dégradation du polluant	49
Tableau 3.12	Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de dégradation de polluant pour différents rapports massiques (CA/ZnO)	50
Tableau 3.13	Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesse initiale de dégradation de polluant pour différentes concentrations initiales	52
Tableau 3.14	Valeurs des constantes cinétiques, vitesse initiale et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en polluant	54
Tableau 3.15	Valeurs des constantes cinétiques, vitesse initiale et les temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en polluant	56

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Lettres latines

C	Concentration	mg/L
C₀	Concentration initiale du polluant	mg/L
C_{Tubatin}	Concentration de tubatin	mg/L
k_{app}	Constante apparente de vitesse	min ⁻¹
m_{CA}	Masse du charbon actif	mg/cm ²
m_{ZnO}	Masse de l'oxyde de zinc	mg/cm ²
Q	Débit	mL/s
r₀	Vitesse de dégradation	mg/L.min
R²	Coefficient de corrélation	----
t_{1/2}	Temps de demi-réaction	min
X	Taux de dégradation	%
v	Vitesse d'agitation	tr/min

Lettres grecques

λ	Longueur d'onde d'absorbance de colorant	nm
----------	--	----

Abréviations

POA	Technologies d'oxydation avancées
CA	Charbon actif
pH	Potentiel d'Hydrogène
OMS	Organisation mondiale de la santé
UV	Ultra-violet
BM	Bleu de méthylène
TCS	Triclosan
PAC	Charbon actif en poudre
COT	Carbone organique total
SC	Semi-conducteur
BET	(Brunauer-Emmett-Teller) : méthode de mesure de la surface spécifique
UDES	Unité de développement des équipements solaires

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est très inégalement répartie dans le monde. Au vu du développement et de la demande de plus en plus croissante, tous les pays auront, à plus ou moins brève échéance, à faire face au problème de son manque. La mobilisation des eaux a été de tous temps une préoccupation pour l'homme. L'eau est un élément de la vie quotidienne, et elle est si familière, qu'on oublie souvent son rôle, son importance et sa nécessité absolue. Il est clair et indéniable qu'il ne peut y avoir de développement durable sans la maîtrise de la ressource en eau, particulièrement pour les pays arides et semi arides [1].

L'Algérie a connue durant les 25 dernières années, une période de sécheresse intense et persistante, caractérisée par un déficit pluviométrique important, évalué à près de 30%, sur l'ensemble du pays. Durant l'année 2001-2002, ce déficit a été de 50% [2]. Actuellement, les potentialités globales en eau sont évaluées à 19,2% milliards de m³/an. Les ressources en eau souterraines contenues dans les nappes du nord (ressources renouvelables) sont estimées à près de 2 milliards de m³/an, et les ressources superficielles y sont estimées à 2 milliards de m³/an. Le sud de pays se caractérise par l'existence de ressources souterraines considérables qui présentent plus de 5 milliards de m³. De ce fait, l'Algérie se situe dans la catégorie des pays pauvres en ressources hydriques au regard du seuil de rareté fixé par l'OMS à 1000 m³/hab/an [3].

D'un autre côté, La pollution de nature biologique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries auxquelles on assiste depuis ces 50 dernières années. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques, l'eau se retrouve ainsi polluée. Les ressources en eau sur Terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne en importance, d'autant plus que les normes et la réglementation concernant l'eau potable sont de plus en plus strictes [4].

L'eau usée traitée à l'aval des systèmes d'assainissement urbains représente une eau renouvelable non conventionnelle, qui pourrait être une source attrayante et bon marché à employer en agriculture, au voisinage des centres urbains. Cependant, en raison de la nature variable de cette eau (sa charge en constituants minéraux, organiques et biologiques) ; sa réutilisation devrait être gérée soigneusement, surveillée et contrôlée par des spécialistes afin de vérifier les risques et menaces potentiels sur les usagers, le sol, et les cultures irriguées, ainsi que sur l'environnement dans son ensemble [5].

Le traitement biologique, technique largement appliquée pour la dépollution des eaux en zones urbaine, ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent pour la plupart des composés organiques non biodégradables et/ou bactéricides et pour la plupart persistants. L'élimination de ces polluants toxiques est nécessaire avant que les eaux usées ne puissent être recyclées ou traitées dans une station d'épuration [4].

Cela peut être surmonté par l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) utilisant le procédé de photocatalyse. En effet, ces technologies ont attirées l'attention en tant que technologies efficaces pour le traitement des eaux usées, capable de dégrader divers spectres de contaminants et de microbes organiques récalcitrants.

Le dioxyde de titane TiO_2 est l'élément de base de la photocatalyse. C'est le cinquième élément le plus abondant sur la planète. Il est recherché pour ses propriétés d'indice de réfraction ainsi que sa stabilité biologique et chimique [6]. Néanmoins, des recherches récentes sur d'autres photocatalyseurs (ex. ZnO , ZnS , composites semi-conducteurs, pérovskites, MoS_2 , WO_3 et Fe_2O_3) [7] sont menées.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur (SC) remarquable et très prometteur dans le développement des nouveaux matériaux pour la photocatalyse. Il est l'un des rares matériaux multifonctionnels grâce à ses nombreuses propriétés physiques, chimiques et optoélectroniques très intéressantes [7].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des colorants de l'industrie de textile en utilisant l'adsorption, la photocatalyse et le couplage de ces deux procédés. Pour montrer l'intérêt de ces techniques, nous comparerons les résultats d'abattement du colorant obtenus par les différentes techniques suivantes :

- La technique d'adsorption sur charbon actif
- La photocatalyse UV et solaire sur l'oxyde de Zinc,
- et le couplage adsorption sur charbon actif et charbon actif dopé au ZnO avec la photocatalyse solaire.

Le mémoire que nous présentons est constitué de trois chapitres. Dans le premier chapitre, une revue bibliographique sur la pollution de l'eau engendrée par les industries de textile, les récents travaux dans le domaine du couplage de l'adsorption et de la photocatalyse est présentée. Le deuxième chapitre résume le matériel et les méthodes expérimentales

utilisées. Le troisième chapitre s'articule autour des trois parties qui comportent les résultats obtenus et leur discussion. Il est détaillé comme suit :

- La première partie concernera les résultats d'optimisation de l'adsorption,
- La deuxième partie portera sur la photocatalyse d'un colorant de textile,
- La troisième partie sera consacrée aux résultats du couplage charbon actif/ZnO en appliquant la photocatalyse solaire,

Enfin, on terminera par une conclusion générale sur les principaux résultats de cette étude et des perspectives futures.

CHAPITRE 1
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Pollution de l'eau

La pollution peut être définie de plusieurs façons. La pollution de l'eau se produit lorsque l'énergie et d'autres matériaux sont libérés, dégradant la qualité de l'eau pour les autres utilisateurs. La pollution de l'eau comprend toutes les matières résiduelles qui ne peuvent pas être ventilées naturellement par l'eau. En d'autres termes, tout ce qui est ajouté à l'eau, au-delà de sa capacité à la décomposer, est la pollution. La pollution, dans certaines circonstances, peut être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule dans les sols à forte acidité. Mais dans la plupart des cas, les actions humaines sont responsables des polluants qui pénètrent dans l'eau [8].

Les polluants d'origine domestique sont les produits que nous utilisons au quotidien, tel que les produits d'entretien les produits cosmétiques, les produits pharmaceutiques ou encore les colorants industriels.

1.1.1. Pollution par les colorants de l'industrie textile

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité et rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels [9].

Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures qui sont autre que des molécules chimiques leur donnant leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour l'être humain causant de graves perturbations environnementales et des dommages à la santé [9].

1.2. Traitement des eaux de rejets

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués. Parmi ces méthodes on citera la coagulation et la floculation,

la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [10].

Les traitements conventionnels (procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydation chimique, etc.) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase aqueuse et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse. On se limitera dans ce qui suit au développement des techniques d'adsorption et d'oxydation chimique par photocatalyse [10].

1.2.1. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant [10].

1.2.1.1. Mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répondu pour l'élimination d'un colorant. Elle a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes :

- **Diffusion externe** : Ce processus correspond au transfert du soluté (colorant) de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.
- **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Ce processus dépend du gradient de concentration du soluté.
- **Diffusion de la surface au contact des sites actifs**, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores [10].

1.2.1.2. Types d'adsorption

➤ L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est

généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [10].

➤ **L'adsorption physique (ou physisorption)**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible. [10]

1.2.2. Photocatalyse

La photocatalyse fait partie des procédés d'oxydation avancée, est un procédé très efficace pour l'élimination des composés organiques, y compris les phénols et les colorants. En particulier, le traitement photocatalytique utilisant le rayonnement solaire est présenté comme étant une technologie de choix [11] car c'est un procédé simple et économique en utilisant une énergie renouvelable. Ces diverses caractéristiques ont suscité un grand intérêt des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce processus.

La photocatalyse a d'abord été développée pour le traitement de l'eau où de nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différents tels que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants...

1.2.1.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est l'un des Procédés d'Oxydation Avancée (POA) qui peut être réalisé à pression et température ambiantes sans ajout d'oxydants chimiques. Elle constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Le principe de la photo-dégradation catalytique repose sur le phénomène naturel de photolyse qui intervient dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires au déroulement des réactions photochimiques sont réunies. L'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée fait passer les molécules à un état excité et cet excès d'énergie

peut-être dissipé par des modifications chimiques : modification directe et formation d'un nouveau constituant stable et/ou production d'un intermédiaire réactif, par exemple un radical capable d'amorcer une réaction en chaîne. L'utilisation d'un catalyseur favorise la formation de radicaux libres et assure une forte augmentation de la vitesse de dégradation. En termes d'ingénierie, la photocatalyse hétérogène consiste à faire circuler dans un réacteur contenant un catalyseur (le dioxyde de titane généralement) l'effluent chargé en polluant. Le réacteur est soumis à un rayonnement d'ultra-violet produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe U.V. d'une gamme de longueur d'onde de contenu énergétique suffisant pour irradier le semi-conducteur et assurer donc via ce dernier la production de radicaux libre OH^\cdot au pouvoir fortement oxydant [12].

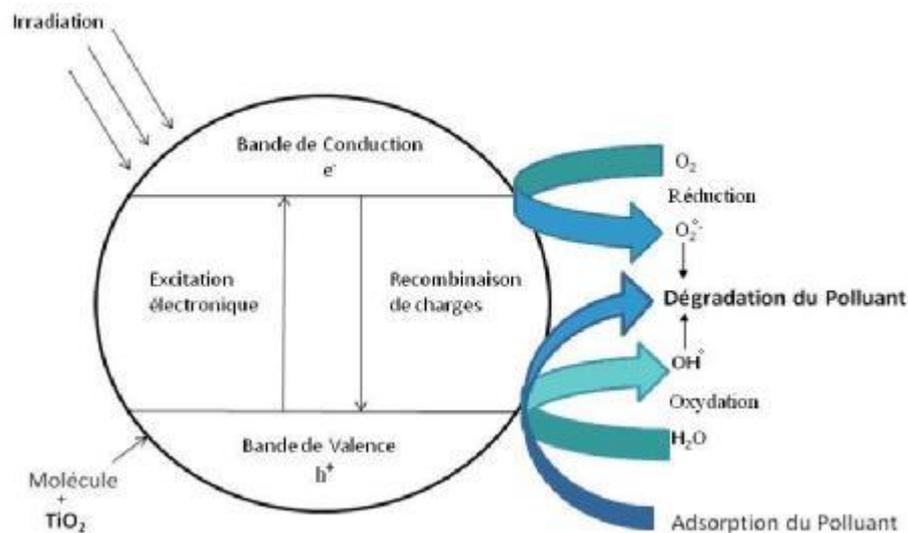


Figure.1.1. Principe de la photocatalyse hétérogène.

1.2.1.2. Paramètres affectant le procédé photocatalytique

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique ; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur. Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution. Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux

liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites et le pH pzc....) [12].

1.2.1.3. Oxyde de zinc (ZnO)

Plusieurs semi-conducteurs ont été utilisés pour la dégradation photocatalytique de composés organiques bénignes de l'environnement [13-14]. Parmi eux, le plus largement étudié est le dioxyde de titane TiO_2 . D'autre part, récemment l'oxyde de zinc ZnO similaire à TiO_2 a attiré l'attention pour ses applications photocatalytiques en raison de sa haute photosensibilité et la stabilité thermique ainsi que son faible coût [15-16]. Par conséquent, ZnO a été suggéré comme une alternative aux photocatalyseurs TiO_2 en raison de ses propriétés électroniques similaires [17]. C'est un matériau qui possède des propriétés optoélectroniques intéressantes.

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction. Ces structures montrent que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct (qui peut émettre de la lumière). Sa largeur de bande interdite fondamentale E_b est d'environ 3,33 eV à température ambiante [18].

Le ZnO a été testé dans la décomposition de plusieurs solutions de teintures, ainsi que de nombreux autres polluants environnementaux. Dans de nombreux cas, ZnO a été rapporté être plus efficace que TiO_2 [19-20].

Le plus grand avantage de ZnO par rapport à TiO_2 est qu'il absorbe sur une plus grande région du spectre UV améliorant l'efficacité photocatalytique. TiO_2 et ZnO sont deux photocatalyseurs les plus prometteurs. Cependant, leur large bande interdite limite leur activité photocatalytique dans la région de longueur d'onde UV qui contribue à 3% du spectre solaire totale. En conséquence, l'amélioration de l'activité photocatalytique du TiO_2 et du ZnO a été étudiée par de nombreux chercheurs. L'objectif principal du dopage est la diminution du niveau d'énergie de la bande interdite, pour l'utilisation de l'absorption de la lumière visible [21].

1.2.1.3. Photoréacteurs Solaires

Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse solaire ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques

(solvants, pesticides, organochlorés,...).les différents réacteurs solaires ont été classés suivant le niveau de concentration des photons obtenus à l'intérieur [22].

Le réacteur à lit fixe à couche mince est l'un des photo-réactifs solaires les plus utilisés qui a reçu un intérêt croissant en tant qu'application commerciale appropriée. Des expériences ont été réalisées pour optimiser divers paramètres influençant les performances des réacteurs à lit fixe à couche mince. Les résultats ont montrés une dépendance cinétique sur le débit, le chargement du catalyseur et la concentration initiale de colorant [23]

Dans la littérature il y a différentes configurations de réacteurs photocatalytiques dédiés au traitement des eaux usées ont été testées dans la littérature. En ce qui suit je vais présenter quelques réacteurs qui ont été développés au niveau de l'unité de développement des équipements solaires UDES et utilisés pour le traitement de l'eau en présence des catalyseurs en suspension ou à lit fixe. Les figures suivantes représentent les différents photoréacteurs réalisés au niveau de l'UDES [22].

Afin d'assurer le traitement des eaux polluées par photocatalyse, un prototype de photoréacteur tubulaire figure (1.2) dimensionné pour le traitement de 30 litres d'eau polluées en circuit fermé a été réalisé au sein des ateliers de l'Unité de Développement des Equipements Solaires UDES. Ce dispositif a été conçu pour fonctionner à l'énergie solaire, ce qui lui assure son autonomie énergétique [22].



Figure. 1.2. Photo-réacteur tubulaire alimenté par des panneaux photovoltaïques

Une nouvelle conception d'un photo-réacteur tubulaire en verre d'une capacité de 285 ml a été réalisée figure (1.3) afin de traiter des polluants émergents par photocatalyse hétérogène en présence de la lumière U.V. solaire et artificielle [22].

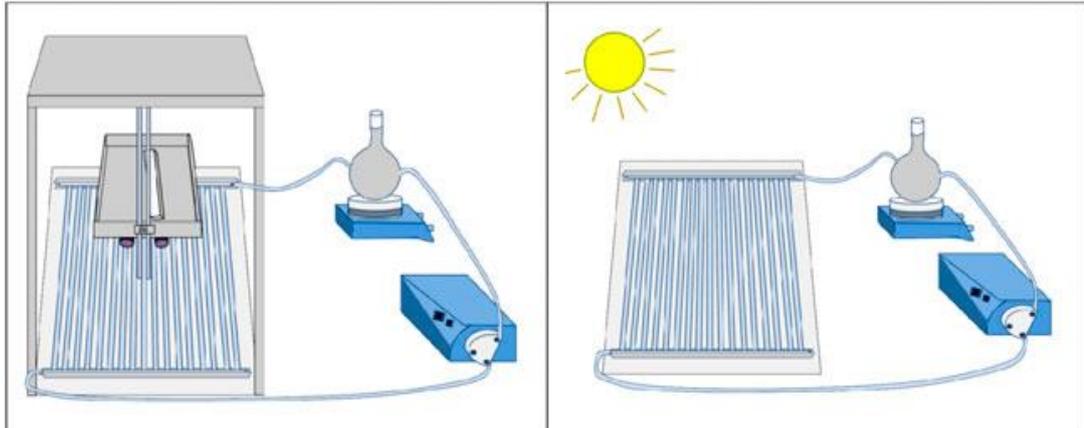


Figure. 1.3.Photo-réacteur tubulaire de laboratoire avec des tubes parallèles.

Un réacteur en batch à double parois figure (1.4) a été récemment testé pour le traitement photocatalytique des polluants bio-récalcitrants et en particulier les colorants.



Figure.1.4. Photo-réacteur en batch

Des tests de dégradation photocatalytique figure (1.5) ont été réalisés dans des petits photoréacteurs placés dans une enceinte en aluminium sous irradiation par des lampes U.V.



Figure.1.5. Photocatalyse par des lampes U.V.

Afin d'augmenter les performances de la photocatalyse hétérogène, un nouveau système hybride figure (1.6) a été conçu et cela dans le but d'assurer le traitement en continu, le rayonnement solaire le jour et les lampes U.V. artificielle la nuit. Ce photo-réacteur s'inscrit dans un cadre d'un projet de coopération Algéro-Tunisien [22].



Figure.1.6. Photoréacteur Hybride pour le traitement des eaux

En 2009, zayani et al. [24]. ont réalisé des expériences photocatalytiques dans des conditions similaires, L'étude a montré les performances des pilotes solaires photocatalytiques équipés

d'un réacteur à lit mince à couche fixe pour l'enlèvement de l'azo-colorant choisi comme composé modèle. Les résultats montrent qu'il y a une quantité optimale de TiO_2 (10 g/m^2), de débit ($3 \text{ m}^3/\text{h}$) ainsi qu'une valeur initiale de COT (30 mg/L) pour laquelle le processus est le plus efficace. Il convient également de noter que la décoloration simple de la solution de teinture pourrait être suffisamment pertinente pour le recyclage des eaux usées traitées, mais la conversion du carbone organique total (COT) en carbone inorganique est importante pour une application pratique étendue.

En 2012, L.Bouna [25] a étudié la fonctionnalisation par TiO_2 d'une argile marocaine et l'évaluation de son activité photocatalytique pour l'élimination d'un colorant anionique l'orange G (OG), utilisé dans l'industrie textile. L'échantillon calciné à 600°C , dans lequel le TiO_2 est sous forme d'anatase, manifeste une activité photocatalytique remarquable vis-à-vis de l'élimination de l'OG en milieu aqueux.

En 2018, Lucian Alexandru Cobstantin et al. [26] ont étudié l'élimination de Triclosan TCS qui est un agent antimicrobien utilisé pour les produits de soins personnels qui ne peuvent pas être éliminés par des procédés classiques. Les résultats trouvés montrent que l'appareil de photocatalyse hétérogène dans des conditions de travail adéquate, représente une solution de rechange respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées avec contenu TCS, assurant la conversion des polluants cibles et sous-produits à des composés non toxiques tel que les acides carboxyliques et HCl.

1.2.3. Couplage adsorption/photocatalyse

Après presque 40 années de recherche et d'étude sur la photocatalyse, son application pratique est encore limitée, principalement en raison de sa cinétique lente et des défis associés à la conception du réacteur. Une solution possible à ces problèmes pourrait être le couplage de la photocatalyse avec une seconde technologie comme l'adsorption.

