

Traitement des eaux de rejet de l'industrie du textile par couplage de procédés d'adsorption et de la photocatalyse

Djilali Tassalita, Khadidja Ganibardia,c, Nadia Chekirb, Ouassila Benhabilesa, Nachida Kasbadji Merzouka, , Rachid Issaad

a Unité de Développement des Equipements Solaires, UDES/Centre de Développement des Energies Renouvelables,

Email: tassalit2003@gmail.com

CDER, Bou-Ismaïl, 42415, W. Tipaza, Algeria

b Département de Génie des Procédés, Laboratoire des phénomènes de transfert, USTHB, BP32, El Alia, Bab Ezzouar, 16111 Alger, Algeria

c Université Saad Dahlab Blida, USDB, Faculté de Génie des Procédés, BP 270, Blida, Alegria

Abstract

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. L'objectif de cette étude est l'élimination d'un colorant de l'industrie textile par photocatalyse en présence du rayonnement solaire d'une et la combinaison charbon actif/ZnO. L'influence de certains paramètres tels que la concentration du catalyseur et la quantité de charbon actif utilisée, la concentration initiale en polluant, pH et la vitesse d'agitation ont été étudiés. 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 pour dégrader ce type de polluants.

Keywords— Photocatalyse, lit fixe, colorants, ZnO.

1. I. INTRODUCTION

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 [1]. 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 [1].

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 [2]. 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 [2].

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 [3].

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 [4]

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 [3].

Afin d'assurer le traitement des eaux polluées par photocatalyse, un prototype de photoréacteur tubulaire figure 1 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 [3].



Fig.1. Photoreacteurs développés à l'UDES EPST CDER.

En 2009, zayani et al. [5]. 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'azocolorant choisi comme composé modèle. Les résultats montrent qu'il y a une quantité optimale de TiO_2 (10 g/m²), de débit (3 m³/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 [6] 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. [7] 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.

En 2005, H.K.Shon et al. [7] 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 [7] 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 testés 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. [8] 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, présentant la plus haute capacité d'adsorption pour MB. En 2014, S.Chaabane [9] 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.

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. II. MATERIEL ET METHODES

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, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

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



Fig.2. Décoloration temporelle du colorant au cours de la photodégradation.

1. 2.1. Pilote expérimental

Le pilote expérimental de photocatalyse est composé d'un photoréacteur ayant une forme de parallépipède rectangulaire inclinée 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.



Fig.3. Schéma de l'installation expérimentale utilisée.

2. 2.2. Matériaux utilisés

• 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 1.

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif utilisé.

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

• 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 qui suit :

Tableau 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 |

• **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.

• **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.

• **Méthodes d'analyse**

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

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

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 4).

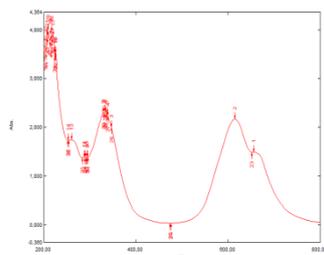


Fig.4. Spectre d'adsorption de la lumière du colorant.

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.

3. 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4. 3.1. 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.

5. 3.1.1. 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 5 et le tableau 3. Les courbes montrent que la composition optimale est celle obtenue pour le rapport massique de (98/2%).

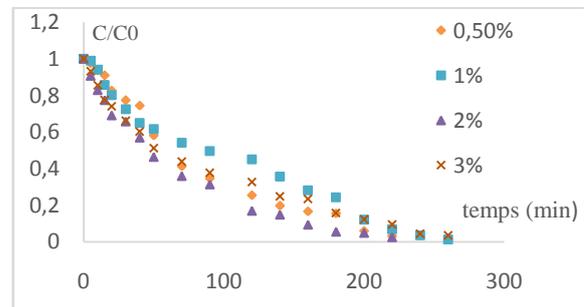


Fig.5. Evolution temporelle de la concentration réduite du tubatin pour différents rapports massique (CA/ZnO) (C_{tubatin} =50 mg.L⁻¹, C_(CA/ZnO) =1,25 g.L⁻¹, pH libre)

