

Partie *A*

Généralités sur les plasmas

Introduction

Dans l'antiquité, les grecs considéraient que les constituants du monde dérivait de quatre éléments essentiels : la terre, l'eau, l'air, et le feu [1]. Il est possible de voir dans les trois premiers l'équivalent de nos états, solide, liquide et gazeux. Mais l'état physique correspondant au feu des anciens n'est apparu que récemment.

En choisissant le feu comme l'un des quatre éléments constitutifs de la matière, les grecs étaient loin d'imaginer que celui-ci constituait l'état de la matière le plus répandu de l'univers, que l'on appelle « plasma » [2].

comment se fait-il que l'état de plasma soit le moins connu des quatre, alors qu'il est le plus répandu ? En fait, on trouve du plasma à l'état naturel partout dans l'Univers (représentant 99% de l'univers) mais pas sur la Terre, car nous vivons sur un corps froid protégé des flux de plasma par un champ magnétique.

On observe tout de même parfois des plasmas naturels sur la Terre, comme la foudre ou les aurores boréales.



Photographie. I_A.1. La foudre



Photographie. I_A.2. L'aurore boréale

I_A.1. Définition du plasma

Le plasma est défini comme étant un gaz ionisé, mais électriquement neutre [3]. Il comporte autant de charges négatives (électrons, anions) que de charges positives (cations) ainsi que des espèces non chargées (atomes, molécules et radicaux libres). Pour comprendre ce que cela signifie, considérons la matière à l'état solide (un glaçon par exemple). Si on le chauffe (c'est à dire qu'on lui apporte de l'énergie), il devient liquide (2^e état de la matière), avant de finir par devenir gazeux (3^e état). Et alors, si on apporte encore de l'énergie, les atomes présents dans le gaz vont s'ioniser, se « dissocier » avec, d'un côté les noyaux (protons et neutrons) et, d'un autre, les électrons. Cette dissociation, dans la grande majorité des cas, partielle, apporte des propriétés si particulières au gaz, qu'on a décidé de le nommer plasma.

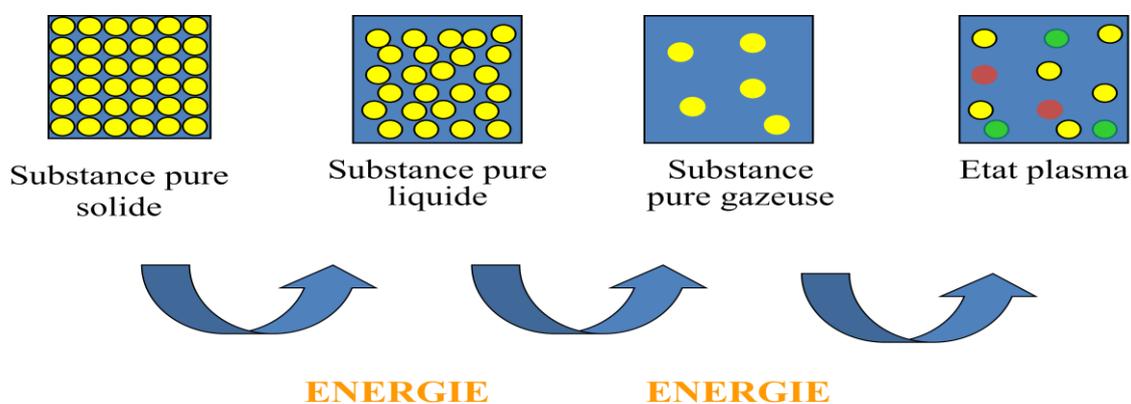


Figure. I_A.1. Les différents états de la matière

Le plasma résulte d'un apport d'énergie à un gaz. Cet apport d'énergie peut provenir de :

- ❖ Sources électromagnétiques (décharges électriques, champ magnétique, décharges micro-onde, décharges lasers) ;
- ❖ Sources thermiques (flamme) ;
- ❖ Onde de choc (ultrasons...).

I.A.2. Domaines d'application

Les plasmas produits par laser servent couramment en soudage ou en découpe des matériaux (métal, bois, plastique, etc.), et plus généralement par irradiation directe d'un matériau, le plasma formé à sa surface permet de modifier ses propriétés superficielles, telles que la dureté, la résistance à l'usure, etc. En pulvérisant une cible par irradiation laser, on peut également réaliser des dépôts de couches minces ayant des propriétés améliorées : couches supraconductrices, couches ultra dures (nitrures, carbures, diamant, etc.). C'est également une des voies pour réaliser la fusion thermonucléaire contrôlée par confinement de la matière sous l'impact de lasers de haute puissance.

Les applications les plus marquantes concernent la microélectronique et l'élaboration de couches minces. Les progrès obtenus dans les performances des ordinateurs sont liés à la miniaturisation des circuits intégrés contenus dans les composants. Cette miniaturisation n'a été possible que par l'utilisation de traitements plasma (gravure, dépôt), où le rôle des ions est primordial. De même, des matériaux appelés métastables n'ont pu être obtenus que par l'utilisation de plasmas : il s'agit du silicium amorphe hydrogéné qui est utilisé, en particulier, dans la fabrication des cellules photovoltaïques, et du carbone amorphe hydrogéné, qui est un matériau possédant des propriétés mécaniques très intéressantes. Dans le domaine de la métallurgie, l'utilisation des plasmas concerne également les couches dures et l'élaboration d'alliages (four plasma).

Enfin, les techniques plasmas sont aussi employées dans le traitement des pollutions de type industriel (industries chimiques, etc.) ou domestique (automobiles, etc.), en permettant de dissocier des molécules indésirables [4].

I_A.3. Classification des plasmas

Au sein du plasma, il n'y a pas toujours un équilibre thermodynamique entre les espèces mais un état stationnaire dans lequel chaque espèce de particules a une énergie caractérisée par une température T . Celle-ci est définie par l'énergie cinétique moyenne [3].

Les espèces lourdes ont des énergies cinétiques moyennes comparables entre elles et représentées par la température macroscopique T_g . En revanche, l'énergie des électrons peut être beaucoup plus élevée (T_e). Une classification des différents types de plasma qui repose sur l'écart entre T_e et T_g a été proposée, elle est présentée dans la figure (I_A.2). Cette classification est dictée selon que l'équilibre thermodynamique local (ETL) soit établi ou non. On dit qu'un milieu est en équilibre thermodynamique local, lorsque la température des électrons est identique à celle du gaz.

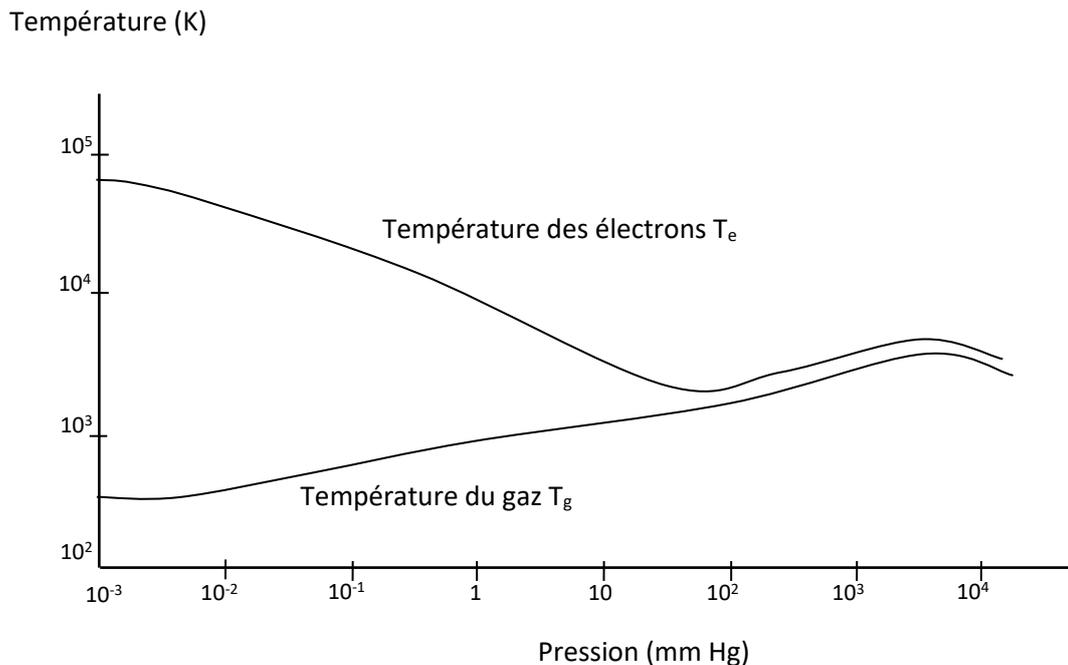


Figure. I_A.2. Température des électrons et des espèces lourdes dans le plasma

D'après la figure. I_A.2, il existe deux grands types de plasmas, les plasmas thermiques dans le domaine des hautes pressions et les plasmas froids aux basses pressions [3,5].

I_A.3.1. Les plasmas thermiques

Les plasmas thermiques sont obtenus à hautes pressions ($P \geq 1$ atm) et à des températures élevées [6]. Ils sont riches en ions et sont caractérisés par un équilibre thermodynamique local (ETL) réalisé entre les électrons et les espèces lourdes. Leurs températures avoisinent les 10000 K. Ces plasmas nécessitent des énergies considérables, et ils sont générés le plus souvent au moyen des torches à plasma et d'arcs électriques [3]

I_A.3.2. Les plasmas non thermiques (froids)

Ce sont des plasmas obtenus sous pression réduite (10^{-1} atm), qui sont hors équilibre thermodynamique. La température électronique est beaucoup plus élevée que la température du gaz qui ne dépasse pas les 1000 K ; ces plasmas sont générés au moyen des décharges luminescentes, des décharges radiofréquences et des décharges micro-ondes [6].

I_A.3.3. Les plasmas tièdes

Il existe une troisième catégorie de plasma où l'ETL n'est pas rigoureusement réalisé et elle est difficile à répertorier dans le diagramme de la figure I_A.4. En effet, ce type de plasma a la particularité d'être généré à pression atmosphérique avec une température proche de la température ambiante. Certains auteurs l'appellent plasma tiède. Il est obtenu via l'effluage électrique qui regroupe quelques techniques intéressantes : décharge à barrière diélectrique (DBD), décharges à effet couronne et décharge glissante.

Cette dernière nous intéresse essentiellement à cause de sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et son coût peu élevé, comparée aux autres procédés d'oxydation [6].

I_A.3.3.1. Décharge à barrière diélectrique (DBD)

Ce premier type de réacteur consiste à utiliser une couche diélectrique (figure. I_A.3.) couvrant une ou deux électrodes.

Le diélectrique permet d'éviter le passage à un régime d'arc et assure un fonctionnement transitoire de la décharge. Lorsque la tension appliquée aux électrodes est suffisamment importante, des phénomènes d'ionisation par effet d'avalanche apparaissent. Les électrons naturellement présents dans le gaz vont être accélérés par le champ électrique et vont, par collision, créer de nouveaux électrons : c'est la phase d'avalanche. Les charges apparues modifient localement le champ électrique. Ces charges, en se propageant selon les lignes de champ, laissent une trainée ionisée (streamer) qui correspond au canal d'une micro-décharge

dont le rayon est d'environ $100\ \mu\text{m}$. la durée de vie d'une micro-décharge est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes [7].

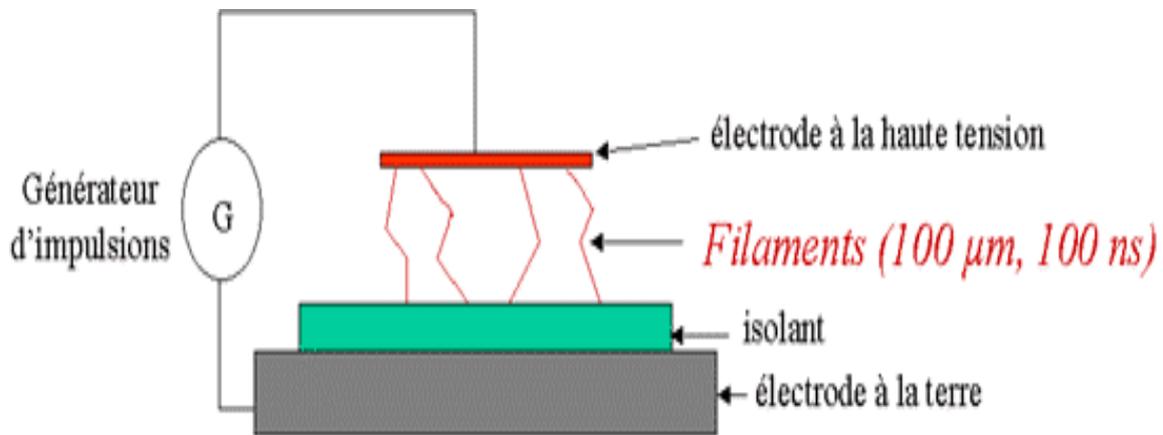


Figure. IA.3. Schéma des électrodes à barrière diélectrique

IA.3.3.2. Décharge à effet couronne

Une décharge à effet couronne est réalisée avec deux électrodes dissymétriques afin d'obtenir un champ électrique beaucoup plus important au voisinage de l'une des deux électrodes (figure. IA.4). Les processus d'ionisation sont alors initiés dans la région où le champ électrique est le plus intense.

La création du canal ionisé (streamer) est identique à celle observée dans une DBD. Mais l'extinction de la décharge se produit dans les zones où le champ électrique est trop faible pour maintenir l'ionisation [7].

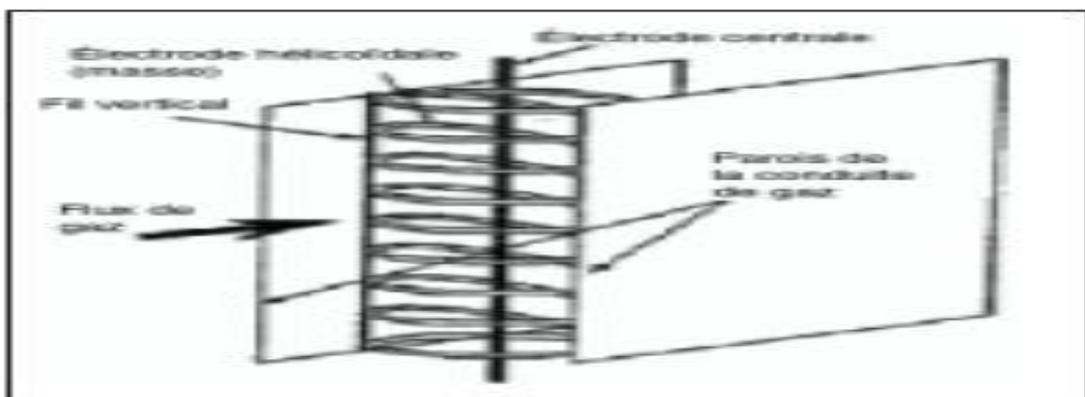


Figure. IA.4. Schéma des électrodes à effet couronne

I_A.3.3.3. Décharge glissante

La décharge glissante de type « glidarc » (photographie. I_A.3.) est produite entre deux électrodes divergentes en aluminium auxquelles on applique une différence de potentiel (10 kV). L'arc s'amorce entre les électrodes au point d'écartement minimum. Sous l'effet du flux gazeux dirigé selon l'axe du dispositif, l'arc se déplace le long des électrodes avant d'éclater en panache. Un nouvel arc se reforme alors, et le processus se reproduit. Le panache lèche la surface liquide qui fonctionne alors en point d'arrêt [9].

Il a été démontré qu'on pouvait entretenir un régime hors équilibre, avec une densité électronique et un champ électrique élevés, dans un domaine de pression et de puissance important [10].



Photographie. I_A.3. Décharge glissante

Le glidarc, nous intéresse essentiellement à cause de sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et son coût peu élevé, comparé aux autres procédés d'oxydation [6].

Ce type de dispositif a été proposé et développé par A.CZERNICHOWSKI, [11] puis modélisé par A.A.FRIDMAN [12]. Les principaux paramètres du glidarc sont :

- Q : débit du gaz.
- Ø : diamètre de la buse d'injection du gaz.
- e : distance inter-électrode.
- d : distance électrodes/cible.

I_A.4. Dispositif du glidarc

Le dispositif glidarc est composé de deux électrodes de forme semi elliptique, disposées de part et d'autre d'une buse de diamètre \emptyset servant à souffler l'air humide. Le débit Q étant réglé par un débitmètre à bille. L'air provenant d'un compresseur passe dans le barboteur rempli d'eau distillée puis s'achemine vers la buse d'admission. Les solutions à traiter sont contenues dans une cellule en verre à double enveloppe qui permet de les maintenir à température quasi ambiante, par une circulation de fluide cryogénique assurée par un cryostat.

L'écart inter-électrodes et la distance entre les électrodes (d) sont préalablement fixés. La solution cible est homogénéisée par une agitation magnétique [13].