Le procédé d'adsorption et la dégradation photocatalytique permettent l'enlèvement des polluants organiques dans l'eau. Ces procédés sont apparus comme des technologies écoénergétiques rentables et ont fait l'objet d'une attention considérable pour traiter les eaux usées. De nombreuses études ont été publiées dans ce sens :

En 2005, H.K.Shon et al. [27] ont étudié les effets du couplage de l'adsorption avec la photocatalyse dans le traitement des polluants organiques persistants dans les eaux usées. La photocatalyse seule a montré une réaction inverse initiale lorsque le TiO_2 a été utilisé

dans la catalyse. Ils ont étudié l'effet du prétraitement de l'adsorption avec du charbon actif en poudre (PAC) sur la photocatalyse. Les résultats ont montré que lorsque PAC et TiO_2 ont été ajoutés simultanément, la réaction inverse a été éliminée. De plus, l'enlèvement organique a également été amélioré par des ajouts simultanés de PAC et de TiO_2 .

En 2015, Maria Visa [28] propose un processus en une seule étape combinant la photocatalyse et l'adsorption. Un nouveau composite à base d'oxyde de tungstène et de cendres volantes a été synthétisé pour être utilisé comme substrat dans le traitement avancé des eaux usées avec une charge complexe résultant de l'industrie de textile. La capacité d'adsorption et les propriétés photocatalytiques du matériau testées sur des polluants contenant deux colorants. Les résultats indiquent une meilleure efficacité d'élimination en utilisant le nouveau matériau composite dans l'adsorption combinée et la photocatalyse par rapport aux processus séparés.

En 2016, Alberto Sandoval et al. [29] ont étudié l'abattement du colorant commercial bleu de méthylène (MB) des solutions aqueuses sous irradiation UV en présence de nanotubes de titane avec différents teneurs en sodium. Les tests de décoloration ont montré que la capacité d'adsorption des nanotubes de titane était liée à leur teneur en sodium, les nanotubes titane ayant la teneur en sodium la plus élevée, présentaient la plus haute capacité d'adsorption pour MB.

En 2014, S.Chaabane [30] a étudié l'élimination d'acide benzoïque qui est un micropolluant récalcitrant par couplage adsorption/photocatalyse sur un film CA/ TiO_2 . Cette étude a permis de tirer un certain nombre de renseignements ; une forte diminution de concentration de l'acide benzoïque en présence de la lumière et la vitesse de dégradation du polluant est plus au moins stable malgré l'augmentation de la concentration de polluant en solution.

CHAPITRE 2
INSTALLATION EXPÉRIMENTALE ET
METHODES DE MESURE

CHAPITRE 2

INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MESURE

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel, le montage et les protocoles expérimentaux utilisés pour tester l'efficacité des procédés utilisés pour l'élimination de colorant bleu turquoise plus connu sous le nom de «TUBATIN». C'est un colorant synthétique de nature azoïque très utilisé dans l'industrie textile et particulièrement dans la fabrication de vêtements. La photocatalyse est mise en œuvre comme un procédé unique en utilisant l'énergie solaire, une source d'énergie direct et indirect, ou bien en couplé avec le procédé d'adsorption.

On étudiera en particulier les paramètres expérimentaux influençant la cinétique de dégradation du polluant parmi lesquels on citera : la concentration du polluant; le pH de la solution, le débit d'alimentation, la masse de catalyseur utilisé et l'intensité du rayonnement solaire. Cette étude est faite dans un réacteur discontinu en batch.

Dans une deuxième étape, des essais en continu sont réalisés sur un pilote expérimental se trouvant au niveau de l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) de Bou-Ismaïl sous les conditions opératoires prédéfinies dans la partie de l'étude paramétrique avec un réacteur en batch.

2.1. Procédure expérimentale pour les tests de photocatalyse en batch

Les manipulations en batch sont menées suivant les étapes ci-dessous :

- Préparer les solutions de tubatin avec les concentrations désirées : Des quantités de tubatin en poudre sont pesées et diluées avec l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration désirée. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique.
- Ajuster le pH à la valeur voulue en utilisant des solutions de HCl ou NaOH 0,1N dans le cas des essais sur l'effet du pH. Pour cela, un multi-paramètre type Consort C3010 équipé d'une électrode combinée de marque WTW (pH électrode 41 STORE IN 3Moles/L) est utilisé.
- Introduire une masse donnée de catalyseur ou bien de charbon actif dans la solution,
- Allumer la lampe U.V et exposer la solution aux radiations UV,
- Prélever des échantillons d'un volume de 3 ml à des intervalles de temps réguliers,

- Centrifuger l'échantillon ($v = 3900$ tr/min) prélevé pour la séparation de phase entre solide et liquide (solution avec catalyseur ou bien avec charbon actif)
- Analyser le filtrat par spectrophotomètre UV/visible.

La figure 2.1 permet d'apprécier la dégradation temporelle du colorant au cours de la photodégradation.



Figure.2.1. Décoloration temporelle du colorant au cours de la photodégradation.

2.2. Pilote expérimental

Le pilote expérimental de photocatalyse est composé d'un photoréacteur ayant une forme de parallélépipède rectangulaire inclinée 27° fabriqué en plexiglass, d'une longueur de 500 mm, une largeur de 400 mm et une hauteur égale à 100 mm. Le photocatalyseur ZnO est fixé par imprégnation sur du gravier et installé sur la surface de réacteur exposé directement au rayonnement solaire.

Pour l'étude du couplage adsorption/photocatalyse, le catalyseur utilisé est ZnO supporté sur charbon actif. Ce catalyseur est disposé en fine couche sur une plaque en aluminium de même dimension que la surface interne de ce réacteur.

Le volume d'eau à traiter à une concentration donnée de colorant se trouve dans un réservoir en verre de 2 litres. La solution progresse de celle-ci vers le réacteur via une pompe péristaltique dont le débit de recirculation est modulable. Le réacteur est alimenté par un système photovoltaïque avec stockage d'énergie.

Des prises d'échantillons d'un volume de 3 mL sont prélevées à des intervalles de temps réguliers pour analyse par spectrophotométrie UV-Visible.



Figure.2.2.Schéma de l'installation expérimentale utilisée.

2.3. Matériaux utilisés :

2.3.1 Charbon actif

Le charbon actif utilisé est un charbon actif commercial qui a été utilisé par une équipe de chercheur [31], dont les caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 2.1

Tableau 2.1. Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif utilisé.

Caractéristiques physico-chimiques	Charbon actif
Etat physique	Poudre noire
Taille de particule (mm)	0,42-0,84
Surface spécifique (B.E.T) (m^2/g)	1050
Cendre (%)	15
Eau (%)	3

2.3.2. Oxydes de métaux :

Deux types d'oxydes métalliques sont utilisés comme photocatalyseurs :

- L'oxyde de zinc (ZnO) (produit Sigma Aldrich Chemical Company, SZBF2430V)
- Le dioxyde de titane (TiO₂) (produit Biochemchemopharma B 13463-67-7-0612-011)

Les caractéristiques de ces deux catalyseurs sont données par le tableau 2.2 qui suit :

Tableau 2.2. Caractéristiques physico-chimiques des deux catalyseurs utilisés.

Caractéristiques physico-chimiques	Oxyde de zinc	Dioxyde de titane
Formule chimique	ZnO	TiO ₂
Masse molaire (g/mol)	81,40	79.89
Etat physique	Poudre blanche	Poudre blanche
Masse volumique (g/cm ³)	5,61	3,8
Surface spécifique (m ² /g)	9	50

2.3.3. Préparation d'un photocatalyseur supporté sur charbon actif :

La méthode de préparation d'un photocatalyseur supporté sur charbon actif est réalisée selon la méthode d'imprégnation.

Nous avons fait dissoudre X% de ZnO dans l'eau distillée, on agit puis nous avons ajouté Y% de CA et on agite avec T°=100°C jusqu'à l'évaporation totale de l'eau. Lorsque l'évaporation a été effectuée le mélange est mis dans une étuve pour le séchage à T°=90°C pendant 24h et après nous avons mis le mélange dans le four pour la calcination à T°=250°C pendant 3h. Le protocole général que nous avons fait est décrit sur la figure 2.3.

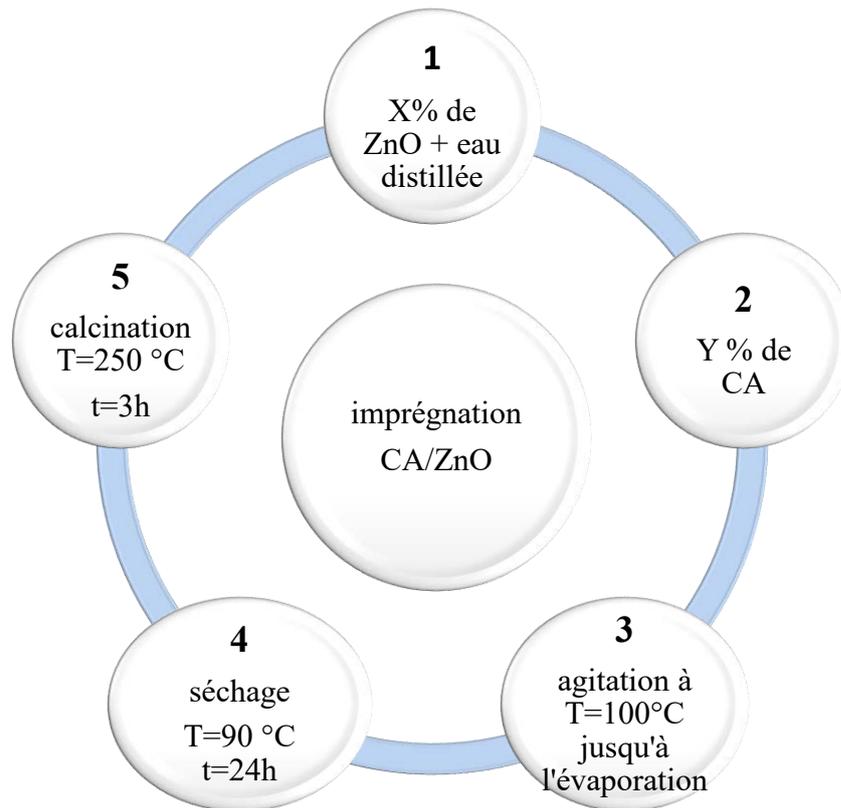


Figure 2.3. Méthode de préparation du catalyseur ZnO/Charbon actif.

2.3.3. Fixation de ZnO sur gravier

10 g de catalyseur ZnO sont mélangés avec 45 ml d'éthanol et agités pendant 2h. Cette solution est ensuite pulvérisée sur la surface du gravier. L'ensemble est ensuite calciné à une température de 500 °C pendant 3h. Le gravier est déposé, après refroidissement, sur la surface active de photoréacteur.

2.3.4. Fixation de ZnO/ charbon actif sur la plaque :

Sur une plaque en aluminium nous avons disposé en couche fine une quantité, du catalyseur ZnO supporté sur charbon actif. Cette couche est fixée à l'aide de silicone pré-étalé sur la plaque d'aluminium.

2.4. Méthodes d'analyse

2.4.1. Mesure de l'intensité du rayonnement

Le flux solaire est mesuré à des intervalles de temps de 5 minutes, entre 9 heures et 15 heures, en utilisant un *pyranomètre* couplé à un logiciel (KIPP & ZONZN, CMP11) monté sur une inclinaison de 36°.

Dans le cas des essais effectués en batch, des lampes UV de 24 W (marque Philips) ont été utilisées

2.4.2. Mesure de la concentration en polluant

Pendant un test de photodégradation, des échantillons d'eau polluée par le colorant sont prélevés à des intervalles de temps réguliers. Ces échantillons sont analysés par spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de marque Shimadzu UV1800 couplé à un logiciel d'acquisition des résultats UV PROB (figure 2.4).

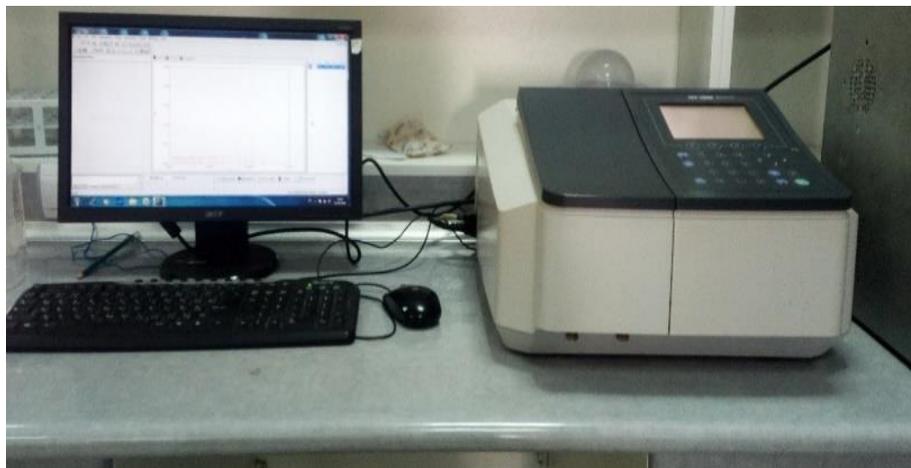


Figure.2.4. Spectrophotomètre UV-Visible

L'évolution de la concentration du polluant en fonction du temps, est donnée par la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde de 617 nm correspondant à l'absorbance maximale du colorant (figure 2.5).

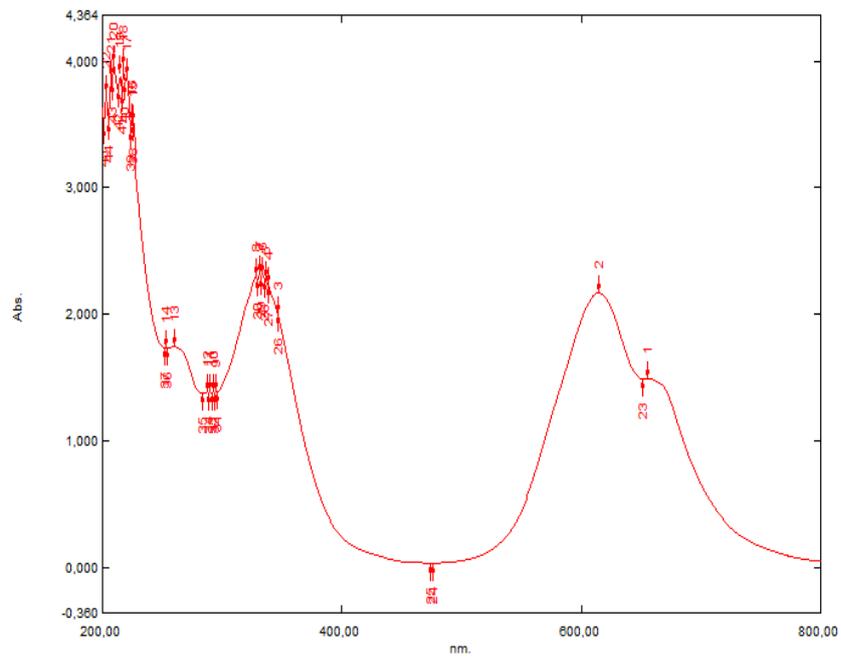


Figure 2.5. Spectre d'adsorption de la lumière du colorant.

Une courbe d'étalonnage est établie en traçant les valeurs d'absorbances en fonction de la concentration du colorant en milieu aqueux allant de 2,5 à 50 mg/L. Cette courbe d'étalonnage est présentée dans l'annexe N°01.

CHAPITRE 3
RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous communiquons les résultats obtenus lors de notre étude portée sur l'élimination d'un colorant de textile en utilisant différents procédés de traitement à savoir : L'adsorption, la photocatalyse et l'action combinée de ces deux procédés en présence de l'oxyde de zinc ZnO et de charbon actif. L'influence de nombreux facteurs tels que, la concentration initiale de polluant, le pH de la solution et la quantité de catalyseur sont vérifiés en utilisant la méthode des plans d'expérience. En outre, nous avons essayé d'interpréter les résultats obtenus mais aussi de dresser des explications à ces derniers, tout en les comparants à ceux rapportés par la littérature.

3.1. Tests préliminaires

L'étude préliminaire consiste à étudier et comparer les photocatalyseurs utilisés dans cette étude, en second lieu, l'étude d'efficacité des différents procédés pour l'élimination de polluant à savoir : l'adsorption et la photocatalyse. Et enfin l'étude de l'influence du type d'irradiation donnant le meilleur taux de dégradation.

3.1.1. Choix du catalyseur

Afin de choisir le catalyseur à utiliser pour la dégradation de tubatin, nous avons testé l'efficacité de deux catalyseurs, à savoir: l'oxyde de zinc ZnO et le dioxyde de titane TiO₂. Les principales caractéristiques physicochimiques de ces catalyseurs sont présentées dans le 2ème chapitre. L'efficacité des deux catalyseurs pour la dégradation de tubatin est vérifiée en utilisant les conditions opératoires suivantes :

- Polluant = 50 mg/L,
- Catalyseurs = 1g (ZnO et TiO₂),
- pH naturel de la solution ,
- Vitesse= 400 tr/min,
- 2 Lampes U.V. de 24 W.

La figure 3.1 donne l'évolution temporelle de la dégradation du colorant par photocatalyse sur ZnO et TiO₂.

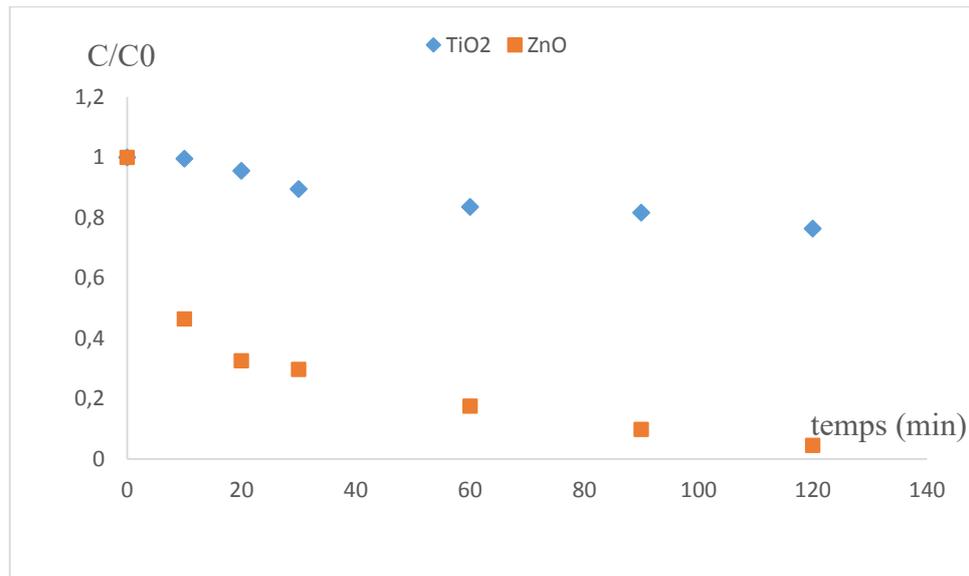


Figure 3.1. Comparaison de la dégradation de tubatin en utilisant le TiO₂ et ZnO (C_{Polluant}= 50 mg/L, C_{catalyseur}= 1g, V= 400 tr/min, pH naturel de solution).

En vue d'une meilleure compréhension du phénomène de dégradation photocatalytique de tubatin, la connaissance de l'ordre de la réaction de dégradation est indispensable. Pour cela, on s'est inspiré des résultats trouvés dans la littérature expliquant que la cinétique du phénomène de photodégradation de nombreux polluants organiques obéit à une réaction pseudo 1^{er} ordre dont la vitesse est décrite par l'équation suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (3.1)$$

Avec :

r : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L)

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

C : Concentration du colorant (mg/L)

t : temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation entre C₀ et C, Avec C₀: concentration en solution du colorant quand t=0, engendre une autre équation qui donne la linéarisation :

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_{app} t \quad (3.2)$$

La figure 3.2 donne les courbes obtenues de cette linéarisation. Le tableau 3.1 donne les valeurs des paramètres cinétiques de ces courbes.