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. 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) | t _{1/2} (min) | R ² |
|------------|--------------------------------------|-----|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------|
|------------|--------------------------------------|-----|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------|

| | | | | k_{app} (min^{-1}) | | |
|-----------------|----|------|------|------------------------------------|----|-----|
| 99,5/0,5 | 50 | 9 | 0,01 | 0,094 | 50 | 0,9 |
| | | 7 | 4 | | | |
| | | 9 | 0,01 | | | |
| | | 8 | 3 | | | |
| 99/1 | 50 | 9 | 0,01 | 0,087 | 53 | 0,8 |
| 8 | | 3 | | | | |
| 9 | | 0,01 | | | | |
| 9 | | 6 | | | | |
| 98/2 | 50 | 9 | 0,01 | 0,11 | 43 | 0,9 |
| 9 | | 6 | | | | |
| 9 | | 0,01 | | | | |
| 7 | | 1 | | | | |
| 97/3 | 50 | 9 | 0,01 | 0,073 | 63 | 0,9 |
| 7 | | 1 | | | | |
| 9 | | 0,01 | | | | |
| 7 | | 1 | | | | |

6. 3.1.2. 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 6 et le tableau 4 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.

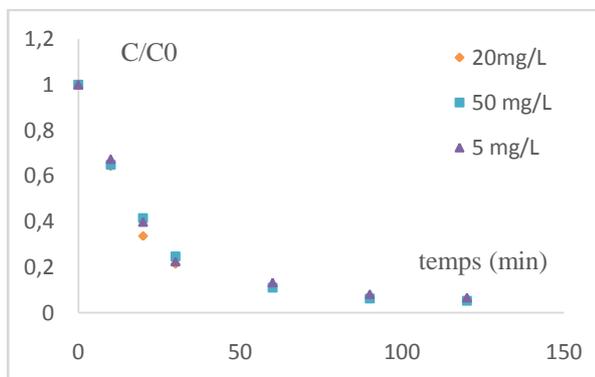


Fig.6. Evolution temporelle de la concentration réduite de tubatin

Tableau .4 Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de dégradation de polluant pour différentes concentrations initiales.

| $C_0(\text{mg.L}^{-1})$ | X % | $K_{app}(\text{min}^{-1})$ | $r_0(\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$ | $t_{1/2}(\text{min})$ | 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 6 représente l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction des concentrations initiales du polluant.

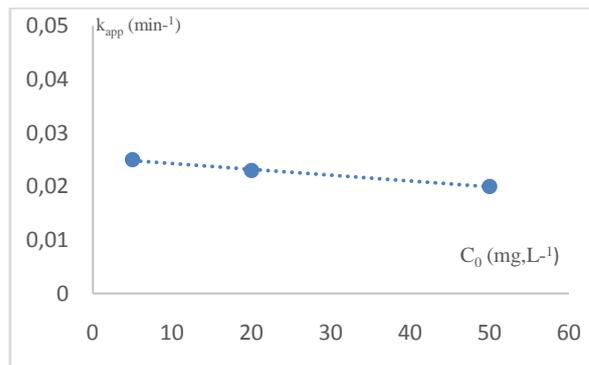


Fig. 7. Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction des concentrations initiales du polluant.

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^\bullet 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].

7. 3.2. 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

8. 3.2.1. 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 libre d'environ 6,5 avec un débit de recirculation de 50 mL/s. les courbes de la figure 8 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.

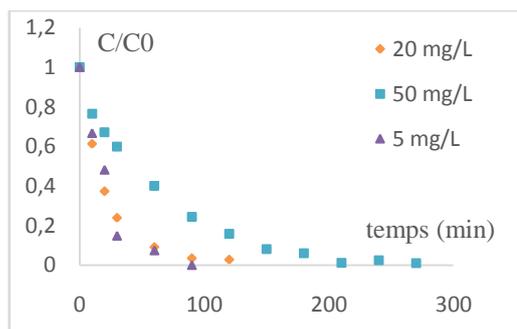


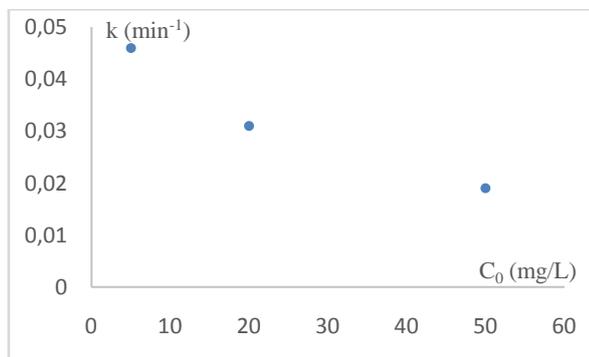
Fig.8. Évolution temporelle de la concentration réduite du tubatin pour différentes concentration initiales en polluant (Q=50 ml/s, pH=6,5)