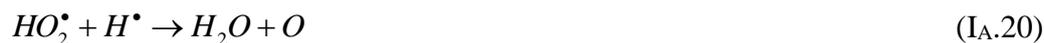
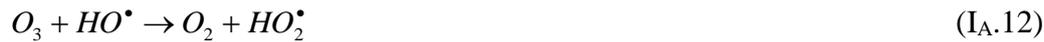
I_A.5. Réactivité du plasma d'air humide

Le plasma est le siège d'une chimie très complexe où ions, électrons, photons, molécules, radicaux libres et atomes coexistent. Ceci confère au milieu une réactivité particulière. Il apparaît clairement que la chimie induite par le plasma est nécessairement compliquée, du fait qu'elle résulte de la mise en œuvre de nombreuses réactions intervenant en phase gazeuse.

La génération de toutes ces espèces à partir de corps très stables (N_2 , O_2 et H_2O) est due aux collisions élastiques et inélastiques entre les particules. Ces collisions engendrent plusieurs processus : excitation, désexcitation, ionisation, dissociation, recombinaison et transfert de charges. Les espèces présentes dans un plasma dépendent de la nature du gaz mis en jeu mais aussi de la quantité d'énergie fournie.

Nous nous intéresserons aux différentes espèces produites dans un plasma d'air humide, car c'est le gaz utilisé dans notre étude. Ce gaz est choisi du fait de son coût faible, sa facilité d'obtention et les propriétés oxydantes des espèces générées. Ces dernières sont à base d'oxygène, d'azote et d'eau, et confèrent au plasma des propriétés particulières qui ont été mises en évidence lors du traitement des solutions aqueuses par décharge couronne et décharge glissante glidarc. Il existe plusieurs réactions induites dans un plasma d'air humide de type glidarc dont les plus importantes sont [10] :







I.A.6. Propriétés chimiques du plasma d'air humide

Les entités créées par la décharge peuvent induire en solution des propriétés chimiques variées, et qui sont [13] :

- ❖ des effets acido-basiques (échanges protoniques) ;
- ❖ des effets oxydoréducteurs (échanges électroniques) ;
- ❖ des effets de complexation.

I.A.6.1. Pouvoir acidifiant

La présence de NO^{\bullet} dans le plasma conduit à la formation d'oxydes d'azote NO_x . Ces derniers, en présence d'une solution aqueuse, conduisent à la formation d'acide nitreux HNO_2 , d'acide nitrique HNO_3 et du peroxonitrite $ONOO^{\circ}$. Le HNO_2 et le HNO_3 sont responsables de l'acidification des solutions exposées au plasma.

Cette propriété peut être vérifiée en suivant l'évolution du pH d'une solution de soude en fonction du temps d'exposition au plasma. Le tracé de la courbe $pH = f(t)$ prend l'allure d'une courbe de titrage acide fort/base forte. Le temps de neutralisation dépend du débit d'air humide et de la concentration de la solution basique (soude) [14].

I.A.6.2. Pouvoir oxydant

L'analyse spectroscopique et l'étude spectrale d'un plasma d'air humide de type glidarc a montré la présence des radicaux NO^{\bullet} et $\bullet OH$ [15]. Elle a montré, aussi, que les $\bullet OH$ sont prédominants.

Le radical hydroxyle a un pouvoir oxydant fort élevé, avec un potentiel standard redox de [3]:

$$E^{\circ} (\bullet OH / H_2O) = 2,72 \text{ V/ENH};$$

$$E^{\circ} (\bullet OH / OH^-) = 2,85 \text{ V/ENH};$$

$$E^{\circ} (O^{\bullet} / H_2O) = 2,42 \text{ V/ENH};$$

Chapitre I. Généralités sur les plasmas.

Plusieurs espèces créées au sein du plasma d'air humide (O_3 , O^\bullet , H_2O_2 , HO_2^\bullet ,...etc.) ont un caractère oxydant marqué qui permet la dégradation des différentes molécules organiques exposées au *glidarc*. Le mécanisme le plus largement revendiqué implique l'arrachement d'un atome H sur une chaîne aliphatique, puis la fixation d'un dioxygène et enfin l'évolution vers des aldéhydes sous l'effet des divers couples redox. Le stade ultime de la dégradation est le CO_2 .

Le tableau (IA.1) résume les potentiels redox de quelques espèces générés par le plasma d'air humide.

Tableau. IA.1. Potentiel redox standard de quelques espèces présentes dans le plasma. [11]

Système	E° (V/ENH)
$HO^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,72[16]-2,85[17](pH=0)
$O^{\bullet\bullet} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	2,42[18]-2,43[19](pH=0)
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07[19]-2,08[19] (pH=0)
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76[19]-1,776[18] (pH=0)
$HO_2^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,50[19]
$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HNO_2$	1,065[18]
$N_2O_4 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2NO + 2H_2O$	1,035[18]
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	0,983[18]
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0,957[18]
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	0,934[18]

IA.6.3. Pouvoir complexant

Les réactions de complexation mettent en jeu l'acido-basicité de LEWIS, c'est à dire, la mise en commun partielle d'un doublet électronique entre l'accepteur et le donneur [5]. En d'autres

Chapitre I. Généralités sur les plasmas.

termes, un complexe résulte de l'association entre deux espèces : un électron pair accepteur et un électron pair donneur. Ils impliquent souvent un centre métallique et un ligand [12,15].

Le vanadium est susceptible de former un complexe de couleur orange, en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 généré par le plasma. L'exposition d'une solution de vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) au plasma *glidarc* donne l'ion vanadyle (VO_2^+) de couleur jaune. Cet ion est, ensuite, complexé en $V(OH)_2(O_2)_2^-$ de couleur orange, en présence de H_2O_2 [20].

Nous pouvons schématiser le rôle de chaque espèce obtenue par la décharge électrique sur la figure (IA.5)

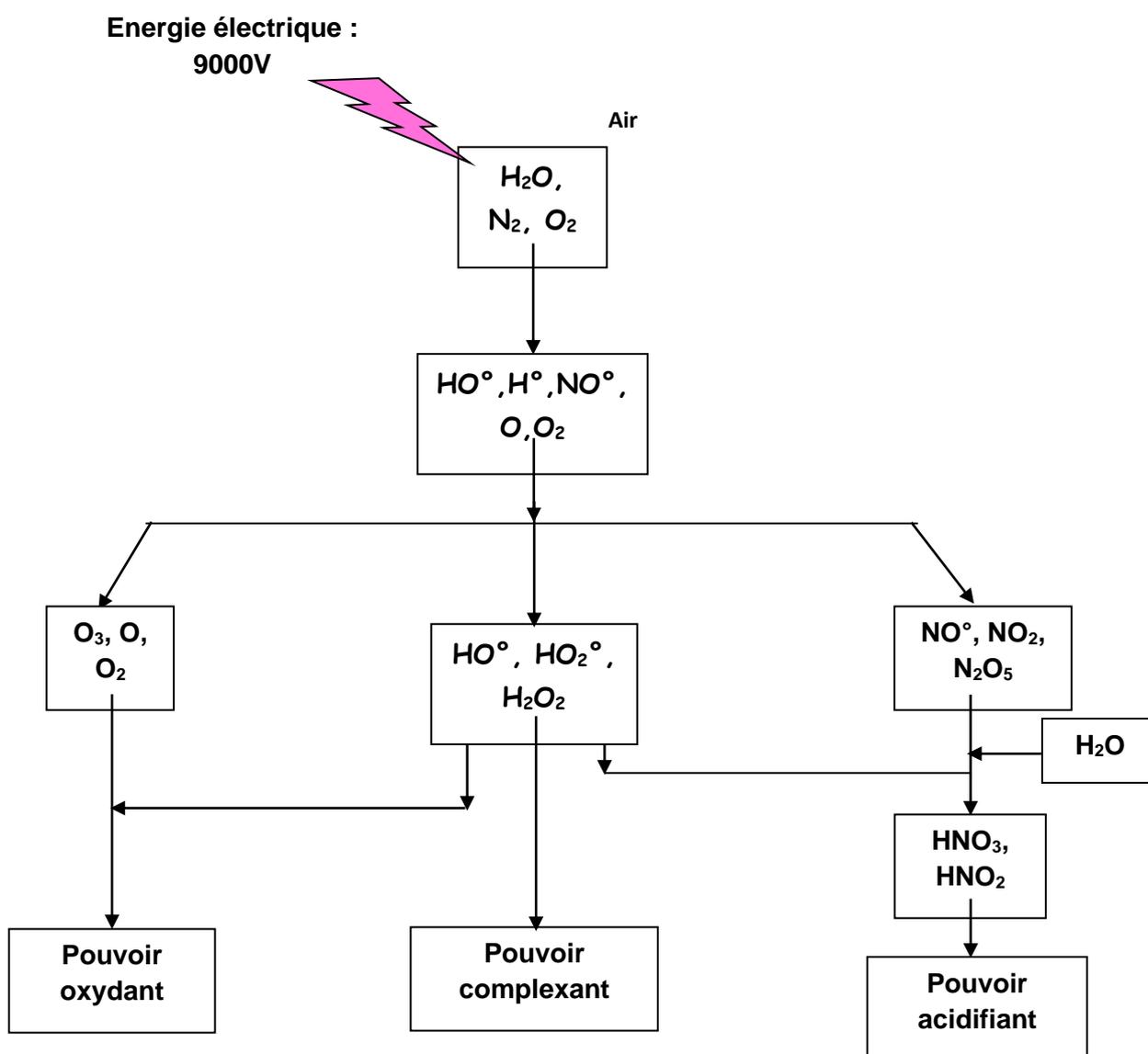


Figure. IA.5. Espèces générées par le plasma d'air humide.

I_A.7. Application du plasma d'air humide de type glidarc à la dépollution

Plusieurs travaux ont pu mettre en avant la propriété oxydante du plasma *glidarc* et ainsi le recommander comme une alternative à la dépollution des effluents gazeux ou liquides. D'ailleurs, L'action oxydante du plasma sur de nombreux polluants organiques en phase aqueuse a été testée et a donné des résultats prometteurs. Le laboratoire STEVA prend en charge les déchets solides [21] ainsi que les effluents liquides, notamment :

- ❖ La dégradation de colorants de structures variées, Orange II, Jaune Supranol 4 GL, Rouge Nylosane F3 GL, NET, Orange I (colorants azoïques), Vert Malachite, Cristal Violet (colorants triphénylméthanes), Acid Green 25 (colorant anthraquinonique) [22-24] ;
- ❖ La dégradation d'une solution de bisphénol A [25] ;
- ❖ La dégradation de tensio-actif en solution aqueuse [26] ;
- ❖ La dégradation de rejets pollués d'industrie textile [27] ;
- ❖ L'élimination des ions nitrites générés par plasma sous des conditions analytiques [28].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Lehner « L'état de plasma le feu de l'univers », Ed, Vuibert, 2004.
- [2] J.L Delcroix et A. Bers, « Physique des plasmas »
- [3] S. Yesodharann, « Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes », Current Science, 82, (9), 2002, pp.1112- 1122.
- [4] Encyclopédie Encarta 2008 /plasma
- [5] A.M Pointu, J. Perrin, J. Jolly « Plasma froid de décharge, Propriétés électriques», Techniques de l'ingénieur, Traité : Génie électrique D2, Edition Technip, 2000.
- [6] A. Czernichowski «Traitement des effluent gazeux »,
- [7] J.L Cormier « dépollution des effluents gazeux », Image de la physique, 2003
- [8] M.R. Ghezzar, « Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels», thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2007.
- [9] D. Moussa, F. Moras, B. Benstaali, A. Addou, J.L Brisset, « Interaction Plasma/solution : Quelques expériences simples et illustratives », Bull.Uni. Phys., 93, 1999, pp.223 – 236.
- [10] D. Moussa, « Destruction du tributylphosphate par effluvage électrique. Utilisation d'un réacteur à décharges glissantes », thèse de doctorat, université de Rouen, France, 1999.
- [11] H. Lesueur , A. Czernichowski, J. Chappelle « Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharges électriques glissantes ». Brevet Français, 1988, 2. 639.172.
- [12] A.A. Fridman, A.Petrousov, J. Chapelle, J. M.Cormier, A. Czernichowski, H.Lesueur, J. Steveleft « Modèle physique de l'arc glissant », J. Physic. III, 4, 1994, pp. 1449-1465
- [13] F. Abdelmalek, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2003.
- [14] E. Hnatiuc, « Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants », Ed. Tec& Doc, 2002, Paris.
- [15] B. Benstaali, « Etude des propriétés chimiques des espèces HO° et NO° créées par un plasma non thermique d'air humide de type *Glidarc*. Application au traitement d'aciers inoxydables », thèse de doctorat, Université de Sidi Belabbes, Algérie, 2001.
- [16] B. David, P. Boule, « Phototransformation of hydrophobic pollutants in aqueous medium. 1- PAHs adsorbed on silica », Chemosphere, 26, 1993, pp.1617-1630.

- [17] A. Mallakin, D.G. Dixon, B.M. Greenberg, « Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation», *Chemosphere*, 40, 2000, pp.1435-1441.
- [18] F.J. Rivas, F.J. Beltran, B. Acedo « Chemical and photochemical degradation of Acenaphthylene. Intermediate identification » *J. Hazard. Material*, 75, 2000, pp. 89-98
- [19] K. Aitali, « Wastewater depollution by photocatalytic and biodegradation processes», *Communication, eau & développement durable*, 2002, Université Hassan II, Maroc.
- [20] K. Marouf Khelifa , « Etude de certaines propriétés fondamentales du glidarc Elimination de polluants par le système combiné plasma catalyse et par adsorption », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2007..
- [21] N. Guermoud, F. Ouadjnia, F. Abdelmalek, F. Taleb, A. Addou “Municipal solid waste in Mostaganem city (Western Algeria) “
- [22] F. Abdelmalek, B. Benstaali, J.L. Brisset and A. Addou, «Plasma degradation of dyes Orange II and Malachite Green in water by gliding arc» *Oriental Journal of Chemistry* (2005), Volume 21, p21-24.
- [23] F. Abdelmalek; S. Gharbi; B. Benstaali; A. Addou; J.L Brisset, . "Plasmachemical degradation of azo Dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste", *Water. Research.*, (2004), 38.2338-2346.
- [24] M R. Ghezzar; F. Abdelmalek; M. Belhadj; N Benderdouche; A. Addou. “Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic Acid Green 25 in solution with TiO₂” *Applied Catalysis B, Environmental* (2007) 72 ; 304-313
- [25] F. Abdelmalek, RA. Torres,E. Combet, C. Pulgarin , C. Petrier, A. Addou. “Gliding Arc “Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions” *Separation and Purification Technology* (2008) 63, 30-37
- [26] K. Marouf-Khelifa, F. Abdelmalek, A. Khelifa, A. Addou “TiO₂-assisted degradation of a perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge “*Chemosphere* (2008) 70, 1995-2005
- [27] MR Ghezzar, F. Abdelmalek; M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou. “Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO₂ catalyst“ *.Journal of Hazardous Materials: article in press*
- [28] K. Khelifa-Marouf, F. Abdelmalek, M. Belhadj, JL Brisset, A. Addou “Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solution treated by gliding arc discharge” *Separation and Purification Technology* 50 (2006) 373-379

Partie *B*

Généralités sur les colorants

I_B.1. Historique des colorants

L'utilisation de la couleur remonte aux origines de l'humanité. Depuis la préhistoire jusqu'à nos jours la maîtrise de la couleur a été un souci constant de nos civilisations. Il y a 30 000 ans déjà, l'homme des cavernes utilisait des pigments naturels pour réaliser les fresques qui ornaient les parois des grottes. Ces colorants étaient extraits des plantes, des fruits, des arbres, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Jusqu'au jour où une découverte importante est survenue en 1856 [1], alors qu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant. Le colorant qu'il synthétisa devint célèbre sous l'appellation de mauve. Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus utilisés que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance [2].

I_B.2. Nature des colorants

On définit le plus souvent une substance colorante par sa capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible de la lumière. Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre colorant et pigment est bien plus importante. Puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires pour assurer la cohésion avec le support. En revanche, les colorants présentent une certaine affinité vis-à-vis des matériaux à teindre, qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat [3].

I_B.3. Relation entre la structure moléculaire des colorants et la couleur

Les chimistes furent toujours intrigués par la relation entre la couleur et la constitution chimique des colorants. Dès 1868 Graebe et Liebermann, connus par leurs travaux sur la synthèse de l'alizarine, avaient déjà remarqué que les colorants étaient des composés chimiquement insaturés. Mais, à ce sujet, la théorie la plus célèbre et celle établie par Witt en 1876 d'après laquelle la coloration est due à la présence dans la molécule de groupements insaturés, les chromophores, et des groupements ionisables les auxochromes, le tout formant ce que l'on appelle un chromogène.

Cette théorie a été largement développée et corrigée grâce à l'évolution des connaissances dans le domaine de la mécanique quantique.