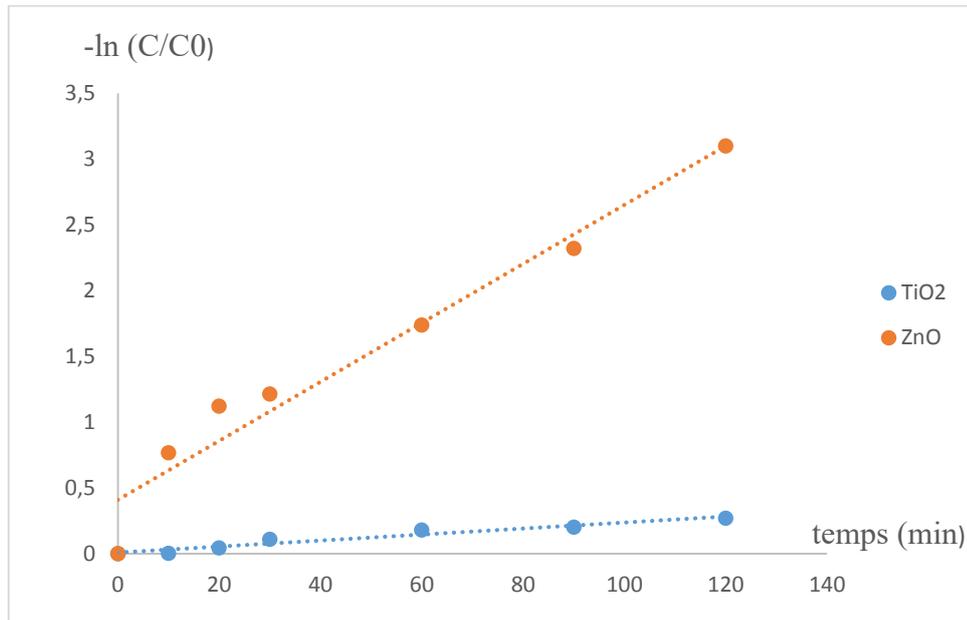


Figure 3.2. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour TiO_2 et ZnO

Tableau 3.1. Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, temps de demi-réaction pour TiO_2 et ZnO

Catalyseur	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	$r_0(\text{mg/L. min})$	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
TiO₂	0,002	0,1	346	0,95
ZnO	0,022	1,1	32	0,95

Les résultats illustrés sur la figure 3.2 et le tableau 3.1 montrent que l'oxyde de zinc est plus efficace pour la dégradation de ce type de polluant. La constante de vitesse obtenue en utilisant le ZnO est supérieure à celle obtenue en présence de TiO_2 (0,022 et 0,002 min^{-1} respectivement). De même, un taux de dégradation de plus de 98% est enregistré en présence de ZnO contre 23% en utilisant le TiO_2 .

3.1.2. Efficacité des différents procédés pour l'élimination de tubatin

Les procédés utilisés pour l'élimination de Tubatin sont la photocatalyse et l'adsorption. Une étude comparative a été réalisée pour comparer l'efficacité de ces deux

procédés pour le traitement d'une eau polluée par le tubatin en maintenant les conditions opératoires suivantes :

- Quantité de catalyseur ZnO utilisée : 1g/L ;
- Concentration initiale de tubatin : 50mg/L;
- pH naturel de la solution;
- Volume réactionnel: 250 mL.
- 2 Lampes U.V. de 24 W.

Les courbes de la figure 3.3 représentent la variation de la concentration réduite de tubatin en fonction du temps pour les deux procédés étudiés. Nous remarquons que le procédé d'adsorption, nous avons obtenu un rendement de 40%. Par contre, la photocatalyse a permis d'éliminer une quantité importante en tubatin avec un taux d'élimination dépassant les 99% au bout de 120 minutes irradiation UV.

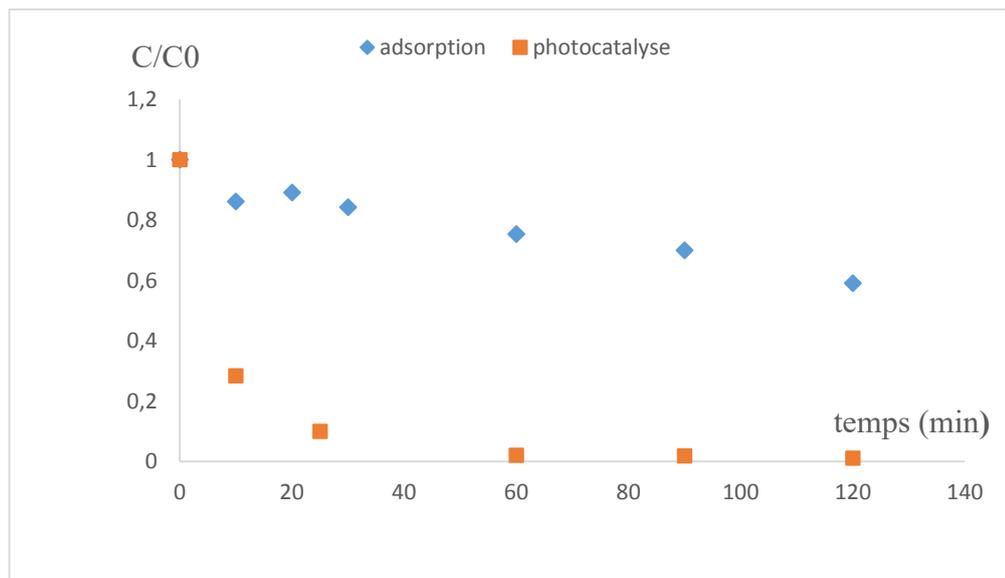


Figure.3.3. Evolution temporelle de la concentration réduite de tubatin pour différents procédés ($C_{\text{polluant}} = 50\text{mg/L}$, $C_{\text{catalyseur}} = 1\text{g/L}$, pH libre).

Tableau 3.2. Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, temps de demi-réaction pour les différents procédés.

Procédés	$k_{\text{app}}(\text{min}^{-1})$	$r_0(\text{mg/L. min})$	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
Adsorption	0,004	0,2	173	0,98
photocatalyse	0,01	0,5	69	0,99

D'après ces résultats, le procédé photocatalytique sur ZnO semble être très performant pour l'élimination des composés organiques. Vu le rendement important de cette technique, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation de tubatin par photocatalyse sur ZnO afin d'optimiser les conditions opératoires favorisant cette réaction.

La courbe de la figure 3.4 représente la variation de la concentration réduite de tubatin en fonction du temps pour le procédé photolyse.

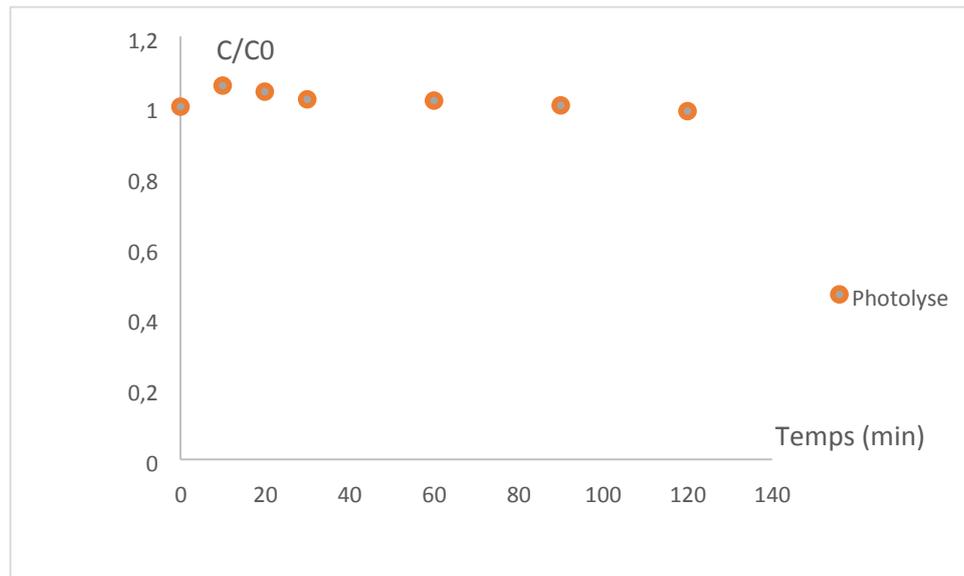


Figure 3.4. Variation de la concentration réduite de tubatin en fonction du temps pour le procédé photolyse ($C_{\text{polluant}} = 50\text{mg/L}$, pH naturel de la solution).

Nous avons utilisé la photolyse pour démontrer que le colorant ne se dégrade pas avec la lumière seule.

3.1.3. Influence du type d'irradiation

La photocatalyse a fait l'objet de beaucoup de travaux de recherche dans le traitement des eaux, l'objectif de cette étude est de déterminer le type d'irradiation donnant le meilleur taux de dégradation.

Le protocole consiste à reprendre les mêmes expériences de la photocatalyse sous Lampes U.V. en substituant l'irradiation artificielle par une irradiation solaire. Les courbes illustrées sur la figure 3.5 représentent l'évolution de la concentration réduite en tubatin pour différents types d'irradiation. Le tableau 3.3 donne les valeurs des paramètres cinétiques calculés pour ces deux types de dégradation.

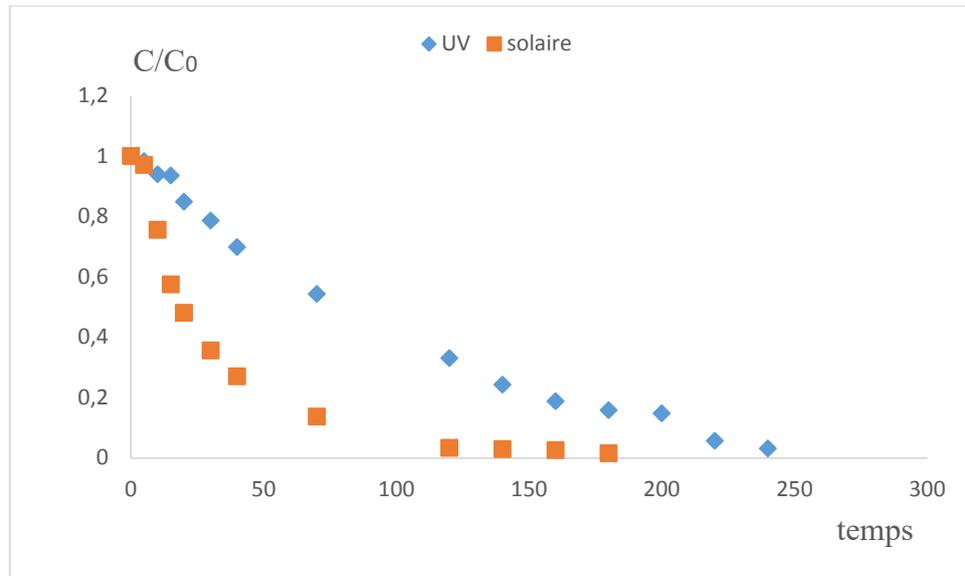


Figure 3.5. Evolution temporelle de la concentration réduite de Tubatin pour différents types d'irradiation. ($C_{\text{tubatin}}=50$ mg/L, $V=250$ L, pH naturel, $C_{\text{ZnO}}=1$ g/L).

Tableau.3.3 Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction et temps de demi-réaction pour différents types d'irradiations.

Type d'irradiation	$k_{\text{app}}(\text{min}^{-1})$	r_0 (mg/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	X %	Intensité Lumineuse
Solaire	0,023	1,15	30	0,97	99	807 W/m ²
U.V.	0,01	0,5	69	0,99	97	24 W

Les courbes représentées sur la figure 3.5 et les résultats de tableau 3.3 montrent que le type d'irradiation influe sur la dégradation de tubatin. Une élimination de 97% de ce polluant est obtenue par photocatalyse sous irradiation U.V. après 250 min d'irradiation, alors qu'une dégradation totale est enregistrée après 150 min d'irradiation en utilisant le rayonnement solaire. D'autre part, la constante apparente de vitesse obtenue par photocatalyse solaire est 2 fois plus grande que celle obtenue en utilisant des lampes U.V.

3.2. Etude d'optimisation de l'adsorption sur charbon actif par plan d'expérience

La méthodologie classique utilisée pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur une variable d'intérêt consiste à modifier la valeur d'un paramètre tout en maintenant les autres fixes. L'exploitation des résultats et l'étude expérimentale peuvent être fortement simplifiées en utilisant la méthodologie de plan d'expérience. Cette technique permet de créer un modèle statistiquement significatif d'un phénomène qui intègre les interactions entre les variables tout en optimisant le nombre d'essais, à cet effet nous avons utilisé le plan d'expérience pour modéliser la photodégradation de tubatin

Pour modéliser la photodégradation de tubatin en fonction des paramètres opératoires, tels que la concentration initiale de polluant, la concentration de catalyseur utilisé, le pH initiale de solution et la vitesse d'agitation, nous avons choisi d'utiliser la méthodologie de la recherche expérimentale par l'utilisation du logiciel MODDE 6.0.

Dans le cadre de notre étude nous avons choisi d'étudier quatre facteurs les plus influençant sur le phénomène d'adsorption à savoir la concentration initiale de tubatin, le pH de solution, la quantité du charbon actif, et la vitesse d'agitation. La réponse choisie est le rendement d'abattement de tubatin. Le plan d'expérience que nous avons choisi pour notre étude est le Box Behnken.

- **Plan Box-Behnken**

Un plan de Box-Behnken est un plan dont les variables ne prennent que 3 niveaux (-1, 0, +1). Ces plans d'expériences sont composés d'une matrice factorielle à 2 niveaux (2^d points). Ces plans sont une alternative aux plans composites parce qu'ils requièrent seulement 3 niveaux pour chaque facteur (Box et Behnken, 1960) et permettent aussi de modéliser une surface de réponse de deuxième degré [32].

3.2.1. Domaine expérimental étudié

Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau 3.4.

- X₁** : quantité du charbon actif (g) ;
- X₂**: Concentration du polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);
- X₃**: Valeur du pH ;
- X₄** : vitesse d'agitation (tr/min).

Tableau 3.4. Gammes et niveaux expérimentaux des variables indépendantes d'essais pour l'adsorption.

Domain d'étude			
Variable indépendante	-1	0	+1
X₁	0,1	0,55	1
X₂	5	27,5	50
X₃	5	8	11
X₄	200	400	600

3.2.2. Matrice et résultats du plan d'expérience

Les résultats des expériences du plan Box- Behnken sont représentés sous forme d'une matrice d'expériences dans un tableau montrant les combinaisons statistiques des variables étudiées, la quantité de CA (g/L), la concentration en polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), le pH et la vitesse d'agitation avec les réponses choisies. Les 27 expériences employées pour la modélisation de surface de réponse et les rendements observés et prévus sont également représentés dans le tableau 3.5. Les résultats des expériences représentés dans le tableau 3.5 ci-dessous montrent les combinaisons statistiques des variables étudiées avec les valeurs de rendements (%) observés et prédictives sur une durée de temps de 270 minutes.

Tableau 3.5. Matrice du plan expérimental pour le procédé d'adsorption.

N° EXP	X_1 (m CA)	X_2 (C pollutant)	X_3 (pH)	X_4 Vitesse d'agitation	Rendement (%)	
					Observé	Prédit
1	0,1	5	8	400	77,46	66,96
2	1	5	8	400	25,85	22,52
3	0,1	50	8	400	17,84	19,73
4	1	50	8	400	82,26	91,33
5	0,55	27,5	5	200	10,50	22,26
6	0,55	27,5	11	200	98,09	101,61
7	0,55	27,5	5	600	95,97	91,02
8	0,55	27,5	11	600	18,07	4,87
9	0,1	27,5	8	200	79,29	72,07
10	1	27,5	8	200	93,25	84,10
11	0,1	27,5	8	600	52,49	56,53
12	1	27,5	8	600	69,55	71,66
13	0,55	5	5	400	17,02	13,98
14	0,55	50	5	400	66,83	57,40
15	0,55	5	11	400	38,89	43,21
16	0,55	50	11	400	23,44	21,37
17	0,1	27,5	5	400	35,55	40,98
18	1	27,5	5	400	45,85	46,04
19	0,1	27,5	11	400	22,73	29,05
20	1	27,5	11	400	50,08	51,17
21	0,55	5	8	200	47,06	50,60
22	0,55	50	8	200	92,40	89,94
23	0,55	5	8	600	56,18	65,16
24	0,55	50	8	600	44,42	47,40
25	0,55	27,5	8	400	33,09	29,60
26	0,55	27,5	8	400	26,80	29,60
27	0,55	27,5	8	400	28,93	29,60

L'équation polynomiale décrivant l'adsorption de tubatin est exprimée par l'équation 3.3 suivante:

$$Y = 29,604 + 6,790 X_1 + 5,395 X_2 - 1,702 X_3 - 6,993 X_4 + 14,178 X_1^2 + 6,36 X_2^2 - 1,969 X_3^2 + 27,312 X_4^2 + 29,009 X_1 X_2 + 4,264 X_1 X_3 + 0,775 X_1 X_4 - 16,315 X_2 X_3 - 14,275 X_2 X_4 - 41,372 X_3 X_4$$

3.2.3. Analyse statistique d'ANOVA

L'analyse de variance (ANOVA) est une technique statistique qui subdivise la variation totale dans un ensemble de données en composants associés à des sources spécifiques de variation dans le but de tester des hypothèses sur les paramètres du modèle [33-34]. Les résultats d'analyse de la variance (ANOVA) sont résumés dans le tableau 3.6 afin de tester la solidité du modèle et pour examiner l'importance et l'adéquation du modèle.

Les effets des paramètres du modèle et de leurs interactions sont déterminés grâce au niveau de confiance de (R) qui est utilisé pour déterminer la signification statistique de toutes les analyses. Les résultats sont évalués avec diverses statistiques descriptives telles que la valeur de p (la probabilité), F-valeur et le degré de liberté,

$$\text{Carré moyen} = \frac{\text{Somme des carrés}}{\text{Degrés de liberté}}$$

Le coefficient de détermination (R^2) de chaque coefficient dans l'équation polynomiale de second ordre est déterminé par test F et des valeurs de probabilité de Fisher > F qui implique que lorsque le rapport de Fisher augmente, cela signifie que la probabilité diminue ce qui induit à la signification du modèle les valeurs de probabilité inférieure à 0,001 ($p < 0,001$) indique que le modèle est très significatif et pourrait être utilisée pour prédire la fonction de réponse exacte. Le tableau 3.6 indique les résultats du modèle de surface de réponse quadratique sous forme d'analyse de variance (ANOVA)

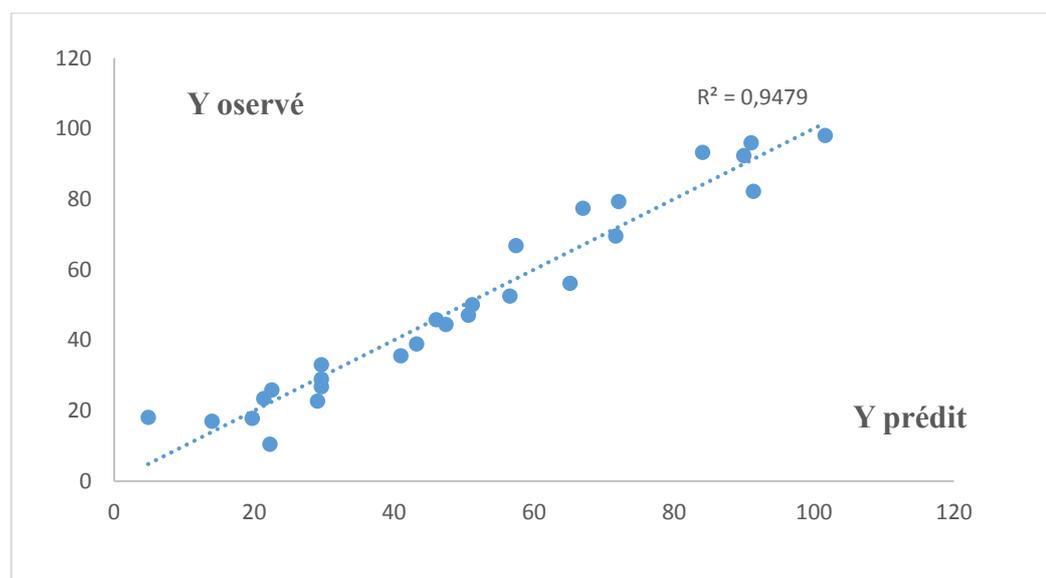
Tableau 3.6. ANOVA pour la réponse de surface du modèle quadratique.