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. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5. Valeurs des constantes cinétiques, vitesse initiale et les temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en polluant.

| $C_0(\text{mg.L}^{-1})$ | $k(\text{min}^{-1})$ | X % | $t_{1/2}$ (min) | $r_0(\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$ |
|-------------------------|----------------------|-----|-----------------|---|
| 5 | 0,046 | 99 | 15 | 0,23 |
| 20 | 0,031 | 98 | 22 | 0,62 |
| 50 | 0,019 | 99 | 36 | 0,95 |

Le tableau 5 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 9 regroupe les constantes de vitesse apparente relative à chaque concentration en tubatin.



La figure 9. 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 9 montre une diminution logique de ces constantes qui est inversement proportionnelle à la concentration initiale en tubatin.

9. 3.2.2. 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 10 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 %.

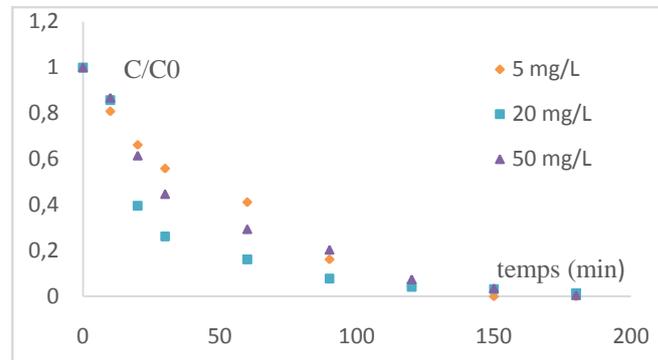


Fig.10. Évolution temporelle de la concentration réduite du tubatin pour différentes concentration initiales en polluant (Q=50 ml/s, pH=6,5)

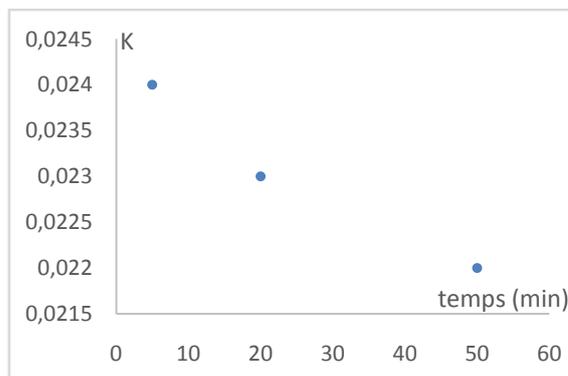
Les constantes de vitesses relatives à chaque concentration ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (annexe). Ces résultats sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6. Valeurs des constantes cinétiques, vitesse initiale et les temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en polluant.

| $C_0(\text{mg.L}^{-1})$ | K (min^{-1}) | X% | $t_{1/2}$ (min) | $r_0(\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$ |
|-------------------------|---------------------------|-----|-----------------|---|
| 5 | 0,024 | 100 | 29 | 0,12 |
| 20 | 0,023 | 99 | 30 | 0,46 |
| 50 | 0,022 | 99 | 32 | 1,1 |

Le tableau 6 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 11 regroupe les constantes de vitesse apparente relative à chaque concentration en tubatin.



La fig. 11 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 11 montre une légère diminution remarquable de ces constantes qui est inversement proportionnelle à la concentration initiale en tubatin.

10. VI. CONCLUSION GENERALE

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.

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 de traitement.

Références

[1] 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.

[2] 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.

[3] M.Bekbolet, M.Lunder, D.Weichgrebe and D.W.Bahnemane, 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, 455-496.1996.

[4] Zayani.G, Bousselmi.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, 344-352, 2009.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 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, 2549–2558. 2015.

[9] CHAABANE.S, Élimination d'acide Benzoïque par Adsorption/Photocatalyse sur un Film Catalytique CA/TiO₂, Université Ferhat, Algérie, 2014.

[10] Sandoval.A, Hernández-Ventura.C, E. Klimova.T, Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis, Fuel, 2016.

[11] Maria Visa Cristina Bogatu Anca Duta, Tungsten oxide – fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis, Journal of Hazardous Materials, S0304-3894(15)00064-3.2017.