Dès lors, il est établi que les chromophores sont des systèmes comportant un nombre suffisant de doubles liaisons conjuguées où les électrons sont délocalisés, associés à des donneurs et à des accepteurs d'électrons : les auxochromes [3].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans le tableau. I_B.1.

Tableau I_B.1. Les principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N = N-)	Amine Tertiaire (-NR ₂)
Azomethine (-CH = NH)	Amine secondaire (-NRH)
Carbonyle (>C = O)	Amine primaire (-NH ₂)
Ethylénique (>C = C<)	Hydroxyl (-OH)
Methine (-CH=)	Méthoxy (-OCH ₃)
Nitro (-NO ₂)	Bromo (-Br)
Nitroso (-N = O)	Chloro (-Cl)
Thiocarbonyle (>C = S)	Iodo (-I)

I_B.4. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent, soit sur leur composition chimique, soit sur leur méthode d'application aux différents substrats que sont : les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc.

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule.

L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire, une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent les plus souvent des noyaux aromatiques.

Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types : NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale : la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique, celle des groupements sulfoniques caractérise les colorants acides [3].

I_B.4.1. Classification chimique

On distingue les principales familles suivantes : les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthiniques, colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane, colorants du phtalocyanine, colorants nitrés et nitrosés.

I_B.4.1.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante, tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matière colorantes, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène (figure I_B.1.) sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Le groupe azo peut être « répété » plusieurs fois dans la molécule pour obtenir des diazoïques, triazoïques, etc. [4].

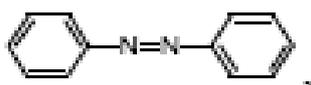


Figure. I_B.1. Azobenzène

I_B.4.1.2. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène. La figure I_B.2 montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [4].

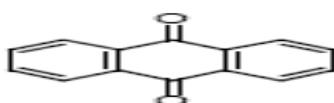


Figure. I_B.2. Un noyau quinonique

I_B.4.1.3. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo, déjà utilisé par les Égyptiens il y a quelques milliers d'années. L'indigo est un des plus anciens colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes.

De façon générale, les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage [4].

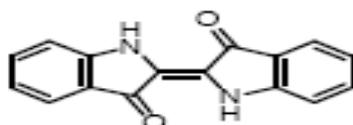


Figure. I_B.3. Structure de l'indigo

I_B.4.1.4. Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane

Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité d'entre eux ayant été découverts à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinonique, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances, du jaune au bleu en passant par le rouge et même le vert. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetière et textile pour teindre le nylon, la soie et le coton.

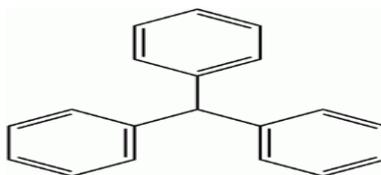


Figure. I_B.3. Structure du triphénylméthane

I_B.4.1.5. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [4].

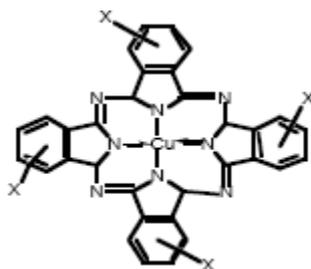


Figure. IB.5 .Structure de base des phtalocyanines

IB.4.1.6. Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)

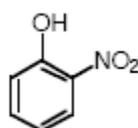


Figure. IB.6. Structure de base des colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel. Ce sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitrosophénols en position ortho [3,4].

IB.4.2. Classification tinctoriale

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

IB.4.2.1. Colorants acides (anioniques)

Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides surtout : COOH, SO₃H et SO₃Na. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule du colorant au sein du solvant [5].

I_B.4.2.2. Colorants basiques (cationiques)

Ce sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino $-NH_2$ ou imino $=NH$. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane [5,6].

I_B.4.2.3. Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau. Ainsi, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leucodérivé, qui, de surcroît, présente de l'affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble, qui reste emprisonnée dans la fibre. Employés pour la teinture du coton, les colorants au soufre conduisent en général à des nuances relativement ternes. Cependant, leurs procédés de fabrication étant peu coûteux, ils sont principalement utilisés pour réaliser des coloris foncés dans les tons noirs, bleus, bruns et verts [3].

I_B.4.2.4. Colorants de cuve

Les colorants de cuve, tout comme les colorants au soufre, sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. Cette opération était anciennement appelée la préparation d'une cuve. Par la suite, l'expression de cuve a été étendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu est l'indigo. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean [3].

I_B.4.2.5. Colorants réactifs

Les colorants réactifs, développés dans les années cinquante, contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phthalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente très solide avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

I_B.4.2.6. Colorants azoïques insolubles

Les colorants azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. En effet, au cours d'une première étape le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Il est ensuite traité avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation,

entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Ces colorants sont utilisés en teinture ou en impression des fibres cellulosiques, notamment dans les tons jaunes, orange et rouges.

I_B.4.2.7. Colorants dispersés ou plastosolubles

L'apparition des fibres synthétiques (polyamide, polyester, acrylique), particulièrement hydrophobes, a nécessité le développement d'un nouveau type de colorants. Généralement de nature azoïque ou anthraquinonique, ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de se fixer sous la forme d'une solution solide, d'où leur dénomination de plastosolubles.

I_B.5. Elimination des colorants

La coloration de l'eau polluée par des colorants organiques est atténuée lorsque les liaisons $>C=C<$, $-N=N-$ et $>C=O$ et sont rompues ainsi que les cycles aromatiques et hétérocycliques. Pour réduire la couleur du rejet liquide, il existe différentes méthodes de traitement.

Les traitements classiques appliqués sont basés sur des méthodes physiques de transfert de masse (décantation, filtration, adsorption des polluants sur du charbon actif) [7], l'oxydation chimique à l'ozone [8], au chlore, ou par voie biologique [9]. L'expérience montre que tous ces procédés sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire. En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et mêmes toxiques. De plus certains produits résistent à ce type de traitement. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques. D'où la nécessité de rechercher de meilleures alternatives. De nouveaux procédés de traitement ont été proposés tels que les Procédés d'Oxydation Avancées (POA) [10-16], très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques récalcitrants. Ces techniques sont basées sur l'utilisation des radicaux hydroxyles comme oxydant primaire pour la dégradation de polluants organiques [17].

I_B.6. Dégradation par les procédés d'oxydation avancée

I_B.6.1. La photolyse combinée avec H₂O₂

Ce procédé conduit à une production des $\cdot OH$ à partir d'une irradiation de H₂O₂ qui se décompose en $\cdot OH$. Ce dernier se greffe aux molécules du polluant en causant leurs oxydations.



I_B.6.2. Oxydation par Fenton

Oxydation par Fenton : la méthode consiste à ajouter une solution de fer (II) à H₂O₂ une oxydation des ions ferreux en ion ferriques conduit a une production des radiaux hydroxyles.



Mais ce procédé est caractérisé par un temps de traitement plus ou moins long.

I_B.6.3. Photofenton

Ce procédé combine celui de fenton aux rayons UV ; la présence de fer II amène à une meilleur activation de décomposition du peroxyde d'hydrogène et plus de production des $\cdot OH$ avec une régénération des ions ferreux [18].



I_B.6.4. La photocatalyse

Cette méthode est très connue dans le traitement des eaux à cause de son efficacité photocatalytique de dégradation démontré sur les colorants azoïques. Le concept de la dégradation photocatalytique est simple ; un semi-conducteur solide stable est irradié pour stimuler des réactions à l'interface solide/liquide [19]. L'excitation photonique conduit à la

création de paires électrons (e^-)- trou positif (h^+) résultant du passage des électrons de la bande de valence (BV) du semi-conducteur à la bande de conduction (BC) à travers la bande interdite (BI). Ces paires « $e^- - h^+$ » sont des systèmes oxydoréducteurs puissants qui conditionnent l'habilité des catalyseurs à détruire la plupart des polluants organiques adsorbés sur leurs surfaces.

Ib.6.5.Irradiation ultrasonique

L'introduction de l'énergie ultrasonique au sein d'un liquide provoque des cavitations hydroélectroniques [20, 21,22]. L'application d'une gamme de fréquence allant de 15 kHz à 1MHz est nécessaire. Cet effet de cavitation implique l'oscillation du rayonnement des cavités gazeuses préexistantes par un changement périodique de pressions des ultrasons. L'implosion rapide d'éventuelles bulles de gaz instables cause un échauffement adiabatique dans la phase vapeur de la bulle. De cette façon, de hautes températures et pressions localisées et transitoires sont atteintes. Ex : $P > 300$ bar et $T > 3300$ K en solutions aqueuses. Ces conditions vigoureuses invoquent la dissociation et la pyrolyse de la phase liquide des molécules et des composés cibles présents.

L'eau est dissociée en radicaux hydroxyles et en atomes d'hydrogène (eq. Ib.7). Les composés organiques sont dissociés en radicaux (eq. Ib.8, Ib.9), alors que les groupements fonctionnels carboxyle et nitro sont détruits (eq. Ib.10, Ib.11)



Ib.6.6 .Radiolyse

L'irradiation de l'eau pure par des photons hautement énergétiques ou par des électrons dissocient les molécules d'eau en radicaux hydroxyles et en atomes d'hydrogène ou en molécules d'eau ionisées [23,24].

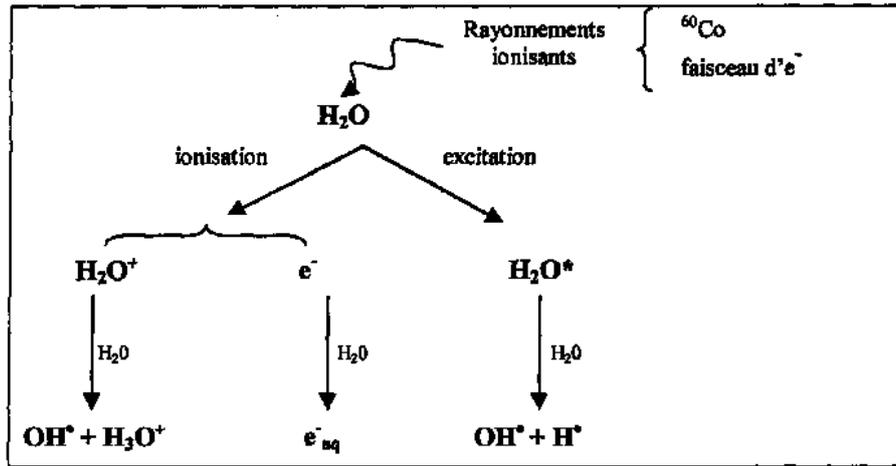


Figure. IB.7. Schéma de la radiolyse de l'eau

Ainsi, le procédé radiolytique conduit à la formation, à la fois, d'entités oxydantes et réductrices dans des proportions identiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] « Les colorants » <http://huseyin.kilic.free.fr/synthetiques.htm>
- [2] Encyclopédie Encarta2008/ colorants
- [3] Encyclopédie Universalis 2008/ Colorants
- [4] E. Zawlotzki Guivarch « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé ‘ électro-fenton’ application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne –La –Valle, 2004.
- [5] M. Hedayatullah, «Les colorants synthétiques», Presses universitaires de France, Paris, PP:166.
- [6] K. Winnacker, L. Kücheler, « Chimie organique, 3^{ème} partie », Edition Eyrolles, Paris, (1968), pp: 5-147.
- [7] S. H. Kim, H.H. Ngo, H.K. Shon, S. Vigneswaran, ‘Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon’ Separation and Purification Technology 58 (2008) pages 335–342
- [8] J. Benner, E. Salhi, T. Ternes, U. V. Gunten, ‘Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation’ Water Research, Volume 42, Issue 12, June 2008, Pages 3003-3012
- [9] M. Hjorth, M. L. Christensen, P. V. Christensen, ‘Flocculation, coagulation, and precipitation of manure affecting three separation techniques’ Bioresource Technology, Volume 99, Issue 18, December 2008, Pages 8598-8604
- [10] M. Tekbaş, H. C. Yatmaz, N. Bektaş, ‘Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst’, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 115, Issue 3, Pages 594-602
- [11] S. Popiel, Z. Witkiewicz, M. Chrzanowski, ‘Sulfur mustard destruction using ozone, UV, hydrogen peroxide and their combination’ Journal of Hazardous Materials, Volume 153, Issues 1-2, May 2008, pages 37-43.
- [12] N. Daneshvar, M.A. Behnajady, M. Khayyat A. Mohammadi, M.S. Seyed Dorraji, ‘UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling’ Desalination, volume 230, Issues 1-3, 30 September 2008, pages 16-26

Chapitre I. Synthèse bibliographique.

- [13] J. Chen, L. Zhu, 'Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite', *Catalysis Today*, Volume 126, Issues 3-4, 30 August 2007, pages 463-470
- [14] J. Li, S. Liu, Y. He, J. Wang, 'Adsorption and degradation of the cationic dyes over Co doped amorphous mesoporous titania-silica catalyst under UV and visible light irradiation', *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 115, Issue 3, 1 November 2008, pages 416-425
- [15] M. Saquib, M.A. Tariq, M.M. Haque, M. Muneer, ' Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process', *Journal of Environmental Management*, volume 88, Issue 2 July 2008, pages 300-306.
- [16] M. Laroussi, F. Leipold," Evaluation of the roles of reactive species, heat and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasma at atmospheric pressure". *Int. J. Mass Spectrom.* 233 (2004) 81-86.
- [17] S.Bouafia .Chergui « Photocatalyse solaire, une solution pour la dépollution des eaux » Bulletin n°7 Des Energies Renouvelable, Centre de Développement des Energies Renouvelable, ALGERIE Juin 2005
- [18] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, «The use of iron in advanced oxidation processes», *J. Adv. Oxid. Technol*, (1996), 1 (1), 18-26.
- [19] K. Aitali, « Wastewater depollution by photocatalytic and biodegradation processes», Communication, Eau & Développement Durable, 2002, Université Hassan II, Maroc.
- [20] M.R. Hoffman, I. Hua, R. Höchemer, «Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water», *Ultrason. Sonochem*, (1996), 3, 163-172.
- [21] K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz, «Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms», *J. Phys. Chem*, (1983), 87, 1369-1377.
- [22] C. Petrier, M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, V. Renaudin, N. Gondrexon, "Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: Comparison of the degradation rates at 20 and 487 kHz", *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10514–10520.
- [23] X.N. Pan, M.N. Schuchmann, C. Von Sonntag, «Oxidation of benzene by the OH^\bullet radical. A product analysis by pulse radiolysis»
- [24] K. Lin, W.J. Cooper, M.G. Nickelsen, C.N. Kurucz, T.D. Waite, «Decomposition of aqueous solution of phenol using high energy electron beam irradiation- A large scale study», *App. Radiat Isot*, (1995), 46 (12), 1307-1316.

Partie *A*

Matériels et méthodes

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le dispositif qui va servir à notre travail, ainsi que les conditions opératoires et les méthodes analytiques.

II_A.1. Montage expérimental : le glidarc

Nous disposons dans le laboratoire STEVA de deux types de dispositif plasmagène ; le premier doté d'un réacteur ouvert (réacteur de type I), le second fonctionnant avec un réacteur fermé (réacteur type II).

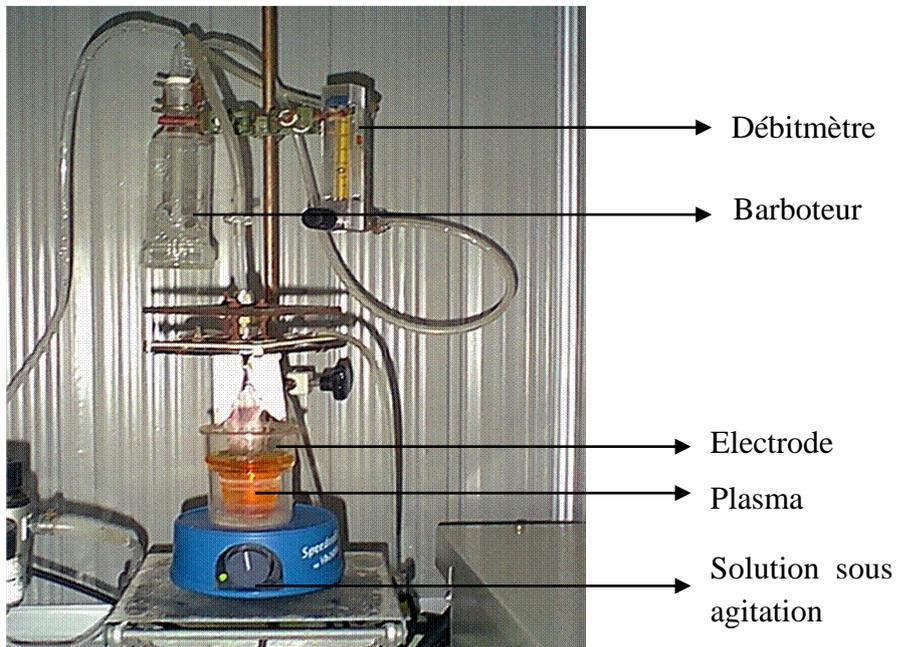
II_A.1 .1.Dispositif avec réacteur ouvert

Le dispositif à réacteur ouvert tel qu'il est présenté dans la photographie (II.1) est adapté aux traitements des solides et liquides ; il est adapté à certains traitements mais possède un inconvénient majeur qui est l'évaporation importante de la solution à traiter et la perte des espèces plasmagènes. De ce fait la réactivité est limitée, de même que le temps de traitement.