Source de variance	DF	SS	MS	F	P
Régression	14	18815,6	1343,97	15,86017	0,000
Résidus	12	1033,71	81,1428		
Total	27	87337,4	3234,72		
Défaut d'ajustement	10	1013,27	101,327	9,91061	0,095
Erreur pure	2	20,4481	10,224		
R ²	0,948				

D'après le tableau 3.6, le modèle ne présente pas un manque d'ajustement puisque la probabilité de la signification du risque $p=0,095$ est supérieur à 0,05. Donc on dit que le modèle est bien ajusté.

Le coefficient de détermination $R^2=94,8\%$ est suffisant. Cette valeur donne une bonne compatibilité entre les valeurs expérimentales et prévues (prédits) du modèle adapté.

La variation des valeurs observées en fonction des valeurs prédites est représentée sur la figure 3.5.

**Figure. 3.6.** Variation des valeurs observées en fonction des valeurs prédites.

Le graphe illustré dans la figure 3.6 confirme que la courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prévues a parfaitement l'allure d'une droite.

3.2.4. Analyse graphique des effets et des interactions

Le diagramme des coefficients est obtenu directement à partir des résultats de l'analyse mathématique des résultats d'essais. Les estimations des coefficients des monômes du premier degré traduisent les effets moyens des facteurs. Les estimations des coefficients des monômes du second degré présents dans le modèle sont représentatives de la nature des interactions. L'axe horizontal précise les différents termes du modèle polynomial en distinguant les monômes de degré 1 et les monômes de degré 2, respectivement représentatifs des effets moyens et de la nature des interactions. L'axe vertical indique la valeur des estimations des coefficients. On distingue alors immédiatement les effets moyens et les interactions importants. Les effets des différents facteurs ainsi que leurs interactions sont représentés dans la Figure 3.7.

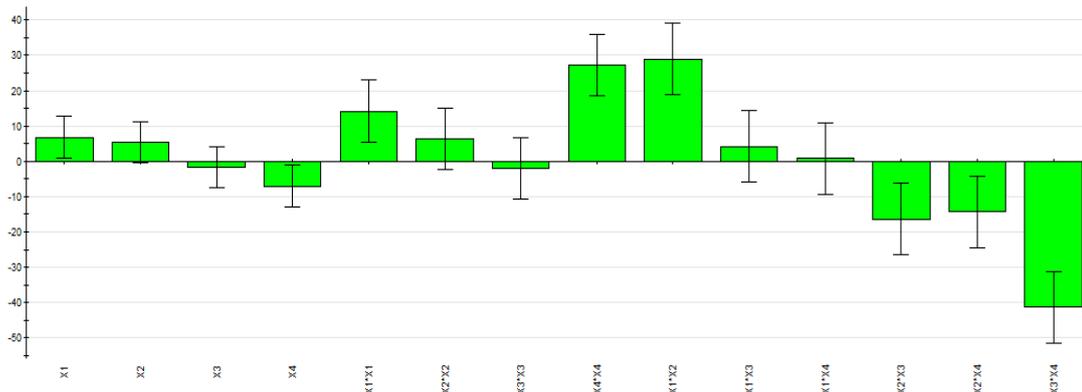


Figure 3.7. Analyse graphique des effets.

D'après les résultats illustrés sur la figure 3.7 Les paramètres X_1 et X_2 (X_1 concentration de CA, X_2 concentration du polluant influencent positivement le rendement d'adsorption, alors que X_4 (vitesse d'agitation) freine le rendement d'élimination du polluant. D'autre part nous avons constaté que le pH de la réaction (X_3) n'a aucune influence sur le phénomène d'adsorption.

Concernant les interactions entre les paramètres, nous avons remarqué que malgré le pH seul n'a pas d'influence significative sur le rendement d'adsorption, l'interaction entre le pH

de la réaction et la vitesse d'agitation est considérable en comparant avec X_2X_3 et X_2X_4 qui présentent des coefficients moins importants, ces trois interactions influencent négativement la vitesse d'adsorption du colorant. Les interactions X_1X_4 et X_1X_3 sont non significatives.

3.2.5. Analyse de Pareto

Pour connaître la contribution de chaque effet et les interactions entre les différents paramètres sur la réponse, nous présentons l'analyse de Pareto qui donne, en pourcentage, les effets de chaque facteur sur la réponse et fournit une information plus significative pour l'interprétation des résultats. Pareto se calcule comme suit :

$$P_i = \left(\frac{A_i^2}{\sum A_i^2} \right) \times 100 \quad (i \neq 0) \quad (3.4)$$

L'analyse graphique de Pareto concernant l'influence des différents effets sur le rendement de la photodégradation de tubatin est représentée sur la Figure 3.8.

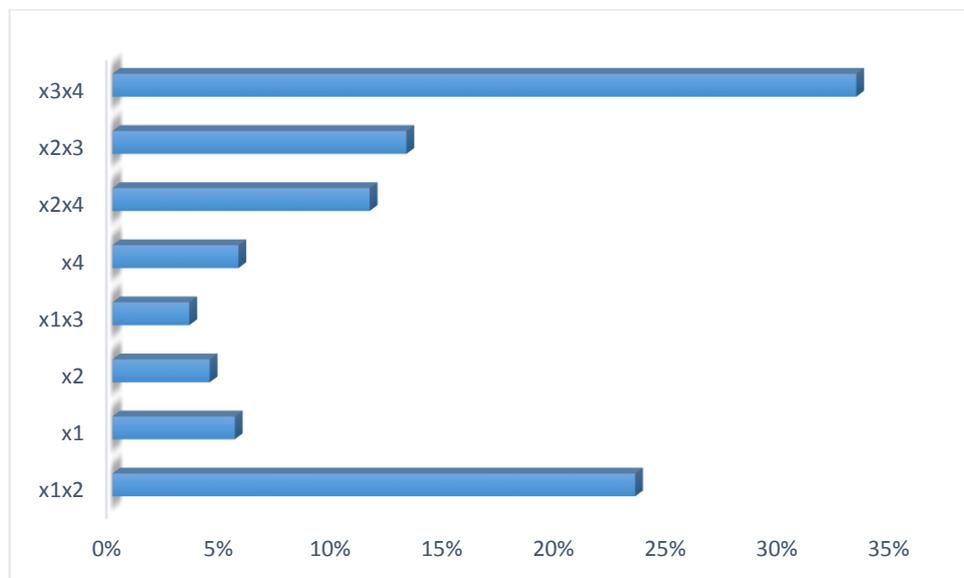


Figure 3.8. Analyse graphique de Pareto.

D'après l'analyse graphique de Pareto, nous constatons que :

- ✓ la concentration initiale du polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) à une influence de 5% sur le rendement de la réaction de disparition du polluant ;
- ✓ la quantité du CA(g) à une influence de plus de 6% ;
- ✓ le pourcentage d'influence du pH est négligeable;
- ✓ l'influence de la vitesse d'agitation (tr/min) est plus de 5% ;

- ✓ l'interaction entre la concentration du polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et la quantité de CA représente 25% ;
- ✓ l'interaction entre la quantité de CA et le pH à une influence d'environ 4% ;
- ✓ l'interaction entre la concentration du polluant et la vitesse d'agitation influence 10% le rendement d'adsorption;
- ✓ l'interaction entre le pH et la vitesse représente de 34%.

3.2.6. Analyse des courbes d'ISO réponse

Les surfaces de réponses présentent les variations des réponses en fonction de seulement 2 facteurs à la fois, les autres facteurs étant positionnés sur une valeur fixe. Ces graphes d'ISO-réponse représentent une méthode simple d'optimisation des conditions de réaction et d'identification des interactions entre les variables. Le logiciel MODDE 6.0 produit des surfaces de réponse en trois dimensions (3D) et en deux dimensions (2D) des parcelles de contour (contour plots). Chaque courbe représente, dans notre cas, une infinité de combinaisons à été obtenu en faisant varier deux facteurs et en fixant le troisième et le quatrième. Les résultats des interactions entre les quatre variables indépendantes et la variable dépendante sont représentés sur les figures 3.9, 3.10 et 3.11.

❖ Interaction entre la concentration du polluant et le pH

La représentation graphique du modèle préétabli, dans l'espace des variables permet d'obtenir des courbes isoréponses de ces deux variables. Ces dernières nous permettent la visualisation de la réponse en fonction du pH et C_{polluant} . Leur analyse met en évidence l'influence de ces facteurs sur la réponse et permet aussi de déterminer une région optimale où le rendement de l'adsorption est l'étude de l'interaction entre la concentration du polluant et le pH est étudiée en fixant la quantité de charbon actif et la vitesse d'agitation de la solution dans les valeurs minimale, centrale et la valeur maximale. La figure 3.9 présente les courbes de réponse du rendement d'adsorption en fonction de la concentration du polluant optimale.

Les résultats de la figure 3.9 montrent que l'augmentation de la concentration du polluant et la diminution du pH de la solution favorisent la disparition du tubatin dans le cas des vitesses d'agitation élevées (400 et 600 tr/min), alors que dans le cas d'une vitesse de 200 tr/min, l'élimination est favorisée à pH acide. La photocatalyse au voisinage du centre de domaine ($C_{\text{CA}} = 0,55 \text{ g/L}$) conduit à obtenir un rendement qui ne dépasse pas les 50%. Pour s'assurer que l'adsorption complète du colorant est atteinte, il est préférable de travailler

à pH naturel de la solution ou basique et à des vitesses d'agitation faibles en tenant en considération le coût de traitement.

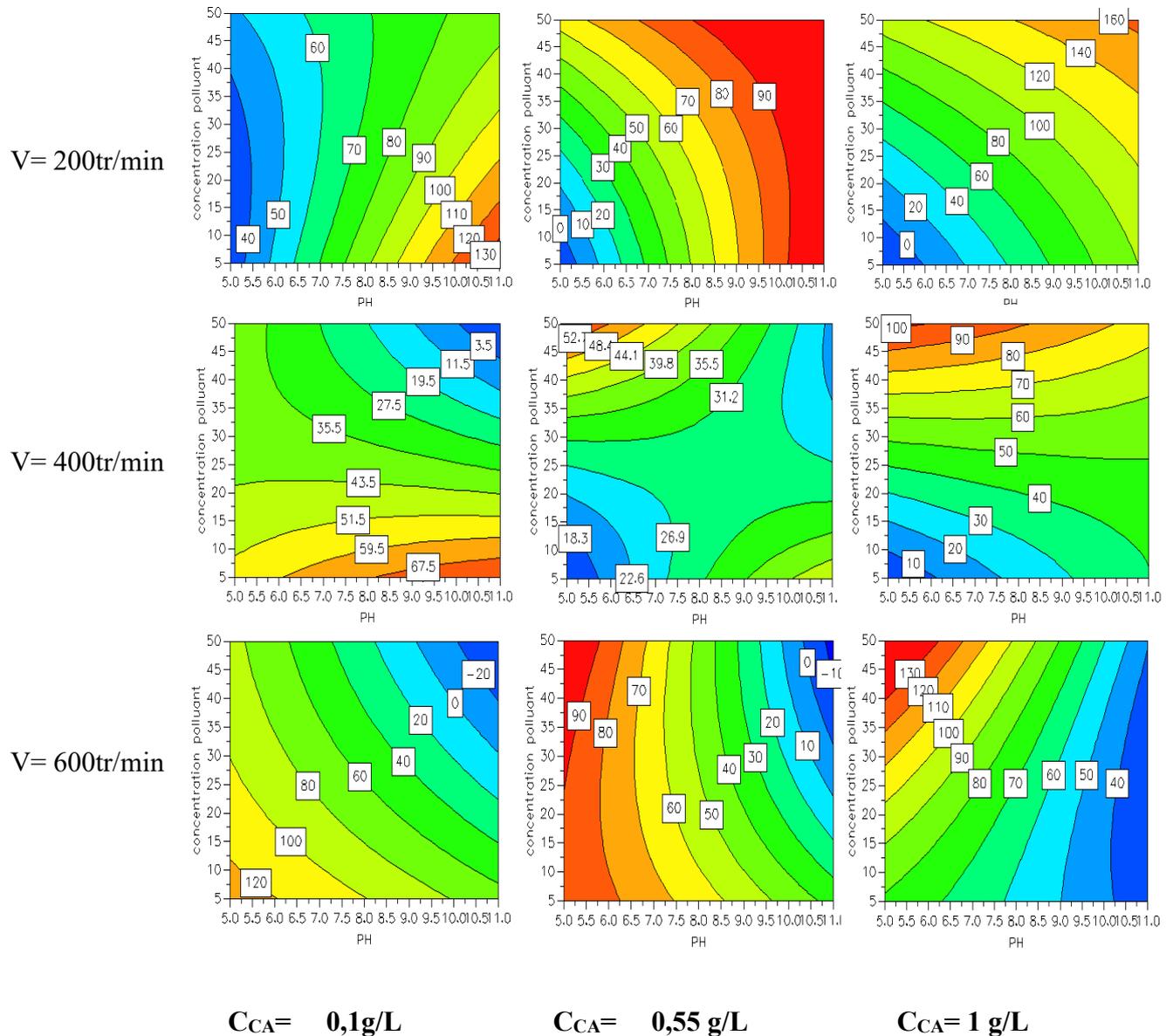


Figure 3.9. Courbes de réponse du rendement d'adsorption en fonction de la concentration polluant et du pH. $m_{CA} = 0,1, 0,55$ et $1 g$.

❖ **Interaction entre la concentration du polluant et la quantité de CA**

La figure 3.10. montre l'effet d'interaction entre la concentration de tubatin et la quantité du charbon actif utilisée sur le taux d'adsorption en utilisant un pH fixé à 5- 8 et 11 et des vitesses d'agitation de 200-400 et 600 tr/min. Les surfaces de réponse présentées sur cette figure montrent que l'adsorption dépend simultanément de la vitesse d'agitation et le pH de la solution. Pour des vitesses 400 à 600 tr/min ; nous avons constaté que l'augmentation de

pH inhibe la vitesse d'adsorption alors qu'une vitesse de 200 tr/min augmente cette vitesse. Dans ce dernier cas, il est préférable de travailler avec un pH entre 8 et 11 en utilisant une concentration moyenne de charbon actif afin de réduire le cout de l'eau traitée. L'avantage dans ce cas est la possibilité d'éliminer des quantités importantes de polluant avec une quantité de charbon actif moyenne.

Les rendements d'élimination de tubatin varient de 10 à 100% dans la borne inferieure de La vitesse d'agitation, 10 à 67 % dans le centre (400 tr/min) et de 0 à 100% dans la borne supérieure de la vitesse d'agitation. Ces résultats montrent que la quantité du CA et la vitesse d'agitation sont les facteurs les plus importants pour l'élimination de ce polluant. D'autre part, l'interaction entre la quantité d'adsorbant utilisée et la concentration du polluant à un effet non négligeable puisque le rendement augmente dans le sens d'augmentation des variables X1 et X2.

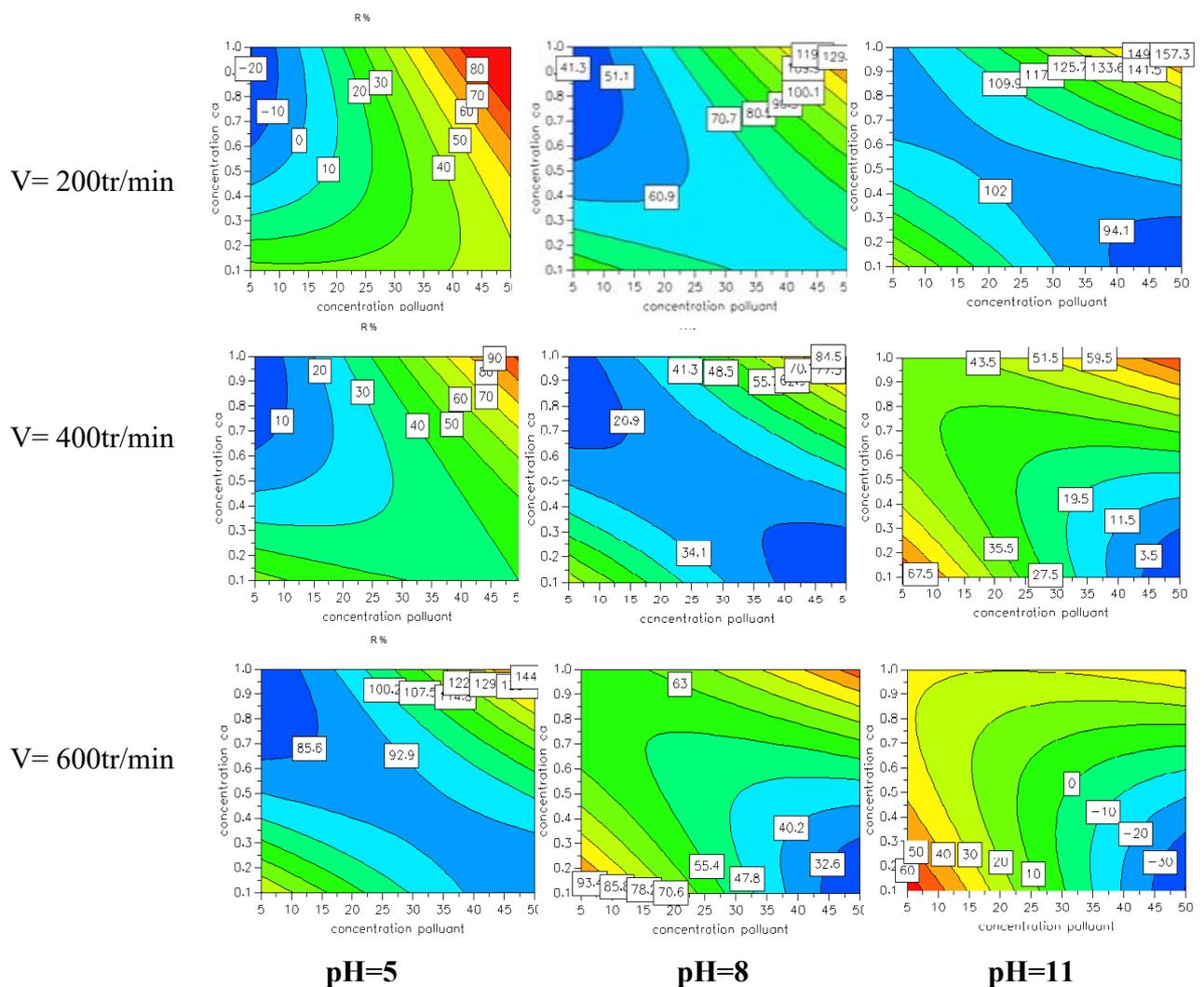


Figure 3.10. Courbes de réponse du rendement d'adsorption en fonction de la concentration du CA et la concentration du polluant. pH=5, 8 et 11

❖ **Interaction entre la concentration du CA et le pH**

Les surfaces de réponses présentées sur la figure 3.11 montrent la variation du rendement d'adsorption de tubatin (%) pour la paire de variables (C_{CA} , pH) lorsque la deuxième et la quatrième variable sont fixes ($C_{polluant}$, vitesse d'agitation). En faisant varier la concentration du catalyseur entre 0,1 et 1g/L, le rendement de dégradation est maximal (100 %) pour toute les concentrations de polluant dans le domaine d'étude, en utilisant les vitesses d'agitation des bornes inférieure et supérieure (200 et 600 tr/min), alors qu'il varie entre 40 et 100% dans le cas de la vitesse du centre (400tr/min). Ces résultats montrent que la concentration du charbon est le facteur le plus important pour l'adsorption de tubatin. L'interaction entre la quantité du charbon utilisée et le pH de la solution à un effet non négligeable puisque le rendement augmente dans le sens d'augmentation de la quantité de charbon et de pH au même temps.