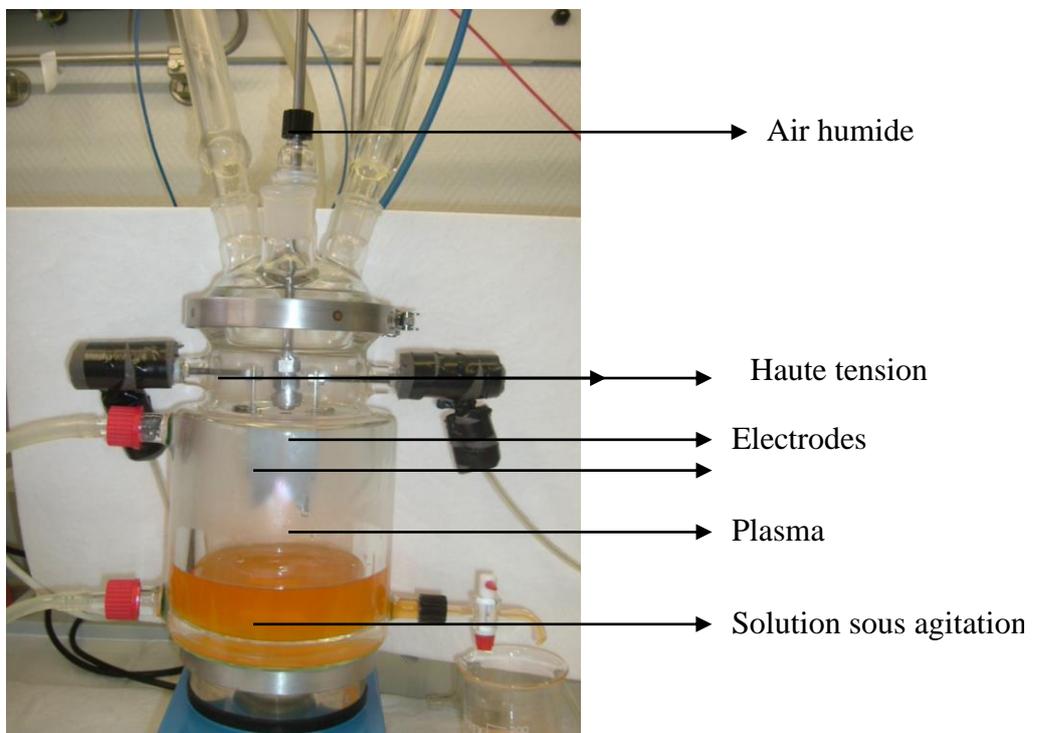
II_A.1 .2.Dispositif avec réacteur fermé (type II)

Pour palier aux inconvénients du réacteur ouvert, un réacteur clos plus performant a été développé par l'équipe du laboratoire LEICA de l'Université de Rouen sous la direction du Professeur J.L BRISSET.

Ce dispositif permet de centraliser les espèces diffusantes vers la cible à traiter, de condenser les vapeurs d'eau, d'avoir une capacité plus importante, de prolonger les temps de traitement et d'avoir par, conséquent, une grande réactivité. La photographie (II.2) représente la dispositif de type II



Photographie. II.A.1. Dispositif du réacteur ouvert



Photographie. II.A.2. Dispositif du réacteur fermé

Chapitre I. Synthèse bibliographique.

Les paramètres géométriques et mécaniques ont été déterminés après optimisation et maintenus constants durant tout notre travail.

IIA.1 .2.1.Le débit d'air

La variation du débit d'air influe sur la réactivité des espèces générées par le plasma. la composition du plasma change puisque à faible débit les espèces azotées sont majoritaires donnant au panache une couleur jaune pâle, tandis qu'à débit plus élevé, un panache de couleur rose violette indique une forte présence des espèces oxygénées. Nous avons travaillé avec un débit de 700 l/h pour un volume de solution à traiter de 180 ml.

IIA.1 .2.2.Gaz plasmagène

Les gaz plasmagènes utilisés peuvent être l'oxygène, l'argon, l'air, ...etc. Pour notre étude, nous avons utilisé l'air saturé en eau qui est, d'une part, économique et, d'autre part génère des espèces oxydantes $\bullet\text{OH}$ et acidifiantes $\text{NO}\bullet$. Les espèces ont été quantifiées par B. BENSTAALI dans un travail antérieur [1].

IIA.1 .2.3.Le diamètre de la buse d'air

A débit élevé, un diamètre faible permet d'avoir un jet de gaz étroit favorisant une diffusion rapide et importante d'espèces réactives, le diamètre de la buse utilisée est fixé à 1 mm

IIA.1 .2.4.L'écart inter électrode

Cet écart doit être optimisé selon la taille des électrodes, l'arc électrique ne peut s'amorcer si les électrodes sont trop rapprochées ou trop éloignées. L'écart a été maintenu à 2 mm.

IIA.1 .2.5.La distance électrode-cible

Les électrodes doivent être suffisamment rapprochées de la cible à traiter en évitant, d'éclabousser les électrodes et les parois du réacteur. Une distance adéquate permet de minimiser le temps de traitement par diffusion plus rapide d'espèces plasmagènes. la distance avec laquelle nous avons travaillé est de 3 cm

Les figures (IIA.1) et (IIA.2) montrent les schémas des deux dispositifs utilisés dans ce travail.

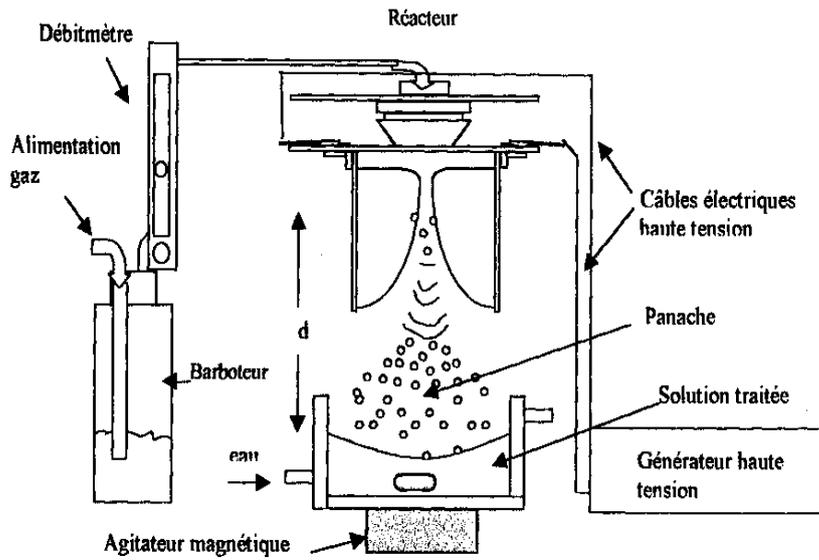
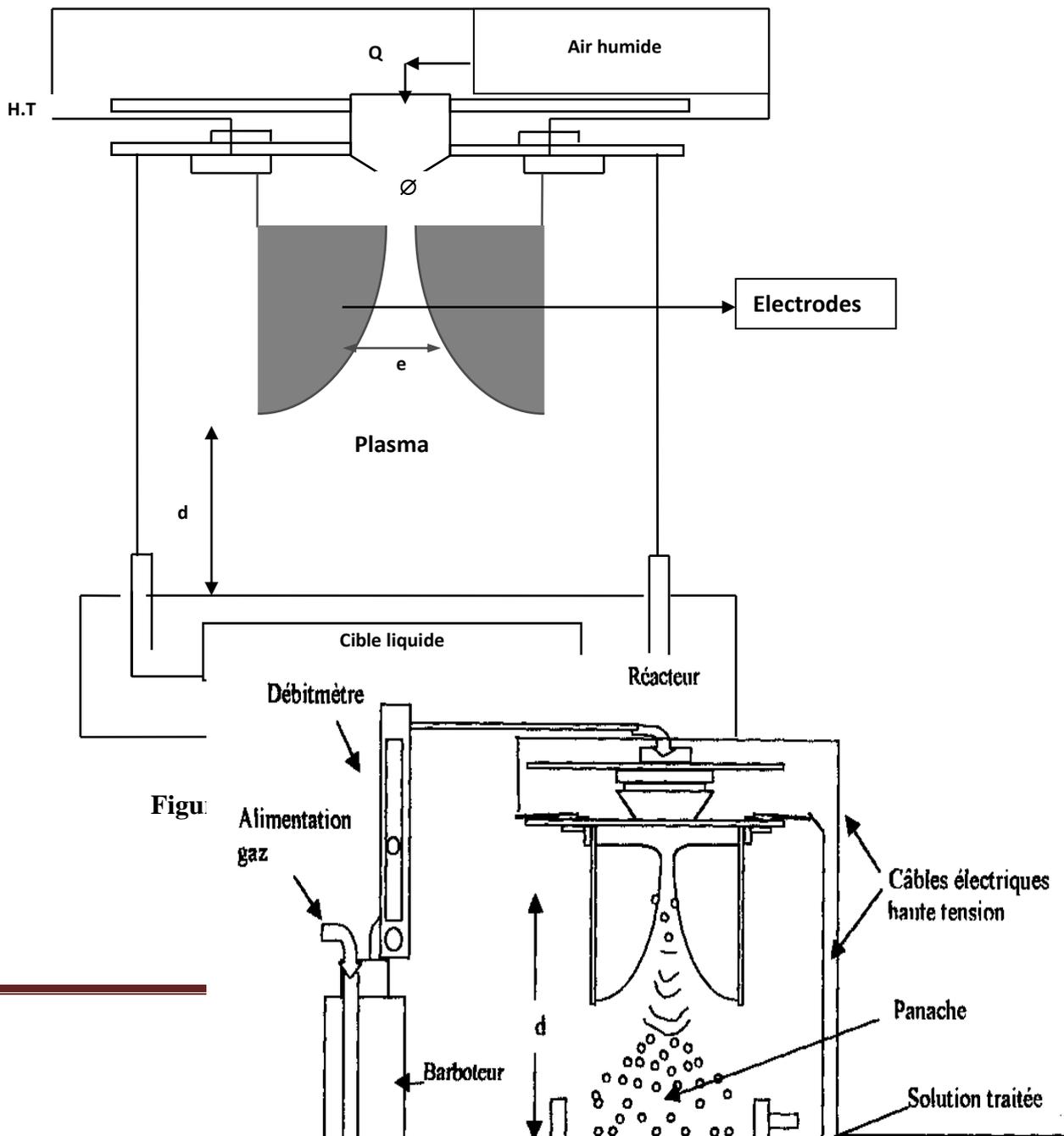


Figure. II.A.1. Schéma du dispositif ouvert



Figur

II_A.2. Méthodologie analytique

Les techniques analytiques utilisées au cours de ce travail sont :

- ❖ La spectrophotométrie UV/Visible pour le suivi de la décoloration ;
- ❖ L'analyse volumétrique pour la détermination de la demande chimique en oxygène DCO ;
- ❖ L'analyse électrochimique pour la détermination du pH et de la conductivité ;
- ❖ L'analyse colorimétrique pour évaluer la concentration des nitrites et des nitrates.

II_A.2.1. Spectrophotométrie UV /Visible [2]

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée, plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \log (I_0/ I) = \varepsilon.l.C$$

Où,

A: absorbance;

ε : coefficient d'extinction molaire;

C: concentration de l'échantillon ;

l: épaisseur de la cuve.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible Hélios Gamma et Delta.

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement.

Le taux de la décoloration est calculé selon la formule

$$\text{Taux de décoloration } R (\%) = 100 \cdot (A_0 - A_t) / A_0$$

Où,

A_0 : absorbance initiale de l'échantillon ;

A_t : absorbance de l'échantillon pour une durée de traitement donnée.

IIA.2.2. Demande Chimique en Oxygène (DCO) [3]

Principe

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) est la quantité d'oxygène consommée par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont pas, par exemple, oxydés dans ces conditions).

Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4 catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques) et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) (agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate).

Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$), sachant que la concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'.

Un essai à blanc sera réaliser et , où l'eau à analyser sera remplacée par de l'eau distillée.

Mode opératoire

5 ml de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures sur une plaque chauffante. Après refroidissement, le volume de l'échantillon est complété à 75 ml avec de l'eau distillée ensuite titrée avec le sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

La réaction de dosage (oxydoréduction) est la suivante :



La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$DCO = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0}$$

V_2 est le volume en ml de sel de Mohr versé pour l'échantillon

V_1 est le volume en ml de sels de Mohr pour l'essai à blanc

V_0 le volume de la prise d'essai

C le titre du sel de Mohr

La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de chaque composé organique. La formule utilisée pour ce calcul est la suivante :

$$\text{Taux de dégradation R (\%)} = 100 * (DCO_0 - DCO_t) / DCO_0$$

Où,

DCO_0 : la demande chimique en oxygène initiale ;

DCO_t : la demande chimique en oxygène à un temps de traitement donné.

II.A.2.3. Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI [4]

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites. Ce qui permet d'évaluer les quantités de nitrites, générées par le plasma.

Le complexe coloré jaune absorbe à la longueur d'onde 435 nm. Alors l'intensité qui est proportionnelle à la concentration des nitrites, peut être évaluée par une méthode spectrophotométrique. Nous réalisons, alors, une gamme étalon à partir d'une solution étalon de nitrite à 0,0023 g/l.

Réactifs

- Ammoniaque pur.

Chapitre I. Synthèse bibliographique.

- Réactifs de ZAMBELLI :
 - ❖ Acide chlorhydrique (d=1,19) 260 ml
 - ❖ Acide sulfanilique 5 g
 - ❖ Phénol cristallisé 7,5 g
 - ❖ Chlorure d'ammonium 135 g
 - ❖ Eau distillée 625 ml

Nous introduisons dans une fiole de 1 litre l'acide HCl plus l'eau distillée, puis nous dissolvons de l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement dans un bain marie.

Après la dissolution complète, nous ajoutons les chlorures d'ammonium et agitons jusqu'à la dissolution. Après refroidissement, nous complétons avec l'eau distillée.

- Solution mère étalon de NO_2^- à 0,23 g/l
 - ❖ Nitrites de sodium 0,345 g/l
 - ❖ Eau distillée 1000 l
- Solution fille 0,0023 g/l

Courbe d'étalonnage

Dans 7 fioles nous introduisons les différentes solutions filles étalon

N°	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution fille étalon (ml)	0	1	2	5	10	15	20
Eau distillée (ml)	50	49	48	45	40	35	30
Réactif de Zambelli (ml)	2	2	2	2	2	2	2
Attendre 10 minutes							
Ammoniaque pur (ml)	2	2	2	2	2	2	2
[NO_2^-] (mg/l)	0	0,046	0,092	0,23	0,46	0,69	0,92

Mode opératoire

Chapitre I. Synthèse bibliographique.

Nous Prélevons 50 ml d'échantillon à analyser, nous ajoutons 2 ml de réactif de ZAMBELLI puis nous laissons reposer 10 minutes, ensuite nous introduisons 2 ml d'ammoniaque pur.

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée par la figure II.A.3.

Tableau II.A.2. Absorbance à 435 nm en fonction de la concentration en nitrites

ABS_{435nm}	0,000	0,036	0,060	0,118	0,284	0,418	0,541
[NO₂⁻] (mg)	0,000	0,046	0,092	0,230	0,460	0,690	0,920

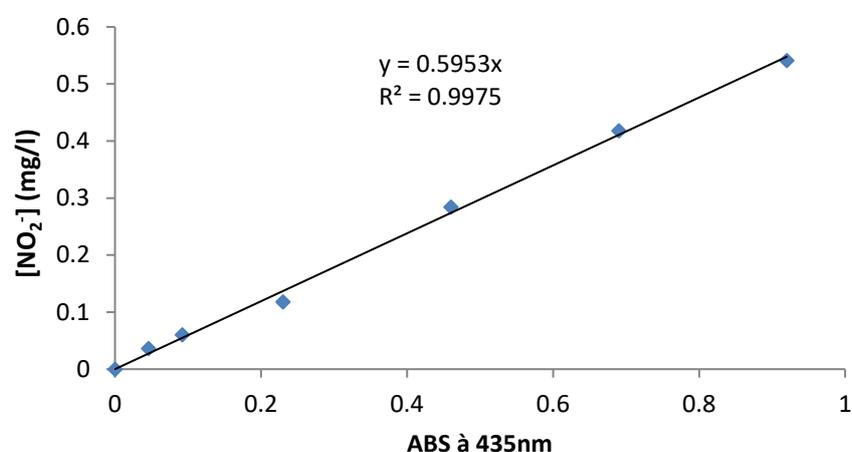


Figure. II.A.3. Courbe d'étalonnage des nitrites

II.A.2.4. Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium [4]

En présence du salicylate de sodium, les nitrates réagissent et donnent du paranitrosalicylate de sodium susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs

- Solution de salicylate a 0,5% à renouveler chaque 24 heures.
- Acide sulfurique (d=1,84)
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium
 - ❖ Hydroxyde de sodium 400 g
 - ❖ Tartrate de sodium et potassium 60 g
 - ❖ Eau distillée 1000 ml

Chapitre I. Synthèse bibliographique.