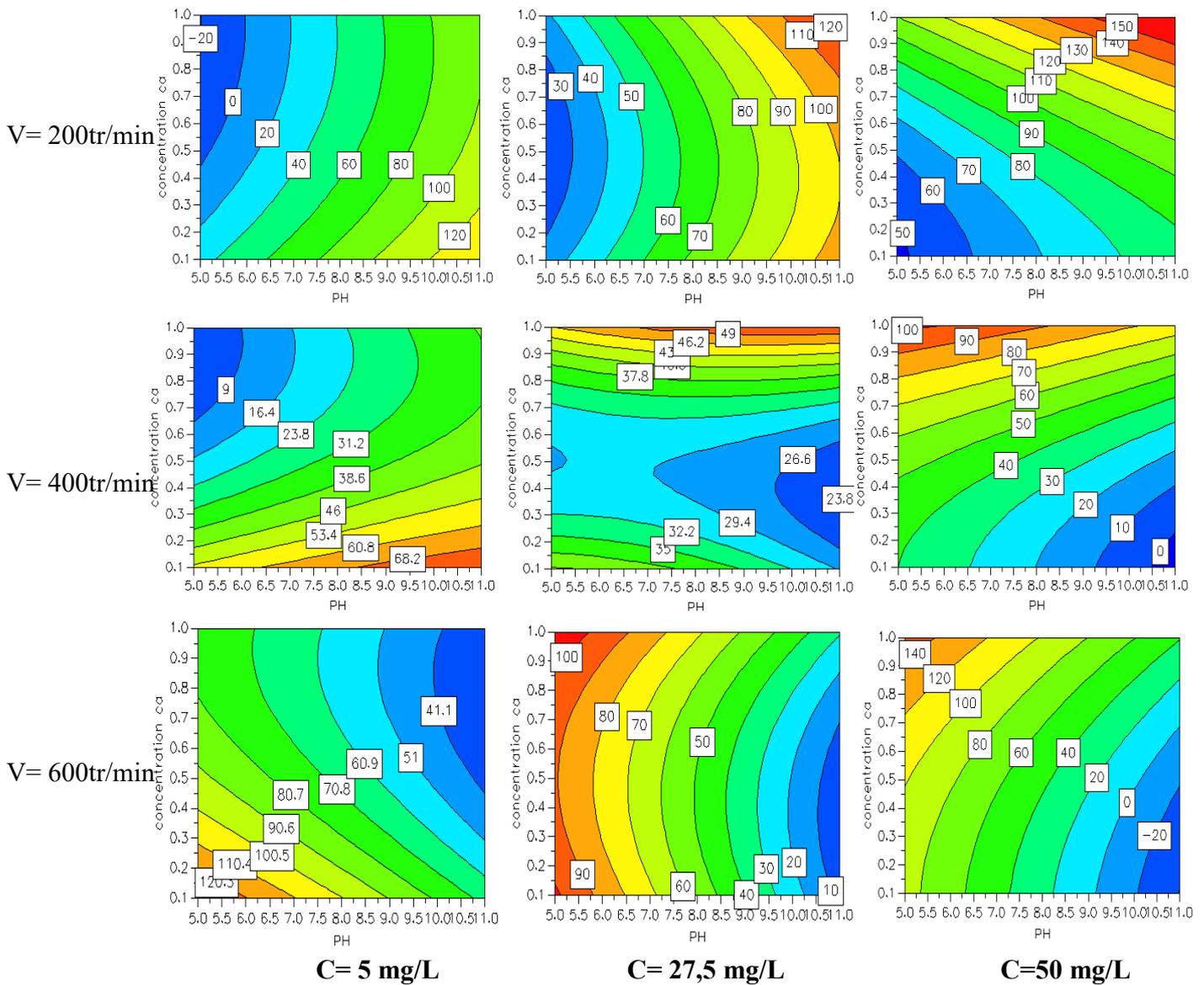


Figure 3.11. Courbes de réponse du rendement d'adsorption en fonction de la concentration du CA et du pH. $C_{\text{Polluant}} = 5 \text{ mg/L}$, $27,5 \text{ mg/L}$ et 50 mg/L

3.2.7. Prédiction de la condition optimale

L'objectif de cette étude est de déterminer la valeur optimale de chaque variable à partir du modèle obtenu par le plan d'expérience et pour confirmer l'adéquation du modèle de prévision du rendement d'adsorption de tubatin, nous avons réalisé une nouvelle expérience en utilisant les niveaux optimaux. Le résultat montre qu'il existe un bon accord entre les résultats prédictifs et expérimentaux aux niveaux optimaux, ce qui donne une

validité élevée du modèle. Les conditions optimales pour avoir un taux d'élimination du polluant le plus important possible sont présentées dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7. Conditions optimales pour avoir un taux d'adsorption du polluant plus important.

Paramètre	C _{CCA} (g·L ⁻¹) (X ₁)	C _{polluant} (mg·L ⁻¹) (X ₂)	pH (X ₃)	vitesse (tr/min) (X ₄)	Rendement %	
					experimental	prédit
Optimum	0,77	27,5	5	600	95,28%	96,03%

3.3. Etude d'optimisation de la photocatalyse de tubatin par plan d'expérience

Dans cette étude, l'effet de quatre facteurs sur le procédé de la photocatalyse a été étudié à savoir : la concentration en catalyseur (g·L⁻¹), la concentration en polluant (g·L⁻¹), le pH et la vitesse d'agitation ont été sélectionnés comme facteurs variables, et la réponse choisie est le rendement de l'abattement de tubatin.

3.3.1. Domaine expérimental étudié

Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau 3.6.

X₁ : Concentration du catalyseur (g·L⁻¹) ;

X₂: Concentration du polluant (mg·L⁻¹);

X₃: Valeur du pH ;

X₄ : Vitesse d'agitation (tr/min).

Tableau 3.8. Gammes et niveaux expérimentaux des variables indépendantes pour la photocatalyse

Domain d'étude			
Variable indépendante	-1	0	+1
X₁	0,1	0,5	0,9
X₂	5	27,5	50
X₃	5	8	11
X₄	200	400	600

3.3.2. Résultats du plan d'expérience

Les résultats des expériences du plan de Box- Behnken sont représentés par une matrice d'expériences dans un tableau montrant les combinaisons statistiques des variables étudiés (la concentration du catalyseur ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), la concentration en polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), le pH et la vitesse d'agitation) avec la réponse choisi. Les 27 expériences employées pour la modélisation de surface des réponses et les résultats du rendement observés et prévus sont également représentés dans le tableau (3.9).

3.3.3. Matrice d'expériences

Les résultats des expériences représentés dans le tableau (3.9) montrent les combinaisons statistiques des variables étudiés avec les rendements (%) observés sur une durée de 120 minutes et le modèle expérimental à quatre niveaux avec les résultats expérimentaux et les valeurs prédictives.

Tableau 3.9. Matrice du plan expérimental de photocatalyse.

<i>N° EXP</i>	<i>X₁ (C_{catalyseur})</i>	<i>X₂ (C_{polluant})</i>	<i>X₃ (pH)</i>	<i>X₄ (vitesse d'agitation)</i>	<i>Rendement (%)</i>	
					Observé	Prédit
1	0,1	5	8	400	71,83	71,33
2	0,9	5	8	400	60,74	59,65
3	0,1	50	8	400	80	84,73
4	0,9	50	8	400	94,86	99,93
5	0,5	27,5	5	200	92,29	93,67
6	0,5	27,5	11	200	94	94,39
7	0,5	27,5	5	600	92,47	94,86
8	0,5	27,5	11	600	92	93,32
9	0,1	27,5	8	200	91,97	89,82
10	0,9	27,5	8	200	93,10	92,07
11	0,1	27,5	8	600	91,96	90,37
12	0,9	27,5	8	600	92,15	91,64
13	0,5	5	5	400	72,34	70,70
14	0,5	50	5	400	94,02	93,70
15	0,5	5	11	400	68,12	66,46
16	0,5	50	11	400	97,19	97,13
17	0,1	27,5	5	400	94,63	94,51
18	0,9	27,5	5	400	94,44	93,44
19	0,1	27,5	11	400	90,64	91,28
20	0,9	27,5	11	400	95,91	95,86
21	0,5	5	8	200	63,16	66,65
22	0,5	50	8	200	92,63	91,70
23	0,5	5	8	600	62,99	64,91
24	0,5	50	8	600	95,93	93,55
25	0,5	27,5	8	400	94,27	92,02
26	0,5	27,5	8	400	94,27	92,02
27	0,5	27,5	8	400	93,80	92,02

L'équation polynomiale décrivant la dégradation de tubatin est exprimée par l'équation 3.4 suivante :

$$Y=92,018+ 0,596 X_1 +9,116 X_2-0,136 X_3+ 0,020 X_4-0,306 X_1^2-5,741 X_2^2+ 1,116 X_3^2-0,174X_4^2 + 3,101X_1X_2+0,652 X_1X_3-0,112 X_1X_4+0,884 X_2X_3+0,415 X_2X_4-0,260 X_3X_4$$

3.3.4. Analyse statistique d'ANOVA

Dans le tableau 3.10, les résultats de l'analyse de la variance (Anova) sont résumés pour tester la solidité du modèle et pour examiner l'importance et l'adéquation du modèle.

Tableau 3.10. ANOVA pour la réponse de surface du modèle quadratique pour la photocatalyse.

Source de variance	DF	SS	MS	F	P
Régression	14	3504,93	250,352	27,2203	0,000
Résidus	12	110,367	9,19727		
Total	27	208457	7720,64		
Défaut d'ajustement	10	110,219	11,0219	148,42	0,007
Erreur pure	2	0,148523	0,0742614		
R ²	0,969				
R ² adj	0,934				

Ces résultats indiquent un très bon accord entre les valeurs expérimentales et celles prédites car le coefficient de corrélation qui évalue quantitativement la corrélation entre les données expérimentales et les réponses prédites est $R^2= 0,969$.

Cette valeur de R^2 signifie que le modèle est bon, indiquant une haute fiabilité du modèle dans la prévision du rendement de la dégradation de tubatin ce qui implique que 96,9% des résultats prédit sont fiable et que le modèle explique bien les résultats.

R^2 ajustés(R^2_{adj}) est également une mesure de qualité d'un ajustement, il corrige la valeur de R^2 pour la dimension de l'échantillon et le nombre de termes dans le modèle à l'aide des degrés de liberté sur ses calculs. Ici, la valeur de R^2 ajusté(0,934) ce qui signifie que le modèle est bon.

La variation des valeurs observées en fonction des valeurs prédites est représentée sur la figure 3.12.

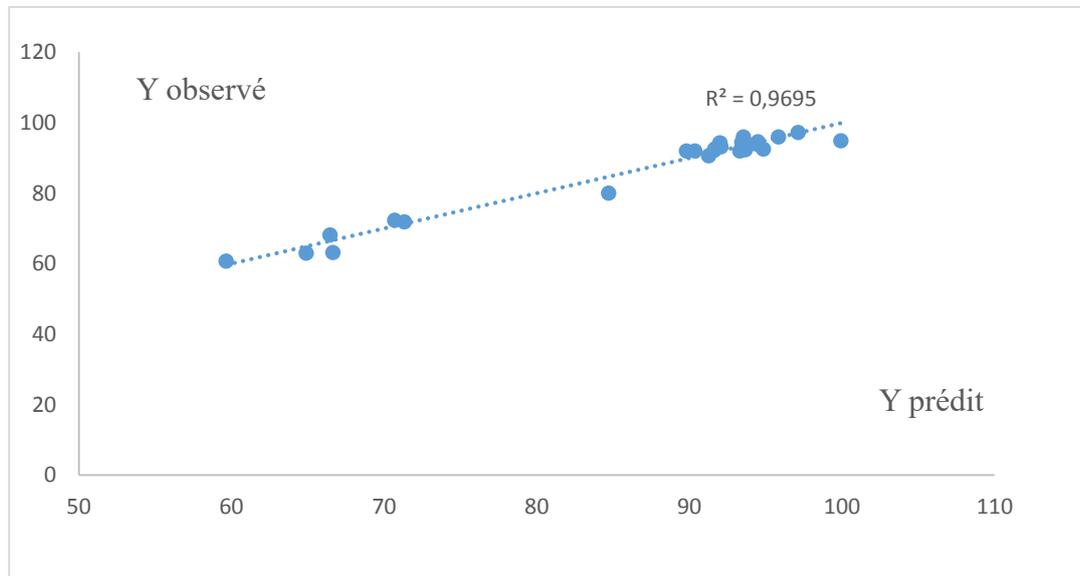


Figure. 3.12. Variation des valeurs observées en fonction des valeurs prédites.

La figure 3.12. montre que les points sont proches à la 1^{ère} bissectrice, donc nous constatons que les réponses observées correspondent aux réponses prédites. On peut dire que le modèle est adéquat ce qui implique que le modèle représente vraiment nos points expérimentaux. Donc les résultats sont statistiquement bons.

3.3.5. Analyse graphique des effets et des interactions

Les effets des différents facteurs ainsi que leurs interactions sont représentés sur la figure

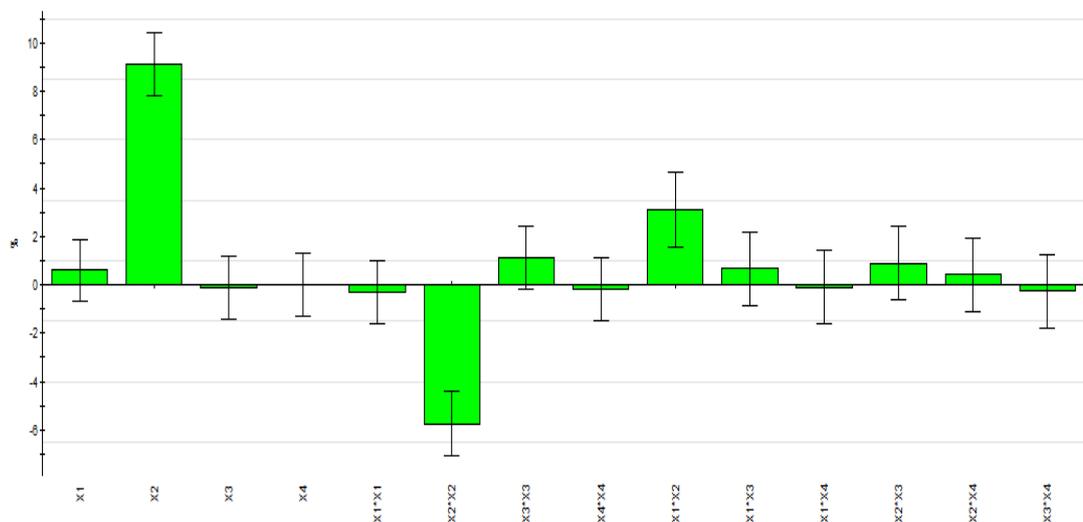


Figure 3.13. Analyse graphique des effets pour la photocatalyse.

D'après l'analyse graphique des effets, nous remarquons que :

- ✓ la concentration du catalyseur présente un effet positif considérable sur le rendement de la dégradation ;
- ✓ la concentration du polluant a un effet plus important dans le sens positif, ce facteur influence automatiquement le rendement de la dégradation du tubatin ;
- ✓ l'effet de pH et la vitesse d'agitation est négligeable ;
- ✓ l'effet du second ordre de concentration de tubatin a un effet important mais négatif ;
- ✓ l'effet du second ordre de pH a un effet assez important ; l'effet d'interaction entre la concentration du catalyseur et la concentration de polluant présente un effet considérable sur le rendement de la dégradation, et il reste toujours supérieur par rapport aux autres interactions.

3.3.6. Analyse de Pareto

L'analyse graphique de Pareto concernant l'influence des différents effets sur le rendement de la photodégradation de tubatin est représentée sur la Figure 3.14.

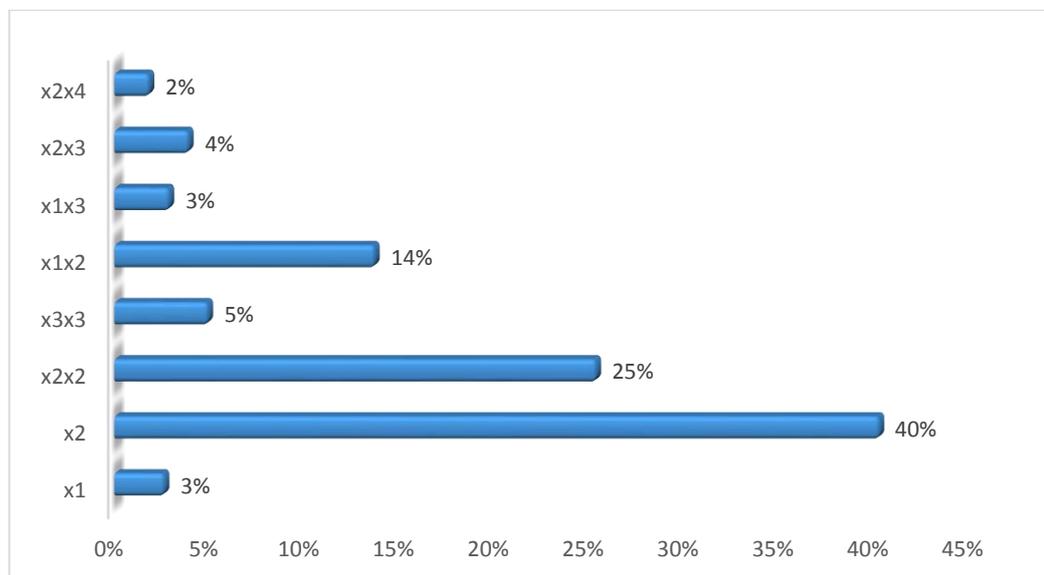


Figure.3.14. Analyse graphique de Pareto pour la photocatalyse.

- D'après l'analyse graphique de Pareto, nous constatons que :
 - ✓ la concentration du catalyseur ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) à une influence de plus de 3% ;
 - ✓ la concentration initiale du polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) à une influence de 40% sur le rendement de la réaction de disparition du polluant ;
 - ✓ l'effet du second ordre de la valeur de concentration du polluant est de 25%.
 - ✓ l'effet du second ordre de la valeur du pH est de 5%.
 - ✓ l'interaction entre la concentration du polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et la concentration du catalyseur est de 14% ;
 - ✓ l'interaction entre la concentration du catalyseur et le pH présente plus de 3% ;
 - ✓ l'interaction entre la concentration du polluant et le pH à une influence d'environ 3% ;
 - ✓ l'interaction entre la concentration du polluant et la vitesse d'agitation est de 2%.

3.3.7. Analyse des courbes d'ISO réponse

❖ Interaction entre la concentration du polluant et le pH de la solution

La représentation graphique de ce modèle à 4 facteurs et la réponse à 4 dimensions est impossible, nous avons donc choisi de tracer la surface de réponse prédite en fonction de la concentration en polluant (X_2) et le pH de la solution (X_3) tout en maintenant la vitesse d'agitation (X_4) et la masse de catalyseur utilisées (X_1) à des niveaux fixes.

La figure 3.15 montre que les interactions entre la concentration en polluant et le pH de la solution en utilisant des quantités du catalyseur allant de 0,1 à 0,9 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sont considérables. D'après ces courbes là nous constatons que les meilleurs rendements de dégradation sont enregistrés généralement à des pH basiques. En effet, lorsqu'on augmente le pH de la solution entre 5 et 8, nous remarquons qu'il y a une augmentation du rendement de la réaction de dégradation.

A chaque fois qu'en faisant varier la concentration du polluant entre 5 et 50 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et en augmentant la concentration de ZnO, on aura un taux de dégradation important surtout lorsqu'on utilise des concentrations plus au moins élevées.

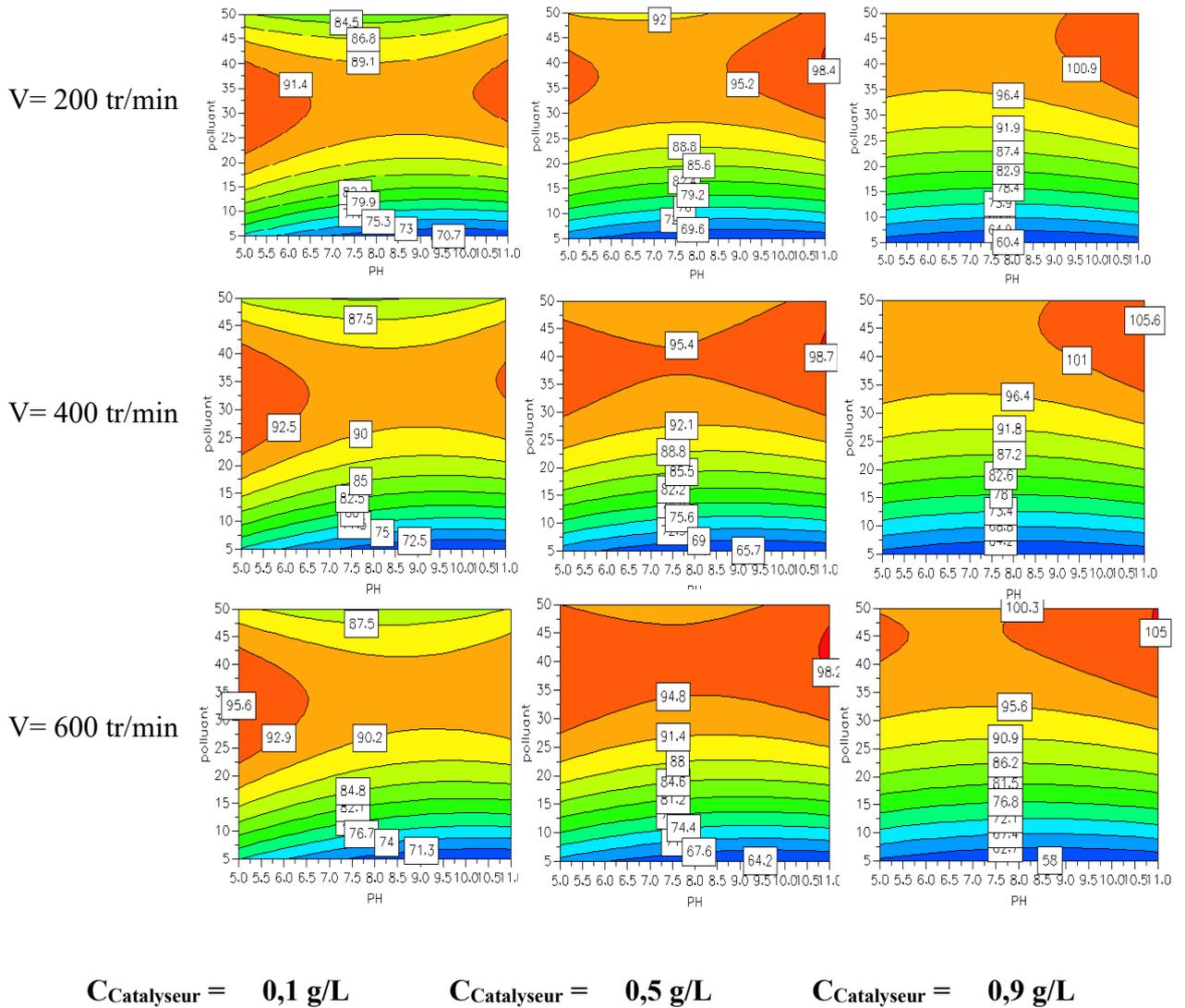


Figure 3.15. Courbes de réponse du rendement de la photodégradation en fonction de la concentration en polluant et du pH. $C_{\text{catalyseur}} = 0,1, 0,5 \text{ et } 0,9 \text{ g/L}$.

❖ **Interaction entre la concentration du catalyseur et la concentration du polluant à pH fixe**

La figure 3.16. Présente l'effet d'interaction entre la concentration du tubatin et la concentration de ZnO sur le rendement de dégradation en utilisant un pH fixé à 5-8 et 11. Les courbes ci-dessous montrent que la variation de troisième paramètre X_3 (pH) est non significative sur le taux de photodégradation, mais lorsque on utilise le ZnO comme catalyseur, il est favorable d'utiliser des milieux basiques afin d'éviter la formation des ions.

D'autre part, l'interaction entre la concentration de catalyseur utilisé et la concentration du polluant a un effet important parce que dans notre cas le rendement augmente dans le sens de l'augmentation de X2 et la diminution de X1, d'où il est déconseillé d'utiliser de grandes concentrations de catalyseur.

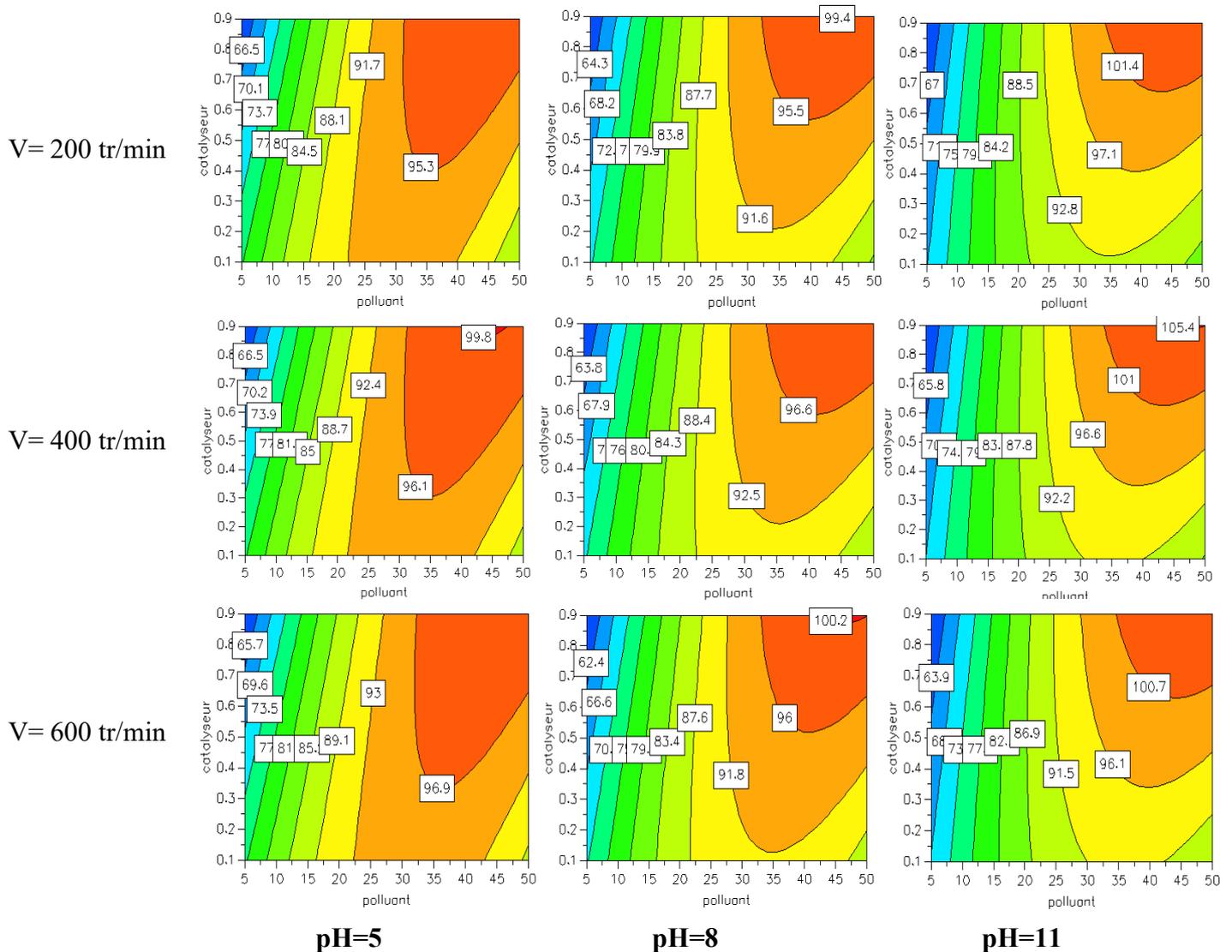


Figure 3.16. Courbes de réponse du rendement de la photodégradation en fonction de la concentration du catalyseur et la concentration du polluant. $\text{pH}=5$; 8 et 11.

❖ **L'interaction entre la concentration de catalyseur et le pH à concentration du polluant fixe**

La figure 3.17 Présente la variation du rendement de la photodégradation de tubatin pour la paire des variables ($C_{\text{catalyseur}}$, pH) lorsque le troisième et quatrième est fixe (V , C_{polluant}). Les résultats montrent qu'à des concentrations en polluant élevées et en augmentant le pH jusqu'à 11 le rendement augmente. Le rendement diminue lorsqu'on diminue la concentration du polluant. La diminution de concentration de catalyseur entraine une augmentation du rendement.

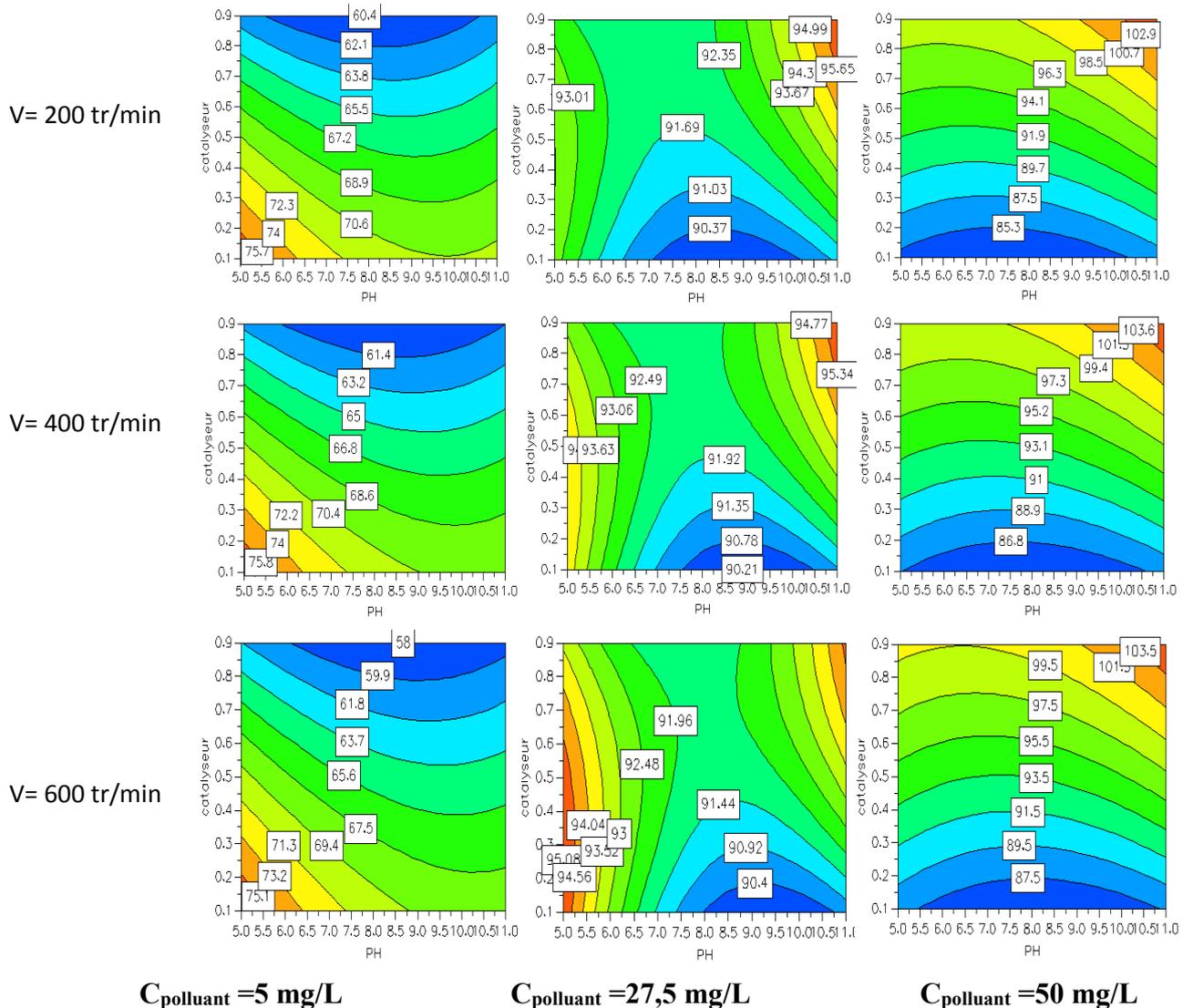


Figure 3.17. Courbes de réponse du rendement de la photodégradation en fonction de la concentration du catalyseur et du pH. $C_{\text{Polluant}}=5, 27,5$ et 50 mg/L.

3.3.8. Prédiction de la condition optimale

Les conditions optimales pour avoir un taux de dégradation du polluant le plus important possible sont présentées dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11. Conditions optimales pour avoir un meilleur taux de dégradation du polluant.

Paramètre	C _{catalyseur} (X ₁)	C _{polluant} (X ₂)	pH (X ₃)	vitesse (X ₄)	Rendement (%)	
					Prédit	Expérimental
Optimum	0,1	27,5	8	200	90%	94,64%

3.4. Combinaison adsorption/photocatalyse

Dans cette partie nous avons utilisé une combinaison entre le charbon actif et le semi-conducteur (ZnO) en batch, suivant différents rapports massiques dans le but d'augmenter le taux de dégradation et la vitesse de la cinétique de la réaction et de diminuer de ce fait, le temps d'abattement du polluant. Pour cela nous considérons deux paramètres opératoires à savoir : le rapport massique (CA/ZnO), la concentration initiale de polluant.

3.4.1. Effet de rapport massique de (CA/ZnO)

Afin de déterminer l'influence de la composition en masse entre le charbon actif et l'oxyde de zinc (CA/ZnO) sur l'efficacité de ce procédé, des essais ont été effectués pour différentes compositions CA/ZnO (99,5/0,5 ; 99/1 ; 98/2 ; 97/3%) en utilisant une quantité de ce rapport massique égale à 1,25 g.L⁻¹ pour chaque expérience, une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ en polluant et un pH libre.

Les résultats obtenus en présence de matériaux préparés à différents rapports massiques sont illustrés sur la figure 3.18 et le tableau 3.12. Les courbes montrent que la composition optimale est celle obtenue pour le rapport massique de (98/2%).

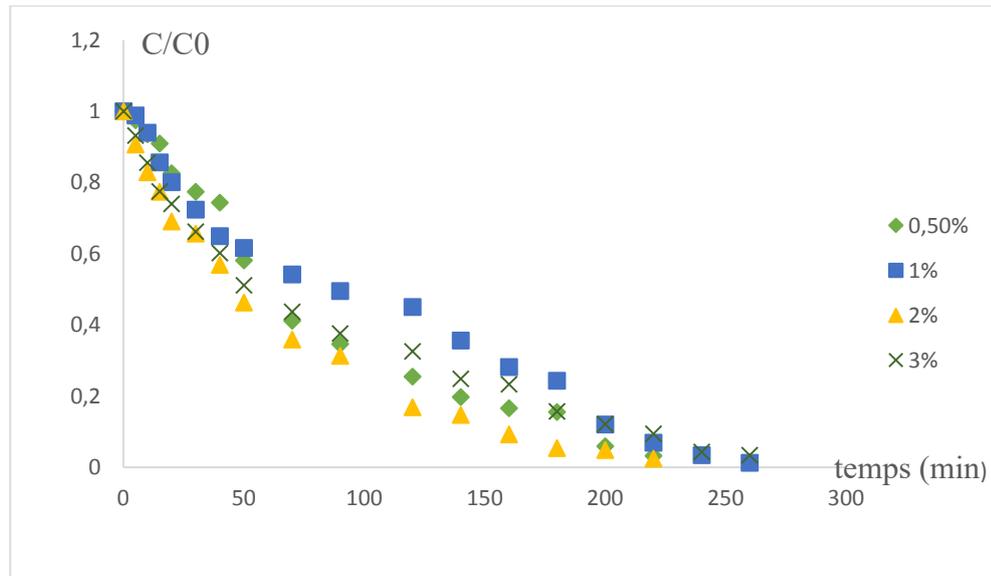


Figure 3.18. Evolution temporelle de la concentration réduite du tubatin pour différents rapports massique (CA/ZnO) ($C_{\text{tubatin}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{(CA/ZnO)}} = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, pH libre)

Les vitesses de photodégradation obtenues par couplage des deux procédés sont d'une part, plus importantes que celles trouvées en utilisant le procédé d'adsorption seul. D'autre part ces valeurs augmentent dans le sens de diminution de la quantité de ZnO dans le rapport massique. Ce phénomène est expliqué par un recouvrement des pores du charbon actif par les particules de catalyseur ce qui défavorise l'adsorption du polluant.

Tableau 3.12. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de dégradation des polluants pour des différents rapports massiques (CA/ZnO).

CA/ZnO (%)	C_0 (mg.L ⁻¹)	X %	K_{app} (min ⁻¹)	r_0 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
99,5/0,5	50	97	0,014	0,094	50	0,96
99/1		98	0,013	0,087	53	0,87
98/2		99	0,016	0,11	43	0,99
97/3		97	0,011	0,073	63	0,96

3.4.2. Effet de la concentration initiale du polluant

Pour évaluer l'influence de la concentration initiale du tubatin sur le procédé (adsorption/photocatalyse) en utilisant le mélange (CA/ZnO), des essais ont été effectués

pour différentes concentrations initiales en polluant (5, 20 et 50 mg.L⁻¹) pour une concentration de 1,25 g.L⁻¹ du (CA/ZnO) et un pH libre.

Les résultats illustrés sur la figure 3.19 et le tableau 3.13 montrent que la dégradation de polluant en couplant ces deux procédés, est rapide lorsque la concentration initiale en polluant diminue. Un taux de dégradation de 98 et 97% est obtenu pour les concentrations de 5 et 20 mg.L⁻¹ respectivement. Nous remarquons que pour une concentration en polluant de 50 mg.L⁻¹, le taux d'abattement et la constante de vitesse diminue considérablement.

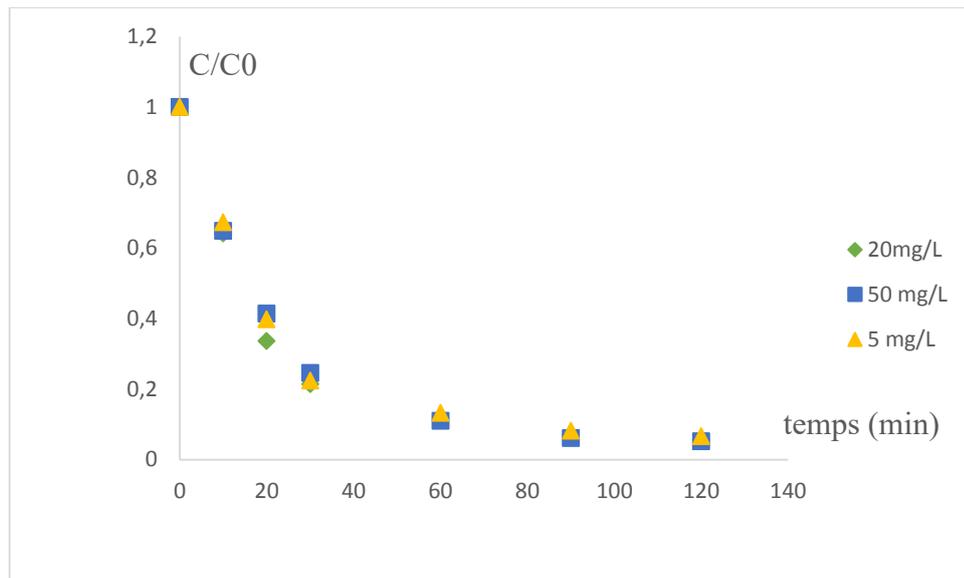


Figure 3.19. Evolution temporelle de la concentration réduite de tubatin

Tableau 3.13. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de dégradation de polluant pour différentes concentrations initiales.