Faire dissoudre les sels et laisser refroidir

- Solution mère étalon à 0,1 g/l
 - ❖ Nitrate de potassium 0,722 g
 - ❖ Eau distillée 1000 q.s.p
- Solution fille étalon à 0,005 g/l

Courbe d'étalonnage

Dans 7 fioles, nous introduisons les différentes solutions filles étalons,

N°	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution fille étalon (ml)	0	0,8	1	2	3	5	6
Eau distillée (ml)	10	9,2	9	8	7	5	4
[NO₃⁻] (mg/l)	0,0	0,4	0,5	1,0	1,5	2,5	3,0
Salicylate de sodium (ml)	1	1	1	1	1	1	1

Nous procédons à l'évaporation à sec dans un bain marie porté à 75-80 °C, nous humidifions la matière sèche avec 2 ml d'acide sulfurique, nous laissons reposer pendant 10 min, puis nous ajoutons 15 ml de l'eau distillée et 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium qui développe une coloration jaune. Nous effectuons la lecture à 415 nm.

Mode opératoire

Nous Introduisons 10 ml de l'échantillon à analyser, nous ajoutons 1 ml de salicylate de sodium, puis nous poursuivons le même dosage que celui de la courbe d'étalonnage

Nous Préparons un témoin avec 10 ml de l'eau distillée.

Pour une prise de 10 ml, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimé en (mg/l). Pour obtenir la concentration des nitrates, nous multiplions par 4,43.

La courbe d'étalonnage obtenue est montrée sur la figure II_A.4.

Tableau II.A.4. Absorbance à 415 nm en fonction de la concentration en nitrate

ABS_{415nm}	0,000	0,103	0,154	0,327	0,475	0,741	0,901
[NO₃⁻] (mg)	0,0	0,4	0,5	1,0	1,5	2,5	3,0

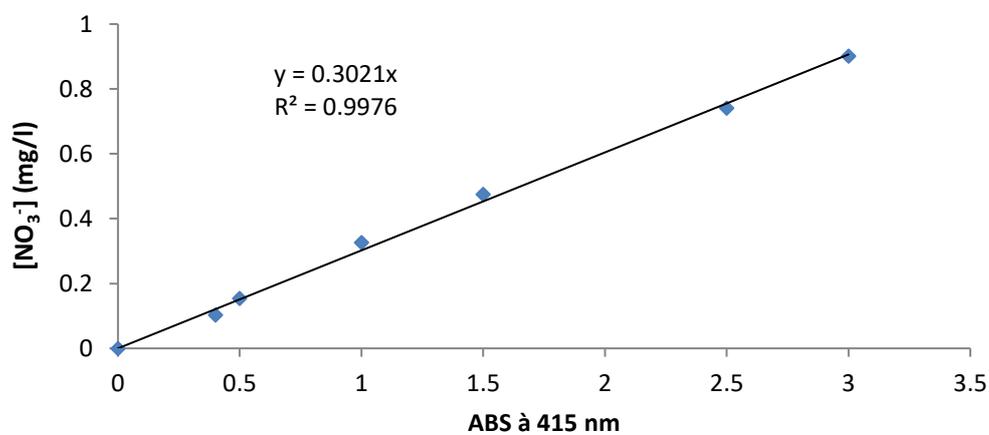


Figure. II.A.4. Courbe d'étalonnage des nitrates

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

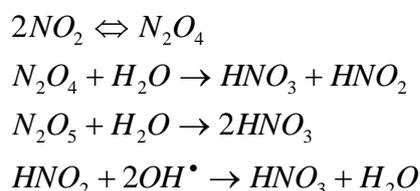
- [1] B. Benstaali, « Etude des propriétés chimiques des espèces OH° et NO° créés par plasma non thermique d'air humide de type glidarc. Application au traitement des aciers inoxydables », thèse de doctorat, Université de Sidi Belabbes, 2000.
- [2] Principe de la spectrophotométrie <http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometrie>
- [3] AFNOR, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-102, 1999
- [4] J. Rodier, « Analyse des eaux de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduaires. Eaux de mer », 7^{ème} Ed., 1996, pp : 42, Dunod, Paris.

Partie *B*

Etude de la formation des nitrites et des nitrates

Introduction

D'après les nombreux travaux effectués dans notre laboratoire, il s'est avéré que le plasma d'air humide a un pouvoir acidifiant suite à la génération des acides nitreux et nitrique. Vu l'importance des nitrites et nitrates, nous allons entreprendre une étude sur leur évolution, par traitement d'une eau distillée. A cet effet, nous avons utilisé deux réacteurs : ouvert et fermé. Dans les deux cas, le suivi des nitrites et des nitrates est effectué par dosage colorimétrique. L'interaction entre la cible aqueuse et le plasma d'air humide conduit à la formation des acides nitreux et nitrique [1-4] à partir des oxydes d'azote (NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5), selon ces réactions [5] :



II_B.1. Evolution des NO_x dans un réacteur ouvert

Une solution de 180 ml d'eau distillée est traitée par glidarc, sous un débit de 700 l/h, dans un réacteur ouvert, afin de suivre l'évolution des nitrites et des nitrates par dosage colorimétrique.

II_B.1.1. Evolution des nitrites dans l'eau distillée

Le dosage des nitrites par colorimétrie a permis d'évaluer la concentration des nitrites générés durant le traitement plasmagène. Les résultats du dosage sont exprimés dans le tableau. II_B.1.

Tableau .II.B.1. Evolution des $[\text{NO}_2^-]$ en fonction du temps de traitement

t (mn)	0	5	10	15	20	30	45	60
$[\text{NO}_2^-]$ (mg/l)	0	82,35	115,97	149,58	138,66	131,09	101,68	78,99

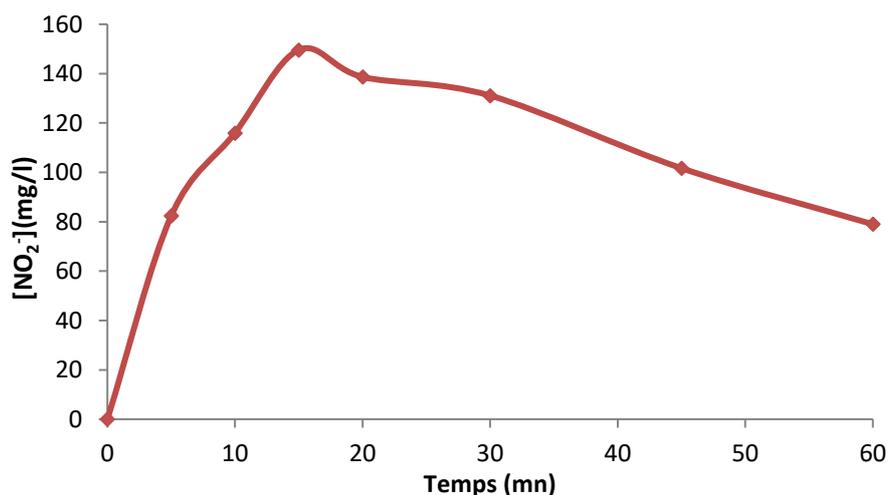


Figure. II.B.1. Evolution des nitrites en fonction du temps de traitement

Nous remarquons que la concentration des nitrites augmente avec le temps, jusqu'à 15 minutes de traitement (figure. II.B.1). Au-delà, elle diminue. Cette allure gaussienne, relative à l'évolution des nitrites, s'explique par l'oxydation de ces derniers en nitrates [6]. Cette oxydation est favorisée par l'acidité du milieu.

II.B.1.2. Evolution des nitrates dans l'eau distillée

Le dosage des nitrates par colorimétrie a donné les résultats exprimés dans le tableau. II.B.2.

Tableau .II.B.2. Evolution des $[\text{NO}_3^-]$ dans fonction du temps de traitement

t (mn)	0	5	10	15	20	30	45	60
$[\text{NO}_3^-]$ (mg/l)	0	17,89	40,62	75,37	131,98	224,36	403,26	542,57

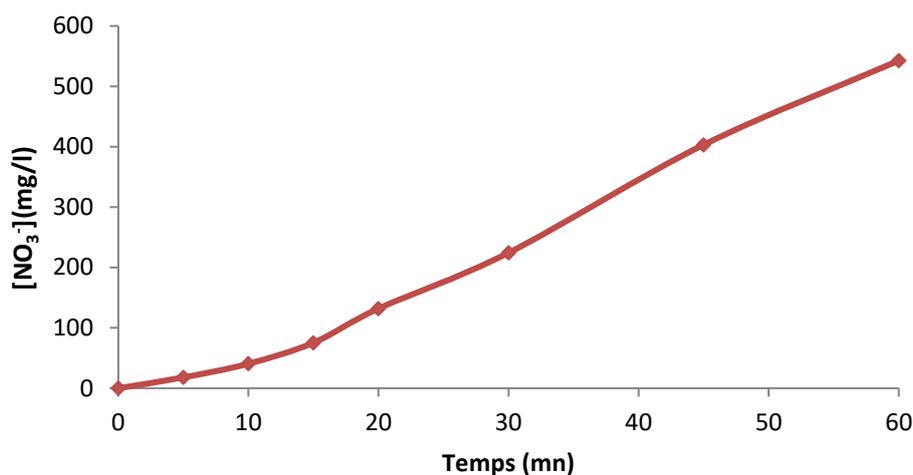


Figure. II.B.2. Evolution des nitrates en fonction du temps de traitement

La quantité des nitrates augmente de façon continue, au fur et à mesure du traitement pour atteindre 542,57 mg/l après 60 minutes de traitement. Cette augmentation est favorisée par l'acidité du milieu, qui catalyse facilitant ainsi l'oxydation des nitrites en nitrates.

II.B.1.3. La corrélation entre les nitrites et les nitrates

La figure (II.B.3) met en évidence l'évolution simultanée des nitrites et des nitrates à 700 l/h, suivi, par colorimétrie.

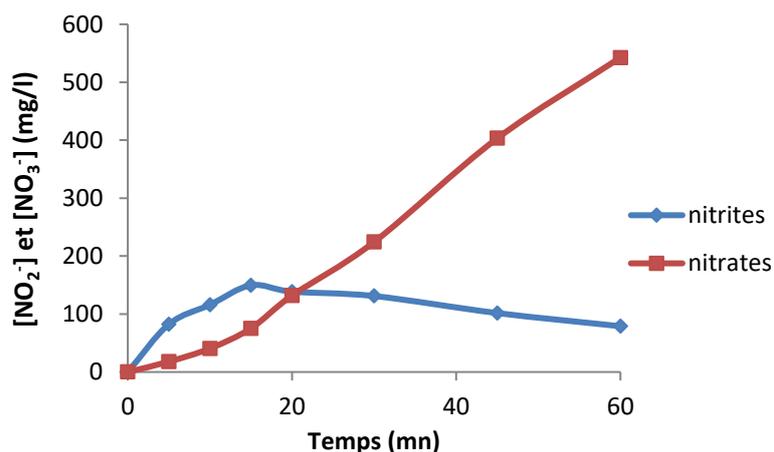


Figure. II.B.3. Evolution des nitrites et nitrates en fonction du temps de traitement

La formation des nitrites en fonction du temps du traitement a été corrélée avec celle des nitrates formés par oxydation. Nous remarquons qu'au début du traitement, il y a beaucoup de nitrites et peu de nitrates. A 15 minutes, nous obtenons un maximum de nitrites correspondant à 149,58 mg/ l. Au-delà, nous notons leur diminution due à leur oxydation en nitrates qui augmente de façon continue.

II.B.2. Evolution des NO_x dans un réacteur fermé

Une solution de 180 ml d'eau distillée est traitée par glidarc sous un débit de 700 l/h, dans un réacteur fermé, afin de suivre l'évolution des nitrites et des nitrates par dosage colorimétrique.

II.B.2.1. Evolution des nitrites dans l'eau distillée

Nous avons suivi le même protocole expérimental que pour le réacteur ouvert, les résultats du dosage sont exprimés dans le tableau .II.B.3.

Tableau .II.B.3. Evolution des $[\text{NO}_2^-]$ en fonction du temps de traitement

t (mn)	0	5	10	15	20	30	45	60
$[\text{NO}_2^-]$ (mg/l)	0	111,76	157,98	201,68	184,03	178,15	137,82	89,92

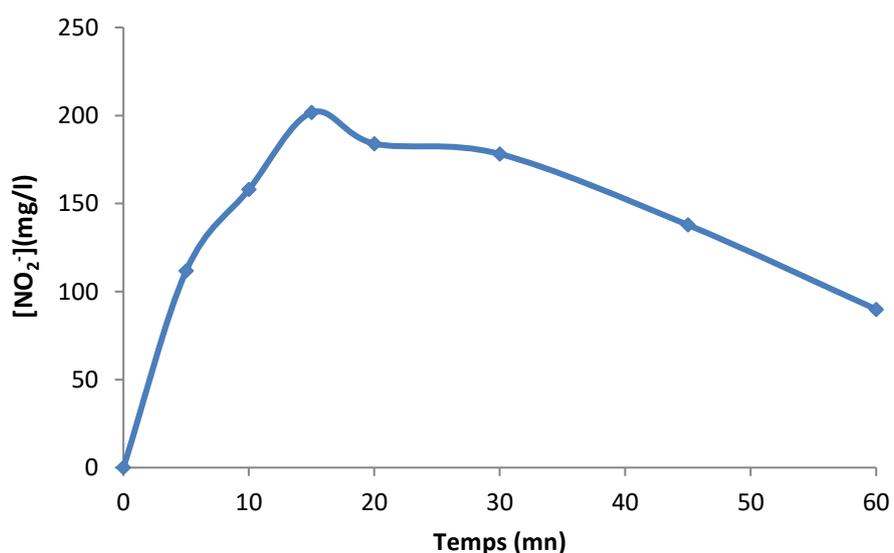


Figure. II.B.4. Evolution des nitrites en fonction du temps de traitement

Chapitre I. Synthèse bibliographique.

Nous remarquons que la concentration des nitrites augmente avec le temps pour atteindre un maximum de 201,68mg/l en 15 minutes puis diminue en fonction du temps. Contrairement au réacteur ouvert où le maximum de nitrites est de 149,58 mg/l, le réacteur fermé est plus réactif, les nitrites apparaissent plus rapidement et avec des quantités supérieures à celles obtenues dans le cas du réacteur ouvert.

II.B.2. Evolution des nitrates dans l'eau distillée

Le dosage des nitrates par colorimétrie a donné les résultats exprimés dans le tableau.II.B.4.

Tableau .II.B.4. Evolution des $[\text{NO}_3^-]$ en fonction du temps de traitement

t (mn)	0	5	10	15	20	30	45	60
$[\text{NO}_3^-]$ (mg/l)	0	22,29	57,34	107,63	175,97	247,82	444,32	607,09

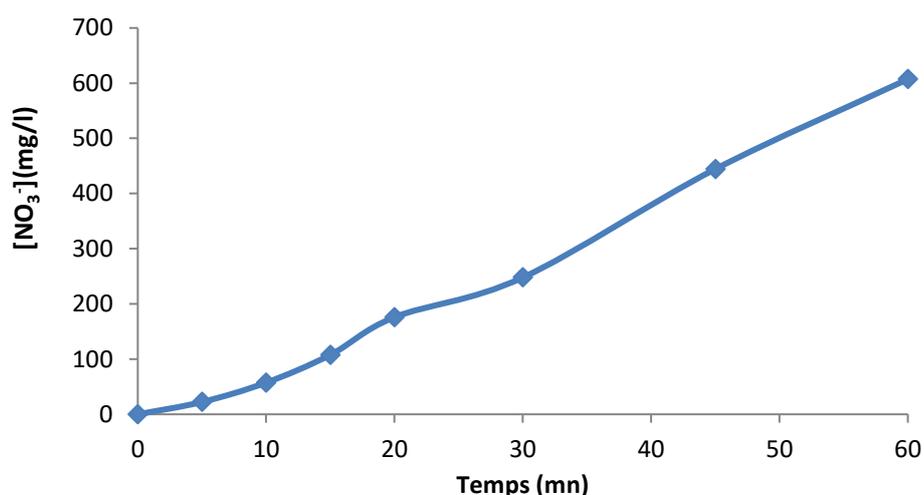


Figure. II.B.5. Evolution des nitrates en fonction du temps de traitement

Nous constatons que, la quantité des nitrates augmente de façon continue au cours du traitement. Nous retrouvons la même évolution que dans le cas du réacteur ouvert. Néanmoins, les valeurs, obtenues sont supérieures. Ceci s'explique par la réactivité du réacteur fermé qui génère plus de nitrites et, par voie de conséquence, plus de nitrates.

II.B.2.3. La corrélation entre les nitrites et les nitrates

La figure (II.B.6) met en évidence l'évolution simultanée des nitrites et des nitrates à 700 l/h suivie par colorimétrie.

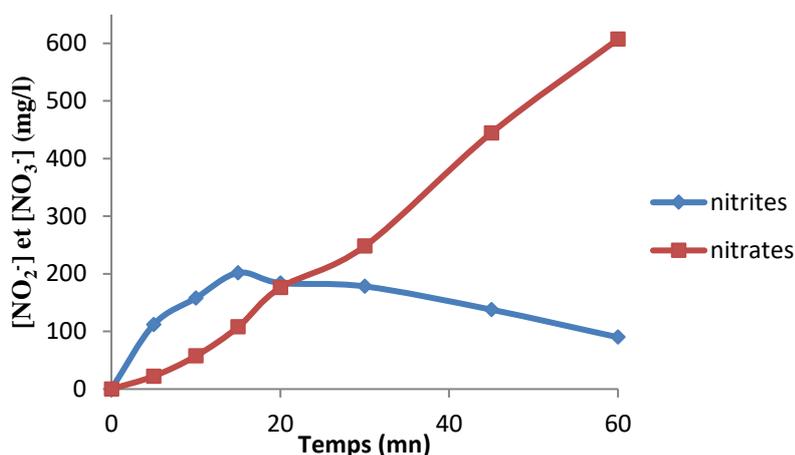


Figure II.B.6. Evolution des nitrites et nitrates en fonction du temps de traitement

Nous remarquons que les nitrites sont présents en grande quantité au début de traitement, comparés aux nitrates. Entre 5 et 15 minutes, la concentration en nitrites augmente de peu, alors que celle des nitrates évolue lentement. Au-delà de 15 minutes de traitement, il y a un changement de pente. Au point d'intersection se trouvant à 20 minutes, la diminution des nitrites commence à être importante, tandis que les nitrates accusent un début d'augmentation importante. Nous pouvons dire qu'à partir de 20 minutes, l'oxydation devient plus significative.

II_B.3. Etude comparative des deux systèmes ouvert et fermé

Pour comparer la réactivité des réacteurs ouvert et fermé, nous avons choisi de mettre sur la figure (II_B.7) l'évolution des nitrites obtenue dans les deux dispositifs. Une étude similaire a été effectuée pour les nitrates.

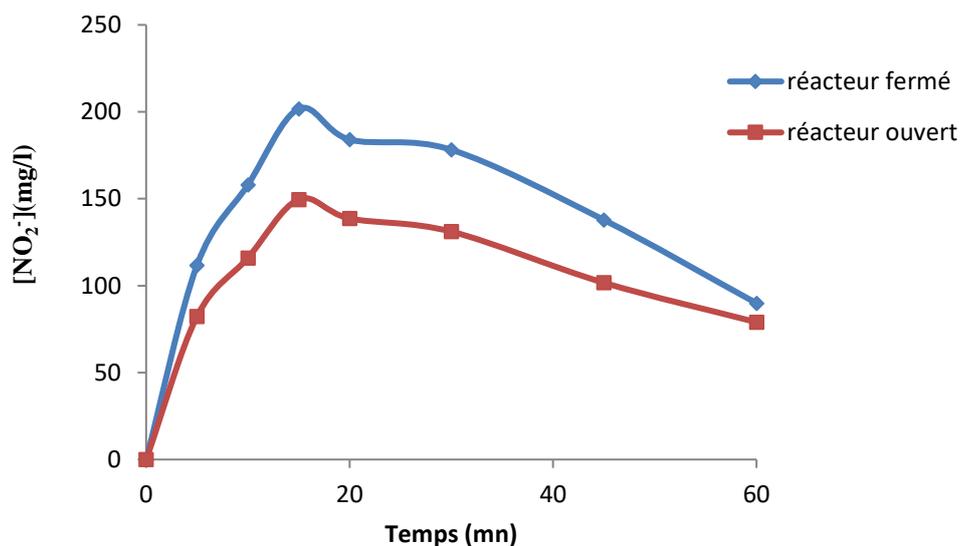


Figure II_B.7. Evolution des nitrites en système ouvert et fermé

La figure (II_B.7) montre la différence entre l'évolution des nitrites dans les deux réacteurs. Le traitement dans un réacteur fermé donne lieu à une diffusion plus importante des nitrites, atteignant un maximum dès les 15 premières minutes. Leur diminution est plus rapide, ce qui signifie une réactivité élevée par effet de leur oxydation en nitrate.

Le traitement dans le réacteur ouvert est moins efficace, car il y a une perte des espèces plasmagènes, donc seule une partie des espèces réactives générées par le plasma se trouve en contact avec la cible.

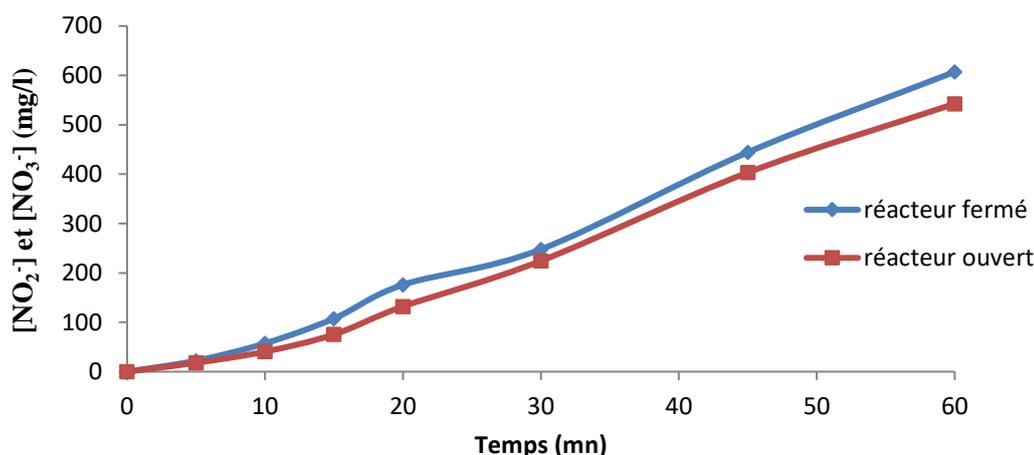


Figure II.B.8. Evolution des nitrates en système ouvert et fermé

La figure (II.B.8) exprime l'apparition des nitrates au cours du traitement dans les mêmes conditions que précédemment. Il en ressort que les nitrates dans le réacteur fermé se forme en grande quantité, puisque nous considérons que la quasi-totalité des espèces du plasma diffuse dans la cible. Nous notons que la différence entre quantité des nitrates générée par le plasma dans les deux réacteurs est faible.

Ce travail a été refait plusieurs fois, car les résultats sont contradictoires avec ceux trouvés précédemment dans notre laboratoire, l'on obtenait une grande différence entre la quantité de nitrates formée dans le réacteur ouvert et fermé (réacteur ouvert < réacteur fermé).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D .Moussa, F. Moras, B. Benstaali, A. Addou, J.L. Brisset, Bull.U phys. 93 (1999) p223-236 .
- [2] J.L Brisset, J.Lelievre, A. Doubla, J. Amoureux, Rev.Phys.Appl.25(1990) p535-543.
- [3] B. Benstaali, D .Moussa, A. Addou, J.L. Brisset, Eur. Phys.J.Appl.Phys.4 (1998)p171-179
- [4] J.L. Brisset, N. Dubreuil, J. Lelievre, Pol.J.Appl.Chem, XXXIX, z4 (1998) p557-571
- [5] M.C. Gonzalez, A.M. Braun, Res. Chem.Intermed. 21 (1995) 837.
- [6] J.Lelievre, N. Dubreuil, J.L. Brisset. J.Phys.III .France, 5 (1995) 447-457

Chapitre III

Dégradation des colorants

Introduction

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'applications des colorants sont les suivants : textiles, papiers, matières plastiques et élastomères et les produits alimentaires.

Certains de ces colorants présentent une toxicité non négligeable et peuvent provoquer des problèmes de santé publique, puisque des déchets contenant des liquides colorés sont souvent réutilisés comme eaux d'irrigation par de nombreux agriculteurs. La plupart des teintures synthétiques utilisées sont azoïques ou anthraquinoniques et sont suspectées d'être cancérogènes [1,2].

Nous avons utilisé un procédé d'oxydation avancé afin de dégrader deux colorants, l'un azoïque (Orange I) et l'autre anthraquinonique (Rouge d'Alizarine). Ce procédé est la décharge glissante connue sous le nom de 'glidarc'. Cette technique a été utilisée, avec succès, par notre équipe, dans la dégradation d'autres colorants, comme nous l'avons souligné dans la partie bibliographique partie B.

Nous avons précédemment décrit le principe de la méthode et présenté le dispositif expérimental dans la partie A

III.1. Généralités sur l'Orange I

Caractéristique

L'Orange I est de type azoïque sa formule est représentée par la figure (III.1), sa formule chimique est $C_{16}H_{11}N_2O_4S^-$

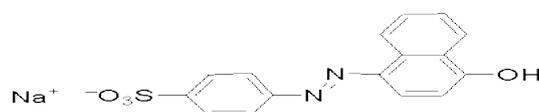


Figure. III.1. Structure de l'Orange I

Synonymes : orangé d' α - naphthol ; sel sodique de l'acide benzènesulfonique 4-(4-hydroxy-1-naphthylazo). Nom commercial : tropéoline 0 N°1

Ce colorant est destiné à teindre la laine et la soie ; il est utilisé comme indicateur de pH dans la gamme 7,6-8,9

III.2.Traitement de l'Orange I

III.2.1.Influence du pH sur la décoloration de l'Orange I

Le plasma génère des entités acidifiantes et certains colorants se décolorent sous l'effet de l'acidité. C'est pour cette raison que nous avons tenté de savoir si le pH contribuait à la décoloration de l'Orange I.

Nous avons mesuré l'absorbance d'une solution d'Orange I à sa longueur d'onde caractéristique de 475 nm, à différent pH. Cette expérience a été menée hors plasma.

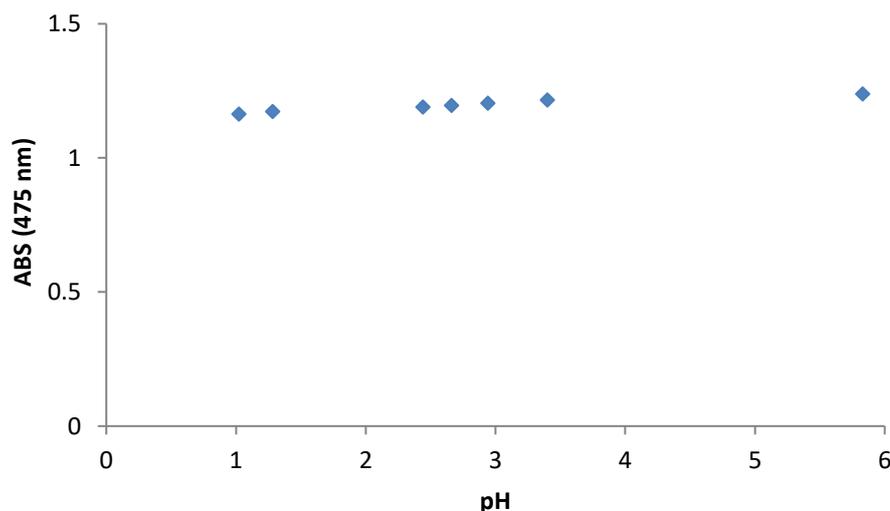


Figure. III.2. effet du pH sur la décoloration de l'Orange I

La figure (III.2) montre que le changement de pH n'affecte pas l'absorbance de l'Orange I, dans les conditions de notre traitement. Donc, toute diminution de la bande d'absorbance à 475 nm lors du traitement plasmagène serait attribuée aux espèces oxydantes générées par le plasma.

III.2.2.Suivi du pH

Le suivi du pH est effectué au sein d'une solution de 180 ml d'Orange I à 10^{-4} M traitée par plasma, avec un débit de 700 l/h. Les échantillons ont été prélevés à 0, 1, 2, 3,5, 10, 15,

Chapitre I. Synthèse bibliographique.

20, 25, 30, 35, 40,45, 50, 55 et 60 minutes. Les valeurs trouvées sont exprimées dans le tableau. III.1.

Tableau. III.1. Evolution du pH de l'Orange I en fonction du temps de traitement

t (mn)	0	1	2	3	5	10	15	20
pH	5,75	3,76	3,10	2,50	2,38	2,20	2,17	1,96
t (mn)	25	30	35	40	45	50	55	60
pH	1,84	1,81	1,78	1,61	1,52	1,51	1,39	1,30

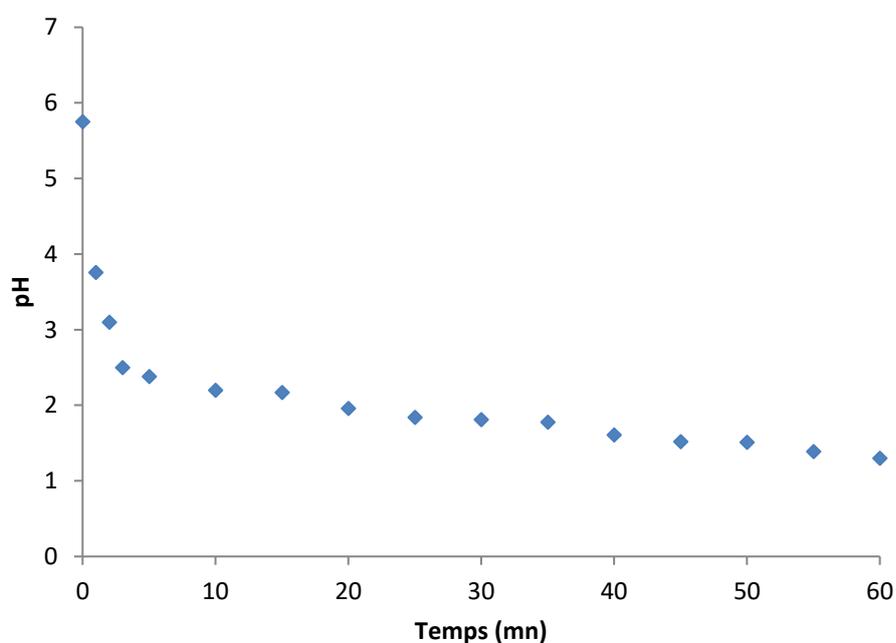


Figure. III.3. Evolution du pH de l'Orange I en fonction du temps de traitement

Le pH de la solution diminue avec le temps de traitement, ce dernier chute dès les cinq premières minutes de traitement où il passe de 5,75 à 3,76, puis il continue à diminuer jusqu'à une valeur de 1,30 à la fin du traitement. Ce qui confirme la présence des acides nitreux et nitriques issus de la diffusion des espèces plasmagènes dans le milieu.

III.2.3. Suivi de la conductivité

Nous avons suivi la conductivité en parallèle avec le pH sur la même solution. Les valeurs trouvées sont exprimées dans le tableau. III.2.

Tableau. III.2. Evolution de la conductivité de l'Orange I en fonction du temps de traitement

t (mn)	0	1	2	3	5	10	15	20
$\chi(\mu\text{S/cm})$	26	280	310	420	760	970	1210	1570
t (mn)	25	30	35	40	45	50	55	60
$\chi(\mu\text{S/cm})$	1940	2790	3500	4060	5070	5530	6230	6890

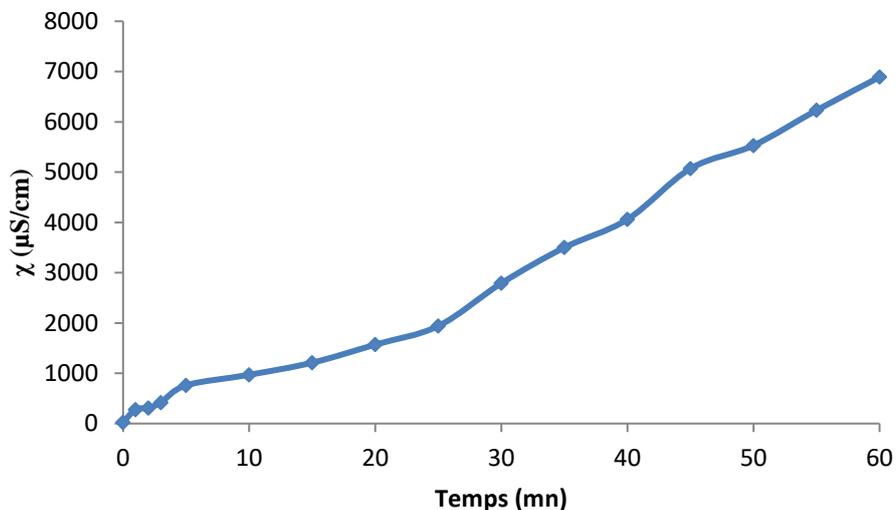


Figure. III.4. Evolution de la conductivité de l'Orange I en fonction du temps de traitement

Nous constatons une augmentation continue de la conductivité, en fonction du temps de traitement. Après 60 minutes de traitement, la conductivité passe de 26 à 6890 $\mu\text{S/cm}$.