C_0 (mg.L ⁻¹)	X %	K_{app} (min ⁻¹)	r_0 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
5	98	0,025	0,13	25	0,93
20	97	0,023	0,12	30	0,91
50	95	0,02	0,1	35	0,9

La figure 3.20 représente l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction des concentrations initiales du polluant.

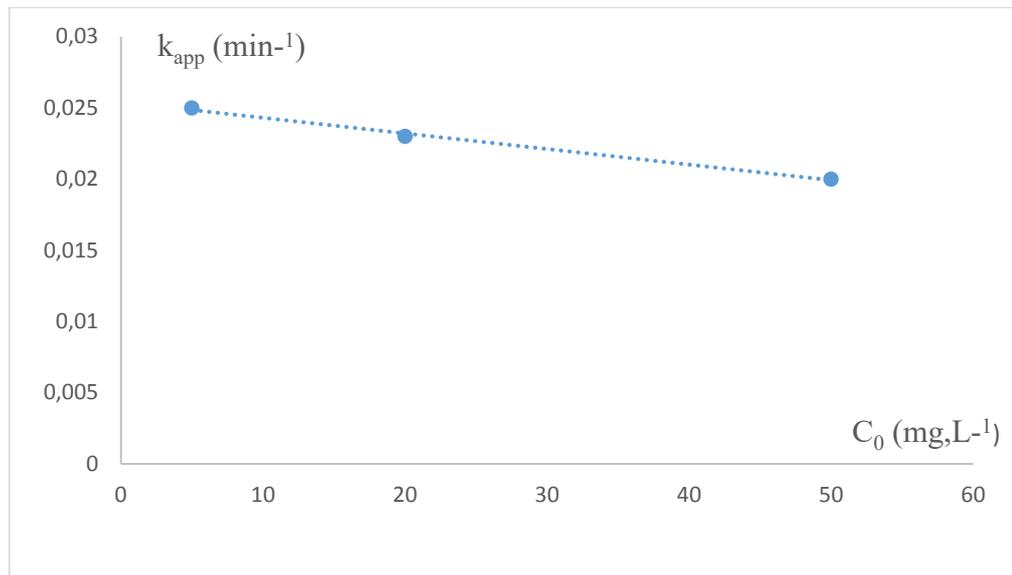


Figure 3.20. Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction des concentrations initiales du polluant.

Nous remarquons qu'en augmentant la concentration initiale en polluant, les constantes de vitesse diminuent. Plusieurs explications peuvent être considérées pour justifier la diminution de la constante de vitesse en augmentant la concentration du polluant. Il est possible que les sites du charbon actif soient saturés, ou bien que la photo-génération de trous h^+ et/ou de radicaux OH° à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par les polluants. Ainsi, lorsque la concentration initiale en polluant augmente, la surface du catalyseur nécessaire pour la décomposition doit augmenter [35].

3.5. Utilisation d'un montage pilote

Dans cette dernière partie de notre travail nous avons utilisé un montage pilote en utilisant le rayonnement solaire comme source d'irradiation pour cela, deux types de support ont été utilisés, le gravier pour la fixation de l'oxyde de zinc (ZnO), et une plaque en aluminium pour fixer le catalyseur supporté sur le charbon actif

3.5.1. Traitement photocatalytique sur ZnO fixé sur le gravier

❖ effet de la concentration initiale de tubatin

Dans le but d'étudier l'effet de la dégradation photocatalytique du tubatin à différentes concentrations allant de 5 à 50 mg.L⁻¹ en présence de l'oxyde de zinc (ZnO) fixé sur le gravier, des expériences ont été effectuées à pH naturel de la solution d'environ 6,5 avec un débit de recirculation de 50 mL/s. les courbes de la figure 3.20 montrent que la dégradation du colorant est assez rapide pour toute la gamme de concentration étudiée ou le taux d'abattement atteint 97% et 99% respectivement.

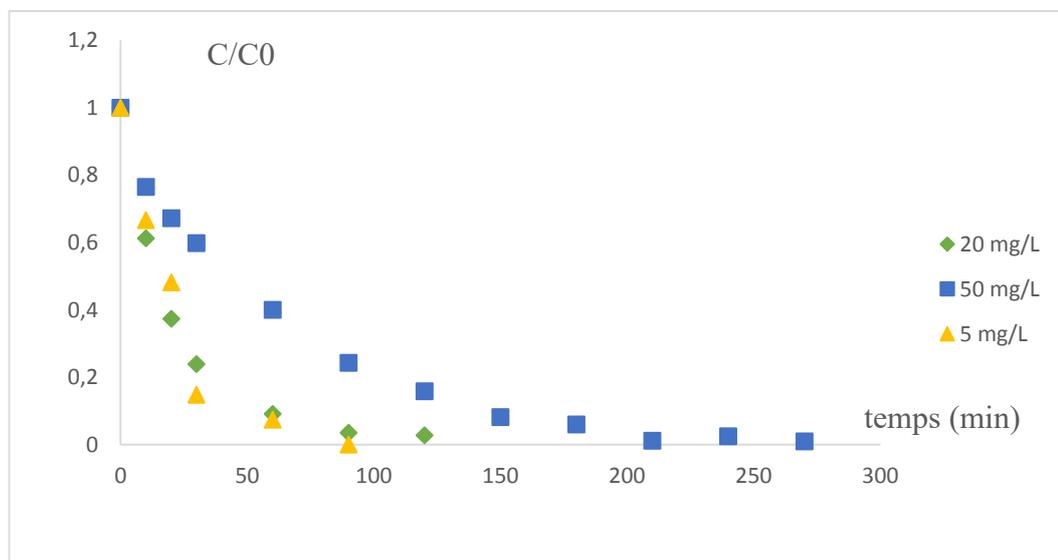


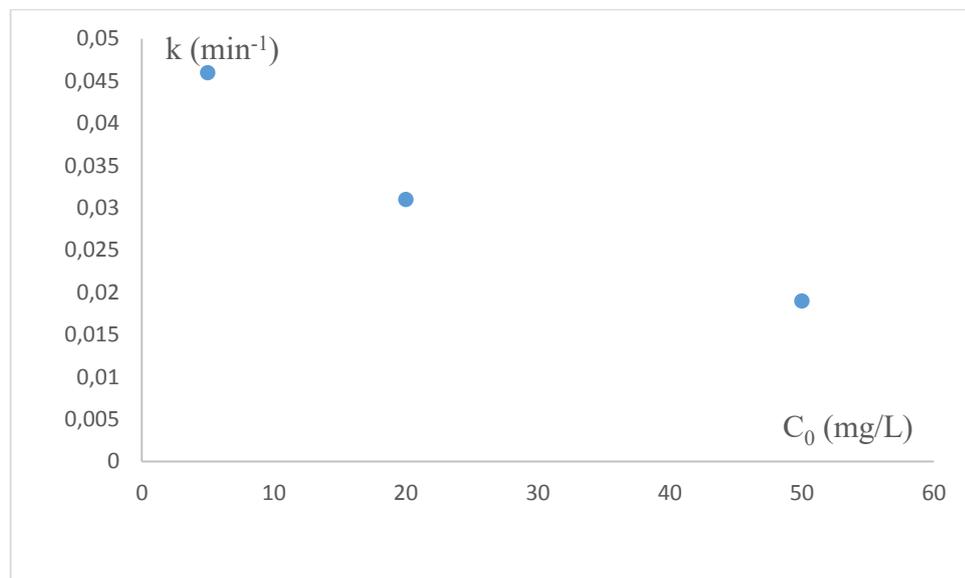
Figure 3.21. Évolution temporelle de la concentration réduite du tubatin pour différentes concentration initiales en polluant (Q=50 ml/s, pH=6,5)

L'allure exponentielle des courbes laisse présager une cinétique de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesses relatives à chaque concentration ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (annexe). Ces résultats sont regroupés dans le tableau 3.14.

Tableau 3.14. Valeurs des constantes cinétiques, vitesse initiale et les temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en polluant.

C_0 (mg.L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R^2	X%	$t_{1/2}$ (min)	r_0 (mg.L ⁻¹ . min ⁻¹)
5	0,046	0,93	99	15	0,23
20	0,031	0,96	98	22	0,62
50	0,019	0,97	99	36	0,95

Le tableau 3.14 montre que la constante de vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant pour toute la gamme des concentrations étudiées. Cette constante passe de 0,046 au 0,019 min⁻¹ pour les concentrations de 5 et 50 mg/L respectivement. L'augmentation de la concentration initiale de polluant fait diminuer la constante de vitesse k_{app} d'une façon remarquable. La figure 3.21 regroupe les constantes de vitesse apparente relative à chaque concentration en tubatin.



La figure 3.22. Évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration en tubatin (Q=50 ml/s, pH=6,5)

La courbe représentée dans la figure 3.22 montre une diminution logique de ces constantes qui est inversement proportionnelle à la concentration initiale en tubatin.

3.5.2. Traitement photocatalytique sur catalyseur supporté sur le charbon actif fixé sur une plaque

❖ effet de la concentration initiale de tubatin

Dans le but d'étudier l'effet de la dégradation photocatalytique du tubatin par couplage des deux procédés (adsorption/photocatalyse) à différentes concentrations allant de 5 à 50 mg.L⁻¹ en présence de l'oxyde de zinc (ZnO) supporté sur le charbon actif fixé sur une plaque en aluminium, des expériences ont été effectuées à pH libre avec un débit de recirculation de 50 mL/s. Les courbes de la figure 3.23 montrent que la dégradation du colorant est assez rapide pour une concentration de 5 mg.L⁻¹ avec un taux de dégradation égale à 100 %.

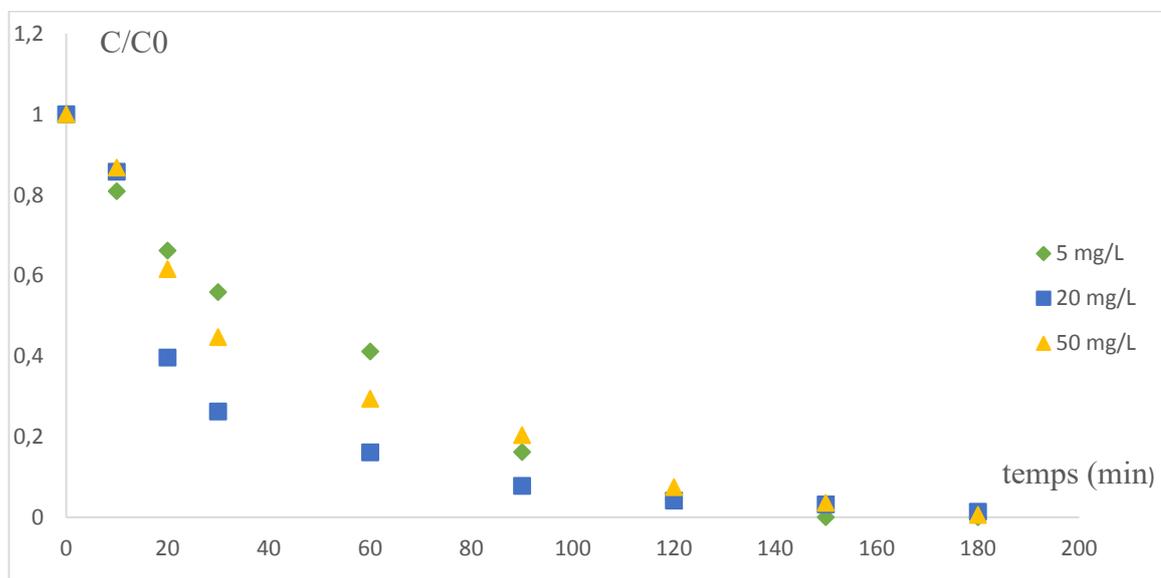


Figure 3.23. Évolution temporelle de la concentration réduite du tubatin pour différentes concentration initiales en polluant (Q=50 ml/s, pH=6,5)

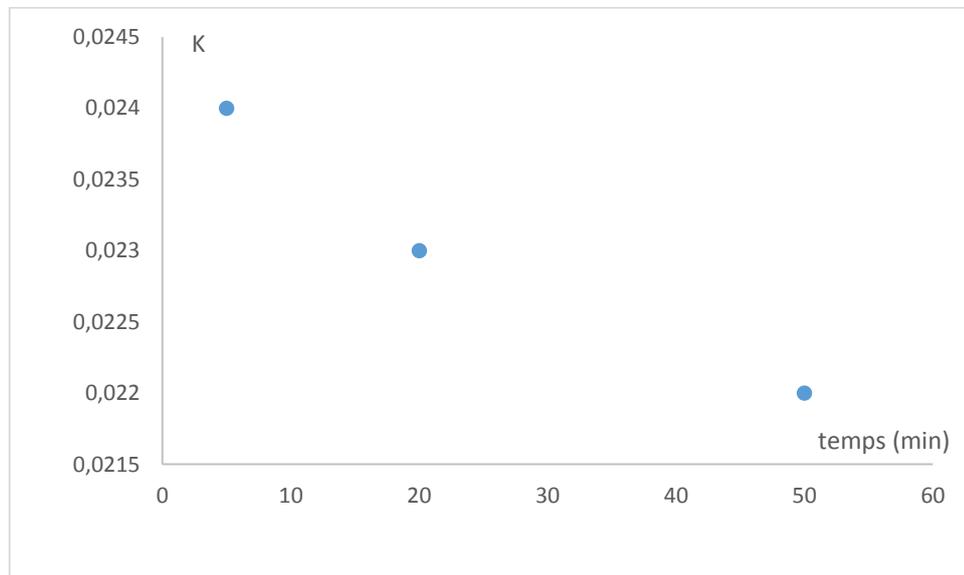
Les constantes de vitesses relatives à chaque concentration ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (annexe). Ces résultats sont regroupés dans le tableau 3.15.

Tableau 3.15. Valeurs des constantes cinétiques, vitesse initiale et les temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en polluant.

C_0 (mg.L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R^2	X%	$t_{1/2}$ (min)	r_0 (mg.L ⁻¹ . min ⁻¹)
5	0,024	0,95	100	29	0,12
20	0,023	0,97	99	30	0,46
50	0,022	0,98	99	32	1,1

Le tableau 3.15 montre que la constante de vitesse diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant pour toute la gamme des concentrations étudiées. Cette constante passe de 0,024 au 0,022 min⁻¹ pour les concentrations de 5 et 50 mg/L respectivement. L'augmentation de la concentration initiale de polluant fait diminuer la constante de vitesse k_{app} d'une façon remarquable.

La figure 3.24 regroupe les constantes de vitesse apparente relative à chaque concentration en tubatin.



La figure 3.24. Évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration en tubatin (Q=50 ml/s, pH=6,5)

La courbe représentée dans la figure 3.24 montre une légère diminution remarquable de ces constantes qui est inversement proportionnelle à la concentration initiale en tubatin.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tel que les teintures du textile, du papier, et dans les industries alimentaires et cosmétique. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement. Ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le présent travail a porté sur la dégradation d'un colorant de textile « tubatin » par action combinée de la photocatalyse solaire et l'adsorption. Deux types de support ont été utilisés, le gravier pour la fixation de l'oxyde de zinc (ZnO), et une plaque en aluminium pour fixer le catalyseur supporté sur le charbon actif dans un montage à l'échelle pilote en utilisant le rayonnement solaire comme source d'irradiation. Les deux supports ont montré leur efficacité et la possibilité de dégrader un tel polluant.

Une étude comparative entre les différents procédés d'élimination de tubatin, l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse a montré que le procédé UV/ZnO s'avère être le plus performant pour l'élimination de la molécule.

Afin d'étudier l'influence des différents paramètres ainsi que leurs interactions sur l'élimination de tubatin et dans le but d'élargir notre domaine de prédiction avec un minimum d'essais, nous avons procédé à une étude par plan d'expérience en utilisant le modèle Box-Behnken pour cela nous avons utilisé une source de rayonnement artificielle (lampes UV A 24 watt) afin de maintenir le flux constant.

Le modèle choisi pour ce travail a prouvé son efficacité en indiquant un très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus avec celle prédite avec un coefficient de corrélation $R^2=0,95$ pour le procédé d'adsorption et $R^2= 0,97$ pour le procédé photocatalytique.

L'influence des principaux facteurs à savoir, la concentration en catalyseur ou bien le charbon actif, la concentration en polluant, le pH de la solution et la vitesse d'agitation :

- L'effet le plus important sur la dégradation est la concentration de tubatin suivi de l'effet du catalyseur et charbon actif ;
- Il existe une légère interaction entre les différents paramètres ;
- Les résultats expérimentaux sont accord avec les résultats obtenus par le plan d'expérience.