Cet accroissement est la conséquence de la diffusion des espèces ioniques, du plasma vers la cible.

III.2.4. Suivi de la décoloration

La solution d'Orange I (10^{-4} M) a été exposée à l'effluage électrique dans le réacteur fermé, de 1 à 60 minutes et pour un débit de 700 l/h. Après chaque temps de traitement, nous effectuons une mesure de l'absorbance à 475 nm. Les valeurs des absorbances et du taux de décoloration (R%) sont regroupées dans le tableau. III.3.

Tableau. III.3. Evolution de l'absorbance en fonction du temps de traitement

t (mn)	ABS à 475 nm	R% (décoloration)
0	1,238	0
1	0,960	22,33
2	0,695	43,77
3	0,395	68,04
5	0,166	86,57
10	0,162	86,89
15	0,160	87,06
20	0,142	88,51
25	0,135	89,08
30	0,121	90,21
35	0,119	90,37
40	0,118	90,45
45	0,112	90,94
50	0,111	91,10
55	0,106	91,42
60	0,100	91,91

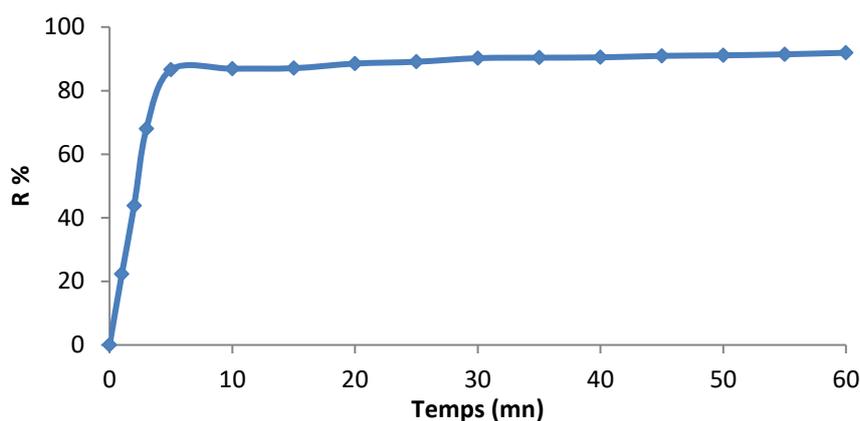


Figure.
Evolution

III.5.
du taux

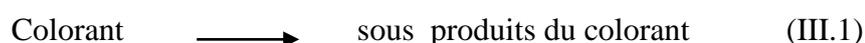
de décoloration de l'Orange I en fonction du temps

de traitement.

La figure (III.5) montre un important taux de décoloration de l'Orange I, le traitement plasmagène a provoqué la diminution de l'absorbance à la longueur caractéristique 475 nm, cette diminution indique que la liaison azo -N=N- qui fait partie du système conjuguée est détruite. Le taux de décoloration atteint 86,57 % en 5 minutes seulement mais 91,91 après 60 minutes de traitement.

III.2.5. Etude des paramètres cinétiques

Afin d'apprécier l'efficacité du traitement, nous avons déterminé la constante de vitesse 'k', qui donne un ordre de grandeur de la vitesse en se basant sur l'équation cinétique (III.3), obtenue de l'intégration de l'équation (III.2). On peut montrer expérimentalement que la vitesse d'une réaction bilan s'écrit comme suit :



$$-\frac{d[\text{colorant}]}{dt} = k[\text{colorant}]^n \quad (\text{III.2})$$

n : ordre global de la réaction

k : constante cinétique de la réaction ;

t : temps de traitement ;

[Colorant] : concentration du colorant à l'instant t.

Une réaction chimique est d'ordre 1 si l'on peut écrire sa vitesse sous la forme suivante :

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (\text{III.3})$$

Après intégration de l'équation (III.3) avec les conditions initiales (t = 0, C= C₀) et en conservant un volume constant , on obtient :

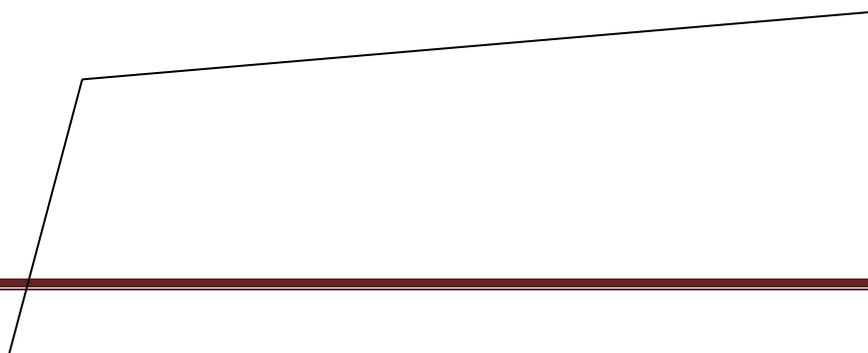
$$\ln \frac{C_0}{C} = k t \quad (\text{III.4})$$

En traçant la courbe ln (C₀/C) en fonction du temps de traitement, on obtient une courbe dont la pente représente la constante de vitesse de la réaction

III.2.6. Cinétique de décoloration de l'Orange I

Nous avons déterminé la cinétique de décoloration à partir des valeurs des absorbances trouvées à 475 nm et de la concentration résiduelle établie (voir annexe A). La cinétique de décoloration représentée par la figure (III.6) révèle que la réaction de décoloration de l'Orange I comporte deux étapes successives.

Dans la première étape, la solution se décolore rapidement, la constante de vitesse correspondante étant de 0,4201 mn⁻¹ ; la réaction est du premier ordre. Au-delà de 5 minutes de traitement, une deuxième étape plus lente, de constante de vitesse de 0,0095 mn⁻¹ ; la réaction est de pseudo premier ordre.



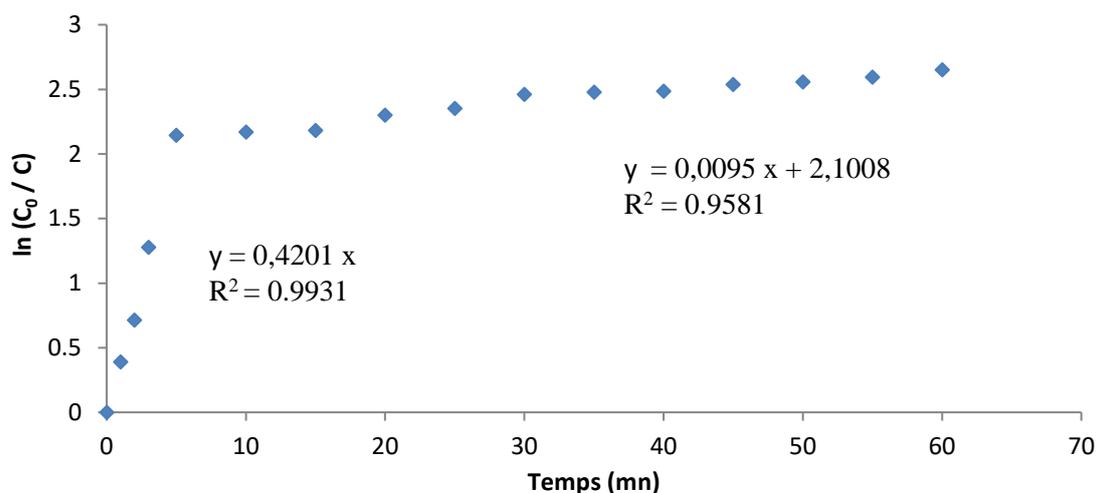
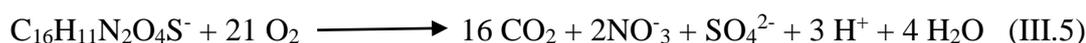


Figure.III.6. Cinétique de la décoloration de l'Orange I en fonction du temps de traitement

III.2.7.Suivi de la dégradation par la DCO

La décoloration indique que la molécule du colorant se dégrade mais n'implique pas forcément la minéralisation. Pour suivre la dégradation, nous avons mesuré la demande chimique en oxygène en fonction de la durée du traitement. Les valeurs trouvées sont données dans le tableau (III.4) et illustrées par la figure (III.7) Pour le calcul de la DCO théorique, nous nous sommes basés sur la réaction d'oxydation globale de l'Orange I.



La DCO_{th} théorique peut se calculer suivant la formule suivante :

$$DCO_{th} = 32000 * \alpha * C_{Orange\ I}$$

C_{Orange I} : concentration initial de l'Orange I

α : coefficient stœchiométrique de O₂

Pour notre cas avec une concentration de 100 μmol/l, on a une DCO_{th} de 67 mg O₂/l qui se rapproche de celle obtenue expérimentalement (64.8 mg O₂/l).

Tableau. III.4. Evolution de la DCO de l'Orange I en fonction du temps de traitement

t (mn)	0	5	30	60	90	120

DCO (mg O₂/l)	64,8	57,6	28,8	19,2	14,4	4,8
R% (DCO)	0	11,11	55,56	70,37	77,78	92,59

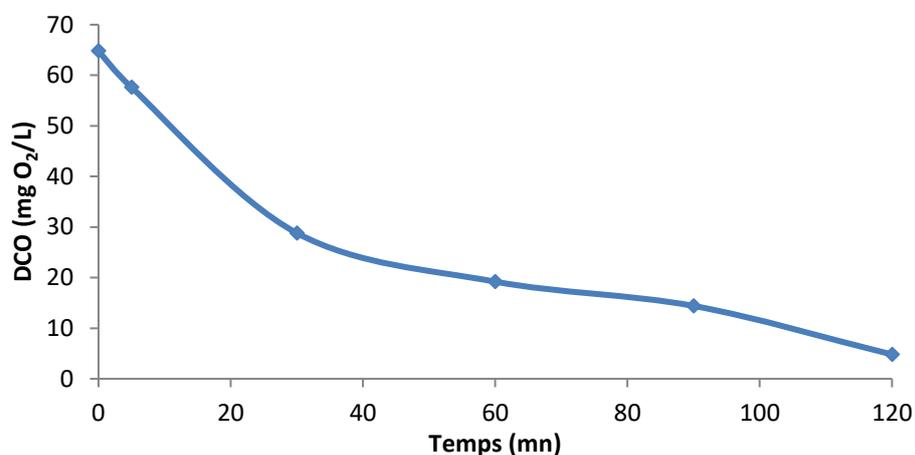


Figure. III.7. Evolution de la DCO de l'Orange I en fonction du temps de traitement

Nous constatons que, l'Orange I subit une dégradation rapide de sa structure moléculaire. Pendant les premières cinq minutes de traitement le taux de dégradation était de 11,11 %. Cette tendance se confirme, puisque 55,56 % de dégradation a été obtenue pour un temps de 30 minutes. Ce temps correspond au temps de demi-réaction de la dégradation. A la fin du traitement (120 mn), nous avons eu 92,59 % de taux de dégradation ; soit, une dégradation presque totale.

III.2.7.1. Cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation a été obtenue à partir des résultats trouvés pour la DCO de l'Orange I ; elle montre que la réaction est de pseudo premier ordre, avec une constante de vitesse égale à 0,0198 mn⁻¹.

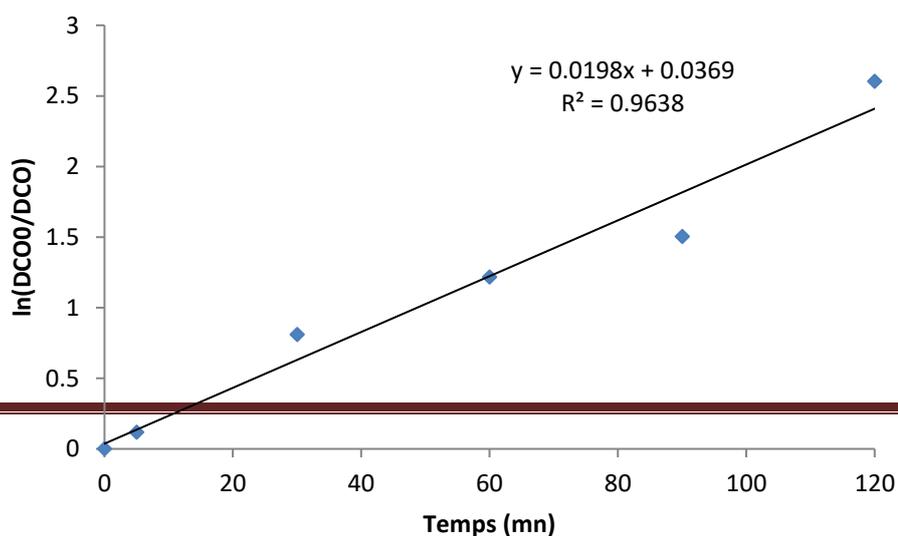


Figure. III.8. Cinétique de dégradation de l'Orange I

III.3.Généralités sur le Rouge d'Alizarine

Caractéristiques

Le Rouge d'Alizarine appartient à la famille des anthraquinones ; sa formule développée est représentée par la figure (III.9), sa formule chimique est $C_{14}H_7O_7S^-$

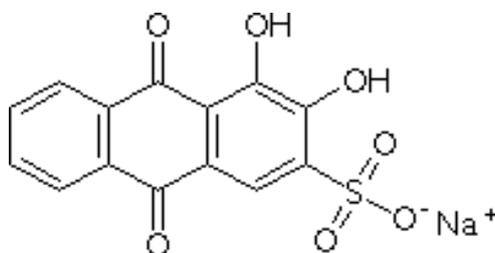


Figure. III.9. Structure développée du rouge d'alizarine

Synonymes : carmin d'alizarine, Alizarinesulfonate de sodium, 9,10-Dihydro-3,4-dihydroxy-9,10-dioxo-2-anthracenesulfonic acide, sel de sodium, Mordant Red 3 ou rouge caustique 3

III.4.Traitement du Rouge d'Alizarine

III.4.1.Influence du pH sur la décoloration du Rouge d'Alizarine

Nous avons ajusté le pH de la solution du Rouge d'Alizarine à des valeurs comprises entre 1 et 6, et mesuré l'absorbance à 430 nm. Cette expérience témoin effectuée hors traitement plasmagène a pour but de montrer l'effet du pH sur la décoloration. Nous avons

constaté un changement de décoloration dès l'ajout de la première goutte d'acide, la couleur ayant viré du rouge au jaune ; car le Rouge d'Alizarine est un indicateur coloré. Ceci concorde avec les résultats trouvés dans les travaux de J. SANYOVA (figure. III.10) [3].

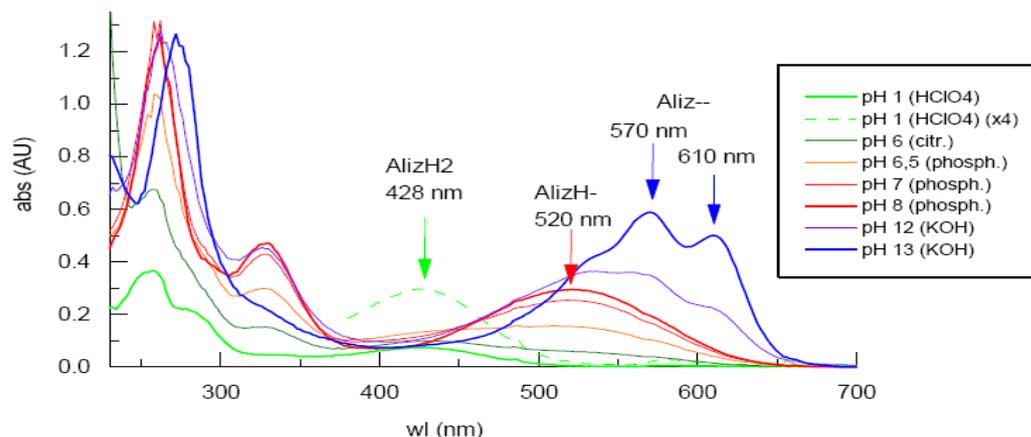


Figure. III.10. Spectres UV-Vis du Rouge d'Alizarine ($44 \mu \text{ mol}$) à différents pH.