L'étude effectuée nous a permis de conclure que la photocatalyse solaire s'avère être utile comme technique de traitement pour réduire la toxicité des eaux polluées par des colorants tout en réduisant le coût énergétique du traitement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BOUCHRIT, R, «la gestion des ressources en eau en Algérie: situation, défis et apport de l'approche systématique», ALGERIE
- [2] Etude d'actualisation et de finalisation du Plan National de l'eau (Régions hydrographiques Centre et Est)
- [3] <http://ona-dz.org/>
- [4] HADDOU, M, «Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédé Fenton, photo-Fenton et photocatalyse», thèse de doctorat, université paul sabatier, Toulouse, 2010
- [5] GHAZRZOULI, M, «Investir dans le développement durable : la réutilisation des eaux usées épurées», Unité d'assainissement de Sétif, Algérie, (2014).
- [6] JIMENEZ ROMERO, A.M, Nanoparticule à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris, 2013
- [7] CIARA, B, GOKULAKRISHNAN, S, SURESH, C.P, Recent advances in photocatalysis for environmental applications, journal of environmental chemical engineering, S 2213-3437 (17)30384-6, 2017
- [8] <http://www.cbc.ca/manitoba/features/lakewinnipeg/checkup.html>
- [9] BEN MENSOUR, H, BOUGHZALA, O, DRIDI, D, BARILLIER, D, CHEKIR, L, MOSRATI, R, les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, revue des sciences de l'eau, 24, 2018
- [10] BEBAMRAOUI, F, «élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», mémoire de magistère, université Ferhat Abbas Sétif, (2014).
- [11] BARKA, N, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté». thèse de doctorat, Ibn Zohr University Agadir, 2008
- [12] AICHE, Z, « Application de la photocatalyse pour la dégradation d'un polluant récalcitrant dans l'eau en utilisant l'énergie solaire», thèse d'ingénieur, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Algérie, 2014
- [13] BAHNEMANN, D.W, KORMANN, C, Hoffmann, M.R, Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study, J. Phys. Chem. 91 (1987) 3789–3798

- [14] DI PAOLA, A, GARCIA-LOPEZ, E, MARCI, G, PALMISANO, L, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 3–29
- [15] HOFFMAN, A.J, CARRAWAY, E.R, HOFFMANN, M.R, Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 776–785
- [16] ZHANG, Y, RAM, M.K, STEFANAKOS, E.K, GOSWAMI, D.Y, Synthesis characterization, and applications of ZnO nanowires, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–22
- [17] MORALES FLORES, N, PAL, U, GALEAZZI, R, SANDOVAL, A, Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of ZnO nanostructures, *RSC Adv.* 4 (2014) 41099–41110
- [18] <http://physique.unice.fr/sem6/2016-2017/PagesWeb/PT/Surfaces/nusemi.html>
- [19] DANESHVAR, N, SALARI, D, KHATAEE, A.R, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 162 (2004) 317–322
- [20] GARCIA-LOPEZ, E, MARCI, G, SERPONE, N, HIDAKA, H, Photoassisted oxidation of the recalcitrant cyanuric acid substrate in aqueous ZnO suspensions, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18025–18032
- [21] DELSOUZ KHAKI, MR, SHFEEYAN, MS, ABDUL RAHMAN, A, WAN DAUD, W, applications of doped photocatalysts for organic pollutant degradation, *journal of environmental management* 198 (2017) 78-94
- [22] DECHIR, S, LEBOUACHERA, M, Utilisation d'un photoréacteur à lit fixe pour le traitement des eaux polluées par les composés organiques, mémoire de master, université Houari Boumediene Alger, (2015)
- [23] BEKBOLET, M, LUNDER, M, WEICHHREBE, D, BAHNEMANE, D.W, photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR) : clean-up of highly polluted land fill effluents using a novel TiO₂, photocatalyst, *Solar Energy* 56 (1996) 455-496
- [24] ZAYANI, G, BOUSSELMY, L, MHENNI, F, GHRABI, A, solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor, *ELSEVIER*, 246 (2009) 344-352

- [25] BOUNA, L, «fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse des micropolluants organiques des milieux aqueux», thèse de doctorat, université de Toulouse, 2012
- [26] CONSTANTIN, L.A, NITOI, I, CRISTEA, N.I, CONSTANTIN, M.A, possible degradation pathways of triclosan from aqueous systems via TiO₂ assisted photocatalytic, journal of industrial and engineering chemistry, 3623, 8, 2017
- [27] SHON, H.K, VIGNESWARAN, S, NGO, H.H, KIM, J.-H, Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter, Water Research 39 (2005) 2549–2558
- [28] MARIA VISA, C, BOGATU, A.D, Tungsten oxide – fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis, Journal of Hazardous Materials, S0304-3894(15)00064-3
- [29] SANDOVAL, A, HERNANDEZ-VENTURA, C, KLIMOVA, E.T, Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis, Fuel, 2016
- [30] CHAABANE, S, «Élimination d'acide Benzoïque par Adsorption/Photocatalyse sur un Film Catalytique CA/TiO₂», Université Ferhat, Algérie, 2014
- [31] ERGOVIC RAVANCIC¹, M, HABUDA-STANIC, M, Equilibrium and Kinetics Studies for the Adsorption of Fluoride onto Commercial Activated Carbons Using Fluoride Ion-Selective Electrode, international journal of electrochemical science, 10 (2015) 8137 – 8149
- [32] FRANCO, J, «planification d'expériences numériques en phase exploratoire pour la simulation des phénomènes complexes», thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2008).
- [33] FRANCESC, T, JULIA, G.M, Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. Dyes Pigment. 100, 184–189. 2014.
- [34] SAFARZADEH, A, BOLTON, A, CATER, J.R, The use of iron in advanced oxidation processes. J. Adv. Oxid. Technol, 1, 18–26. 1996.
- [35] BOUFATIT, M, AIT-AMAR, H. Removal of N,N-dimethylaniline from a dilute aqueous solution by Na⁺ /K⁺ saturated montmorillonite, Desalination, 206, 300-310) (2006)

ANNEXES

ANNEXES

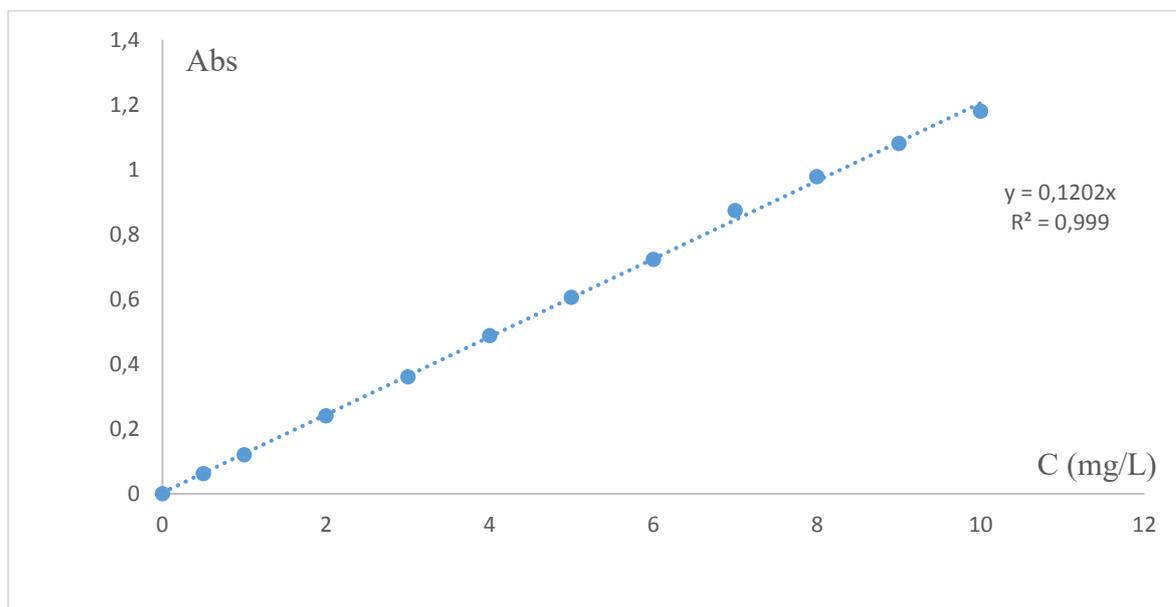


Figure1 : courbe d'étalonnage de tubatin

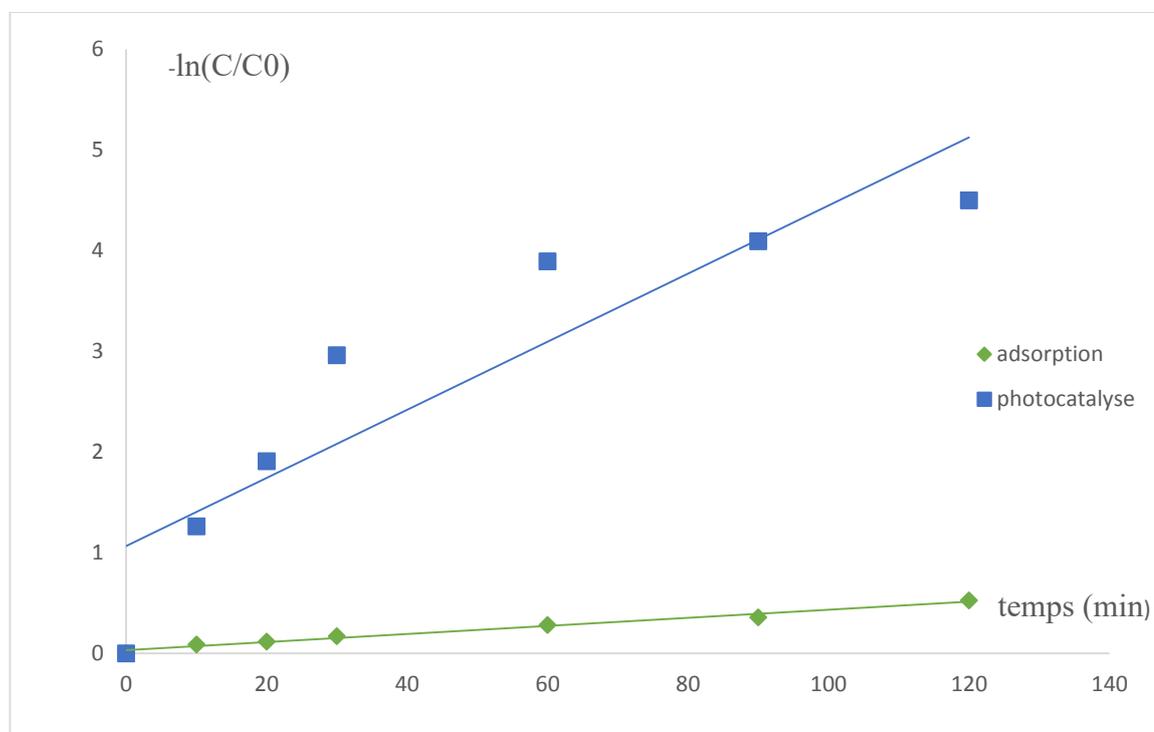


Figure2 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différents procédés.

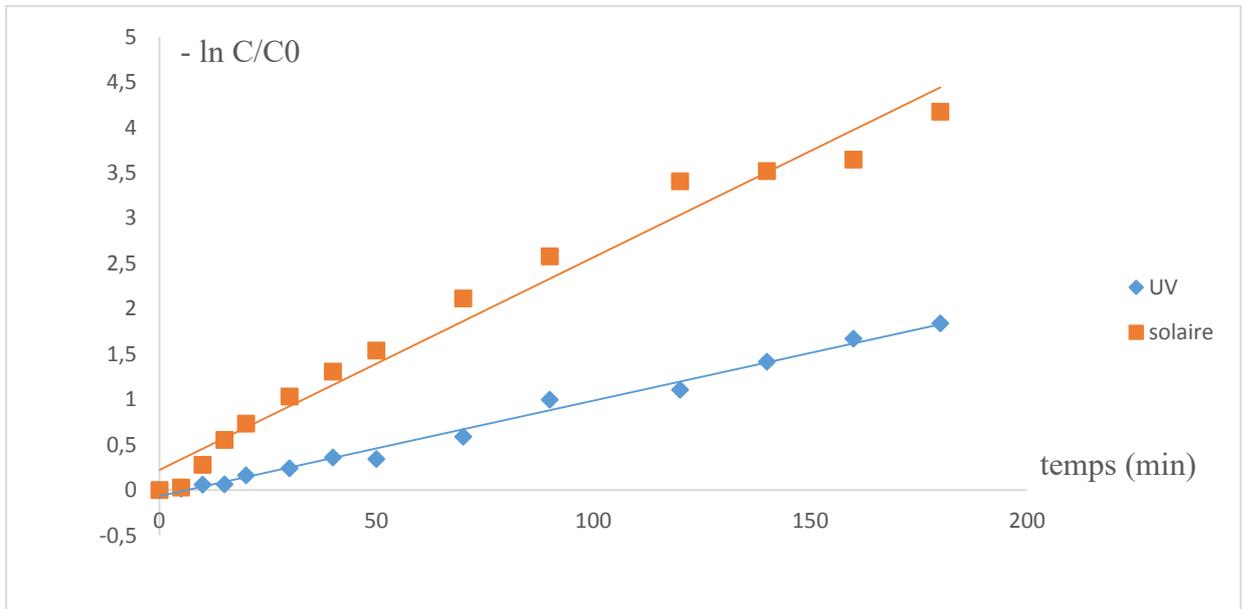


Figure3 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différents types d'irradiation.

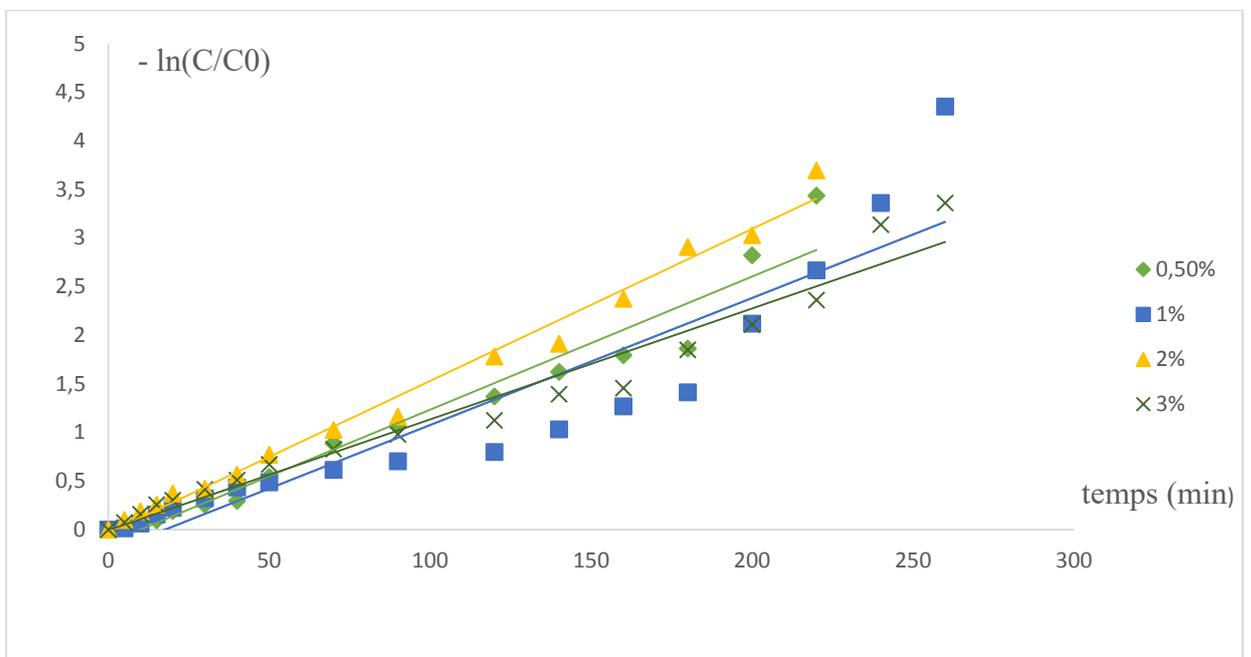


Figure 4 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différents rapports massiques (CA/ZnO).

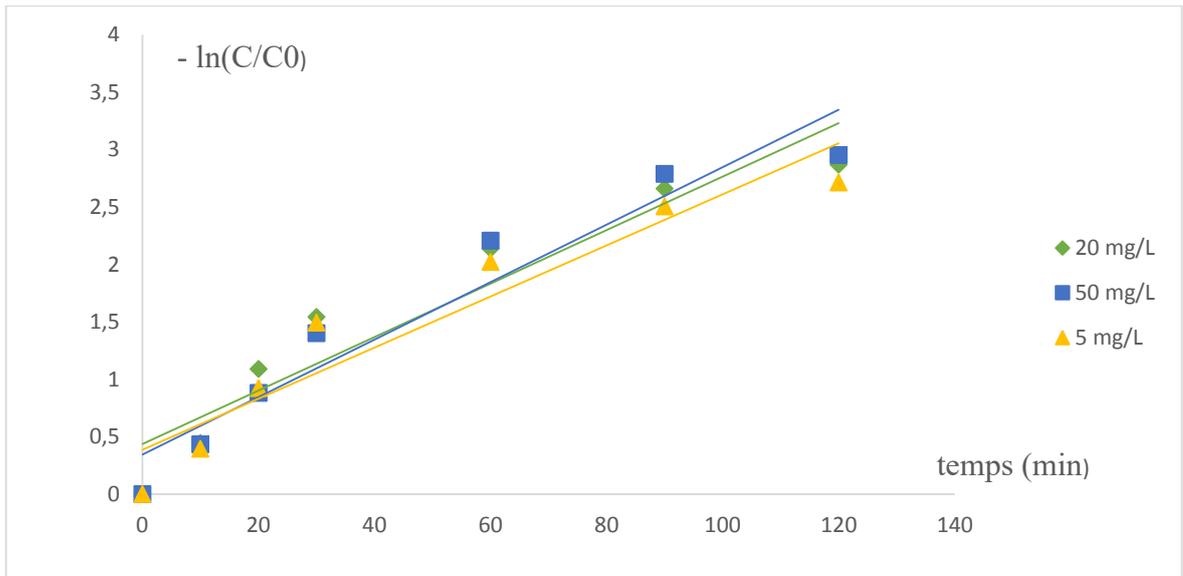


Figure 5 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations initiales en tubatin

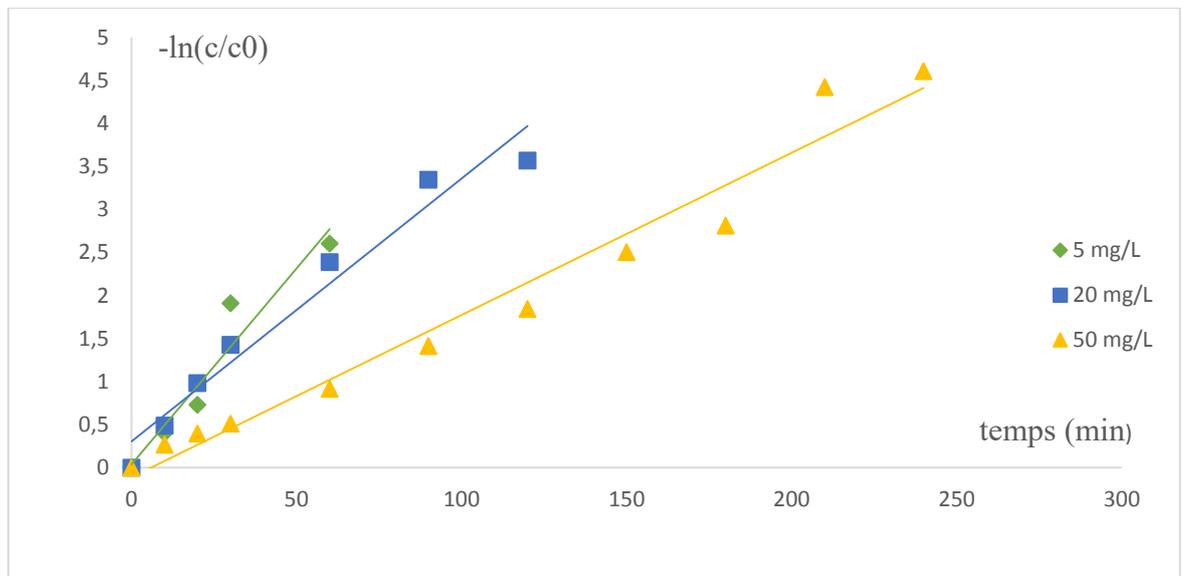


Figure 6: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations initiales en tubatin en utilisant le gravier.

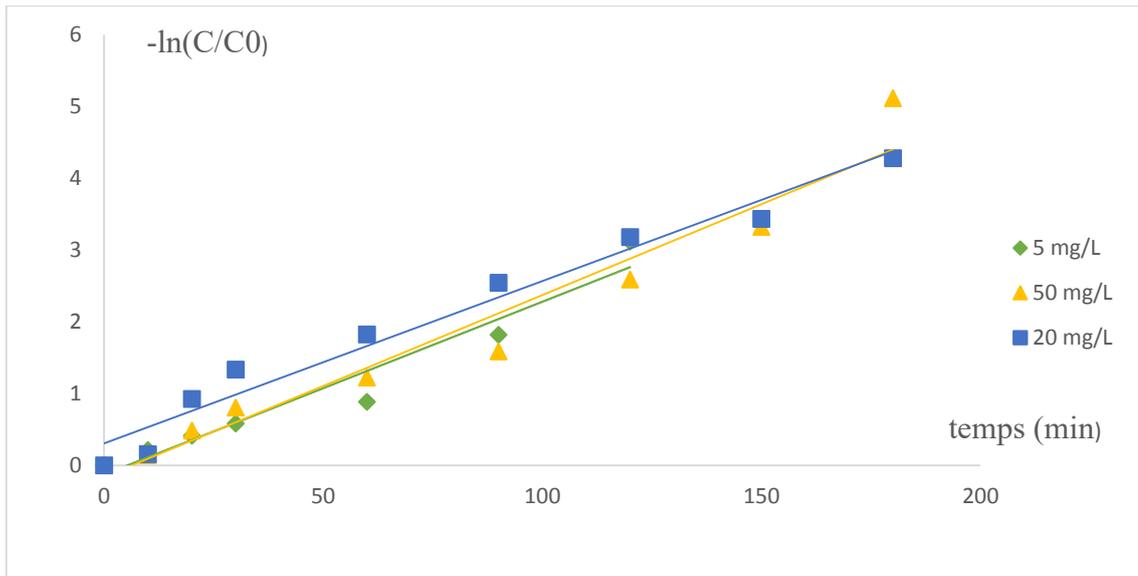


Figure 7 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations initiales en tubatin en utilisant la plaque.