Afin de trouver la longueur d'onde la plus adaptée à notre traitement, nous avons procédé à des investigations. Pour cela, des solutions du Rouge d'Alizarine ont été préparées à la même concentration (10^{-4} M) mais à des pH différents. La gamme du pH choisie s'étend de 5,6 à 1,22 ; c'est l'intervalle correspondant à l'acidification de la solution par le traitement plasmagène. Le tableau (III.5) montre que les valeurs d'absorbances obtenues à 430 nm ; qui est relative au pH de la solution initial reste constantes dans un domaine de longueur d'onde compris entre 430 et 421 nm. Donc chaque diminution de la bande d'absorbance à 430 nm lors du traitement plasmagène est due aux espèces oxydantes générées par le plasma.

Tableau. III.5. Effet du pH sur la décoloration

pH	1,22	1,61	2,28	2,56	5,6
ABS (421nm)	0.453	0.450	0.448	0.445	0.440 (430 nm)
ABS (430 nm)	0.458	0.456	0.451	0.450	0.440 (430 nm)

III.4.2.Suivi du pH

Le suivi du pH est effectué au sein d'une solution de 180 ml de Rouge d'Alizarine traitée à 10^{-4} M par plasma, avec un débit de 700 l/h. Les échantillons ont été prélevés à 0, 1, 2,3, 5,

Chapitre I. Synthèse bibliographique.

10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 et 60 minutes. Les valeurs trouvées sont exprimées dans le tableau III.6.

Tableau .III.6. Evolution du pH du Rouge d'Alizarine en fonction du temps de traitement

t (mn)	0	1	2	3	5	10	15	20
pH	5,70	3,50	3,15	2,90	2,82	2,60	2,35	2,26
t (mn)	25	30	35	40	45	50	55	60
pH	2,19	2,06	1,86	1,78	1,70	1,68	1,60	1,55

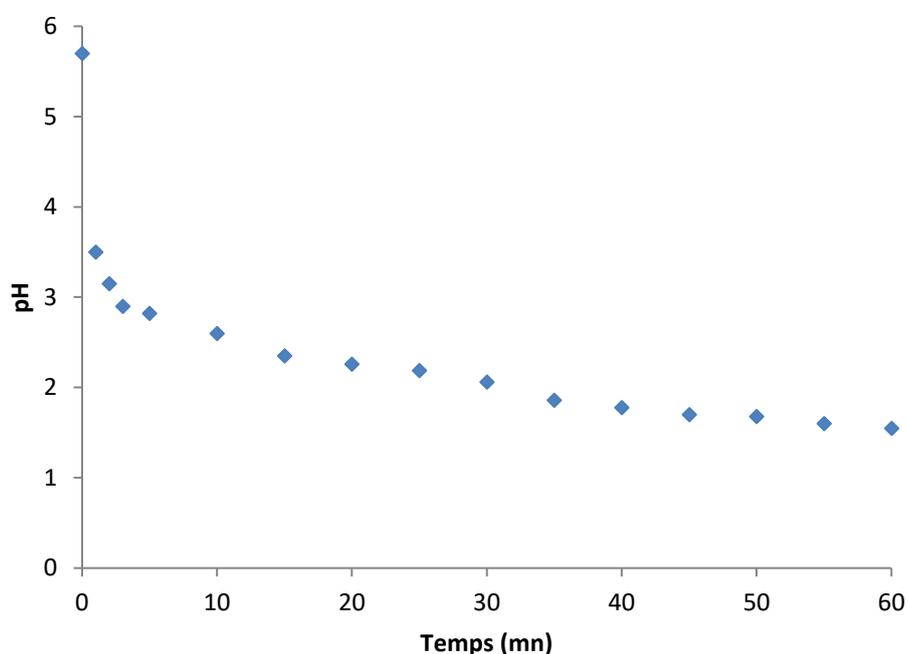


Figure. III.11. Evolution du pH du Rouge d'Alizarine en fonction du temps de traitement

Le pH de la solution diminue avec le temps de traitement ; ce dernière chute dès les cinq premières minutes de traitement, où il passe de 5,70 à 3,50, puis il continu à diminuer jusqu'à une valeur de 1,55 à la fin du traitement. Ce qui confirme la présence des acides nitreux et nitriques issus de la diffusion des nitrites et nitrates dans le milieu.

III.4.3.Suivi de la conductivité

Nous avons suivi la conductivité en parallèle avec le pH sur la même solution. Les valeurs trouvées sont exprimées dans le tableau .III.7.

Tableau.III.7. Evolution de la conductivité du Rouge d'Alizarine en fonction du temps de traitement

t (mn)	0	1	2	3	5	10	15	20
$\chi(\mu\text{S/cm})$	20	290	310	390	680	760	910	1360
t (mn)	25	30	35	40	45	50	55	60
$\chi(\mu\text{S/cm})$	1560	1800	2360	2960	3680	4030	4780	5290

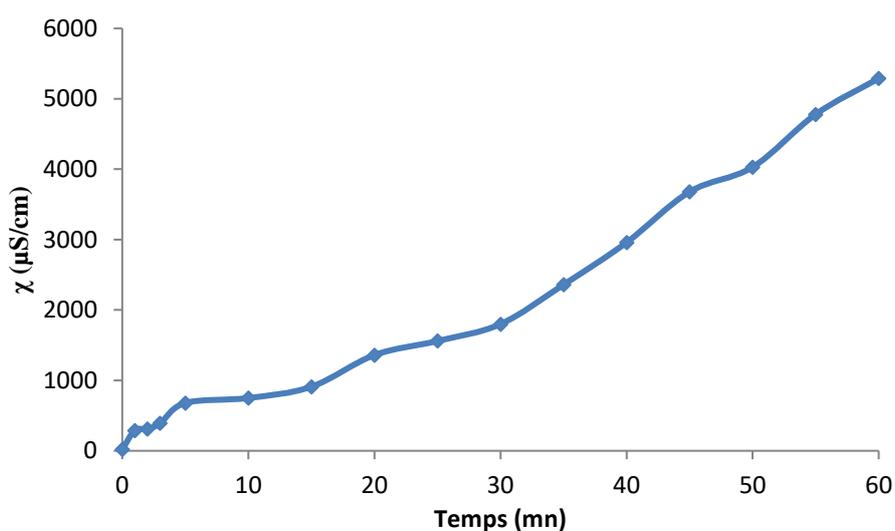


Figure III.12. Evolution de la conductivité du Rouge d'Alizarine en fonction du temps de traitement

Nous constatons une augmentation continue de la conductivité, en fonction du temps de traitement. Après 60 minutes de traitement la conductivité passe de 20 à 5290 $\mu\text{S/cm}$. Cet accroissement est la conséquence de la diffusion des espèces ioniques, du plasma vers la cible.

La conductivité d'une solution représente son aptitude à conduire le courant. Elle est proportionnelle à la concentration et à la mobilité de chaque ion en solution. Nous déduisons donc, que le glidarc génère beaucoup d'espèces conductrices, notamment les ions.

III.4.4.Suivi de la décoloration

La solution du Rouge d'Alizarine (10^{-4} M) a été exposée à l'effluage électrique dans le réacteur fermé, de 1 à 60 minutes et pour un débit de 700l/h. Après chaque temps de traitement, nous effectuons une mesure de l'absorbance à 430 nm. Les valeurs des absorbances et des taux de décoloration (R%) sont regroupées dans le tableau III.8.

Tableau. III.8. Evolution de l'absorbance en fonction du temps de traitement

t (mn)	ABS à 430nm	R% (décoloration)
0	0,424	0,00
1	0,410	3,30
2	0,396	6,60
3	0,385	9,20
5	0,365	13,92
10	0,335	20,99
15	0,329	22,41
20	0,279	34,20
25	0,265	37,50
30	0,245	42,22
35	0,23	45,75

Chapitre I. Synthèse bibliographique.

40	0,22	48,11
45	0,195	54,01
50	0,17	59,91
55	0,165	61,08
60	0,135	68,16

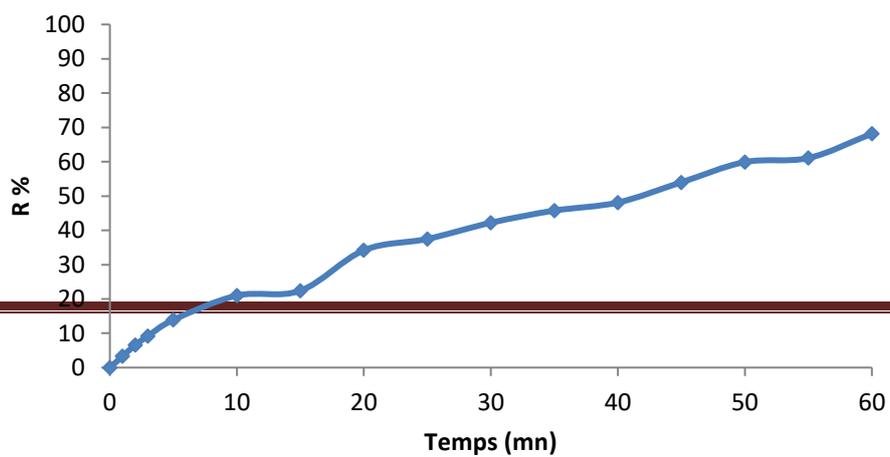


Figure III.13. Evolution du taux de décoloration du Rouge d'Alizarine en fonction du temps de traitement

La figure (III.13) montre que la décoloration du Rouge d'Alizarine se fait de façon progressive le traitement plasmagène a provoqué la diminution de l'absorbance à la longueur caractéristique 430 nm et la décoloration a atteint un taux de 68,16% après 60 minutes de traitement. Cette diminution indique que le groupe chromophore est détruit.

III.4.4.1. Cinétique de la décoloration

Nous avons déterminé la cinétique de décoloration à partir des valeurs des absorbances trouvées à 430 nm et de la concentration résiduelle établie (voir annexe B). La cinétique de décoloration représentée par la figure (III.14) révèle que la réaction est d'ordre 1, avec une constante de vitesse égale à $0,0173 \text{ mn}^{-1}$

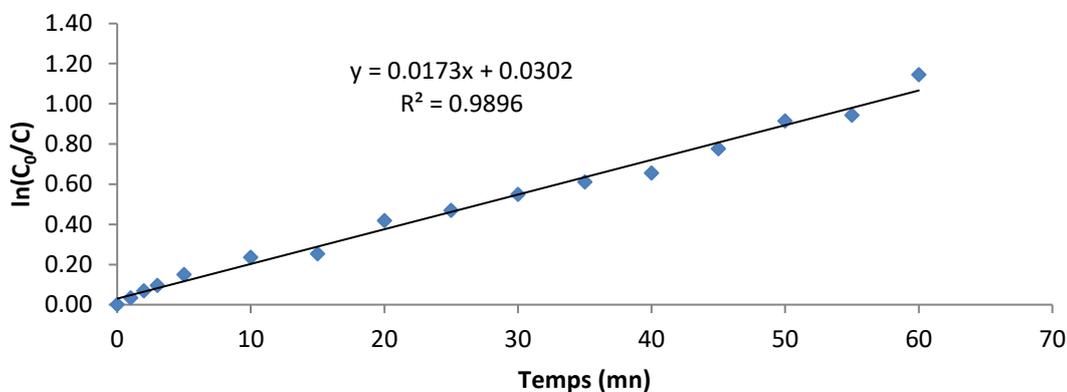


Figure. III.14. Cinétique de décoloration du Rouge d'Alizarine

III.4.5. Suivi de la dégradation par la DCO

La dégradation est appréciée par la mesure de la demande chimique en oxygène. L'équation globale de l'oxydation s'écrit comme suit :



Chapitre I. Synthèse bibliographique.

En se basant sur la stœchiométrie de cette réaction, nous calculerons la DCO théorique du Rouge d'Alizarine. La DCO_{th} théorique est déterminée par la formule suivante :

$$DCO_{th} = 32000 \cdot \alpha \cdot C_{\text{Rouge d'Alizarine}}$$

$C_{\text{Rouge d'Alizarine}}$: concentration initiale du Rouge d'Alizarine

α : coefficient stœchiométrique de O_2

Pour notre cas, avec une concentration de $100 \mu\text{mol/l}$, on a une DCO_{th} de $44.8 \text{ mg } O_2/\text{l}$ qui se rapproche de celle obtenue expérimentalement ($43,2 \text{ mg } O_2/\text{l}$)

Tableau. III.9. Evolution de la DCO du Rouge d'Alizarine en fonction du temps de traitement

t (mn)	0	5	30	60	90	120
DCO (mg O_2/l)	43,2	40,8	30,5	28,8	26,4	21,3
R% (DCO)	0	5,56	29,40	33,33	38,89	50,79

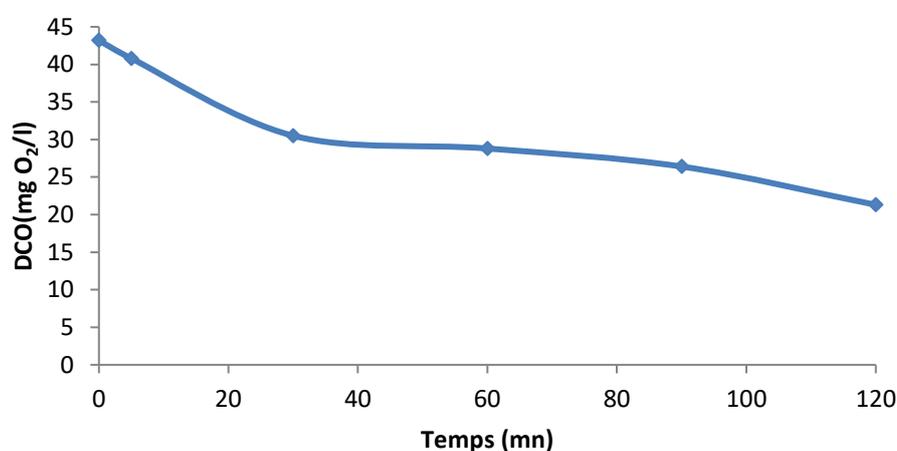


Figure. III.15. Evolution de la DCO du Rouge d'Alizarine en fonction du temps de traitement

Nous constatons que, le Rouge d'Alizarine subit une dégradation lente de sa structure moléculaire. Pendant les premières cinq minutes de traitement, le taux de dégradation était de 5,56 %. Cette tendance se confirme, puisque 50,79% de dégradation a été obtenue, à la fin du

traitement, après 120 minutes. Ce temps correspond au temps de demi-réaction de la dégradation.

III.4.5.1. Cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation a été obtenue à partir des résultats trouvés pour la DCO du Rouge d'Alizarine; elle montre que la réaction est de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse égale à $0,0054 \text{ mn}^{-1}$.

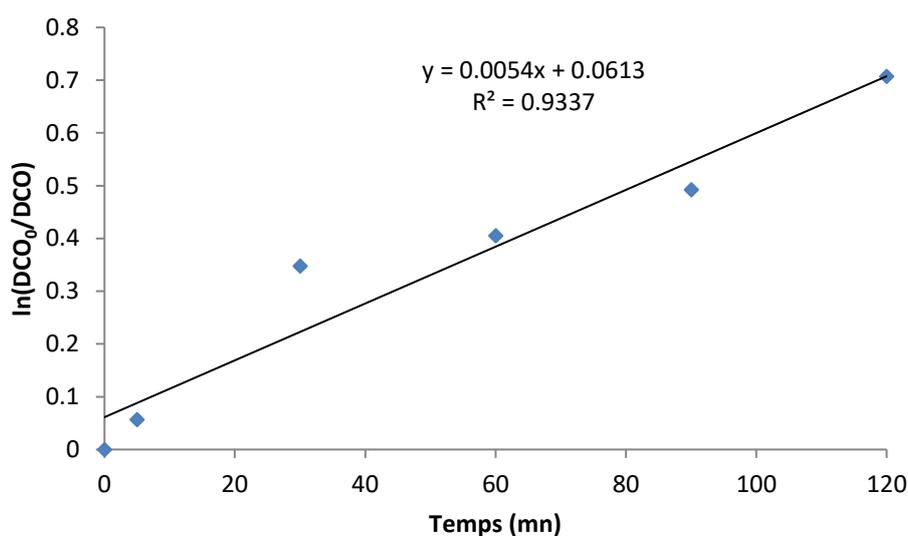


Figure. III.16. Cinétique de dégradation du Rouge d'Alizarine

D'après le schéma réactionnel présenté sur la figure (III.17) établi par JINZHANG GAO et all, le mécanisme de dégradation obtenu par GC/MS, montre que le Rouge d'Alizarine se dégrade graduellement et donne des acides phtaliques et des acides benzoïques. Après substitution des doubles liaisons d'oxygène par des liaisons OH, ces derniers s'oxydent et se transforment en acides carboxyliques de masses moléculaires plus légères. L'ouverture des cycles aromatiques aboutit à l'étape ultime de la dégradation, qui est la formation de CO_2 et H_2O [4].

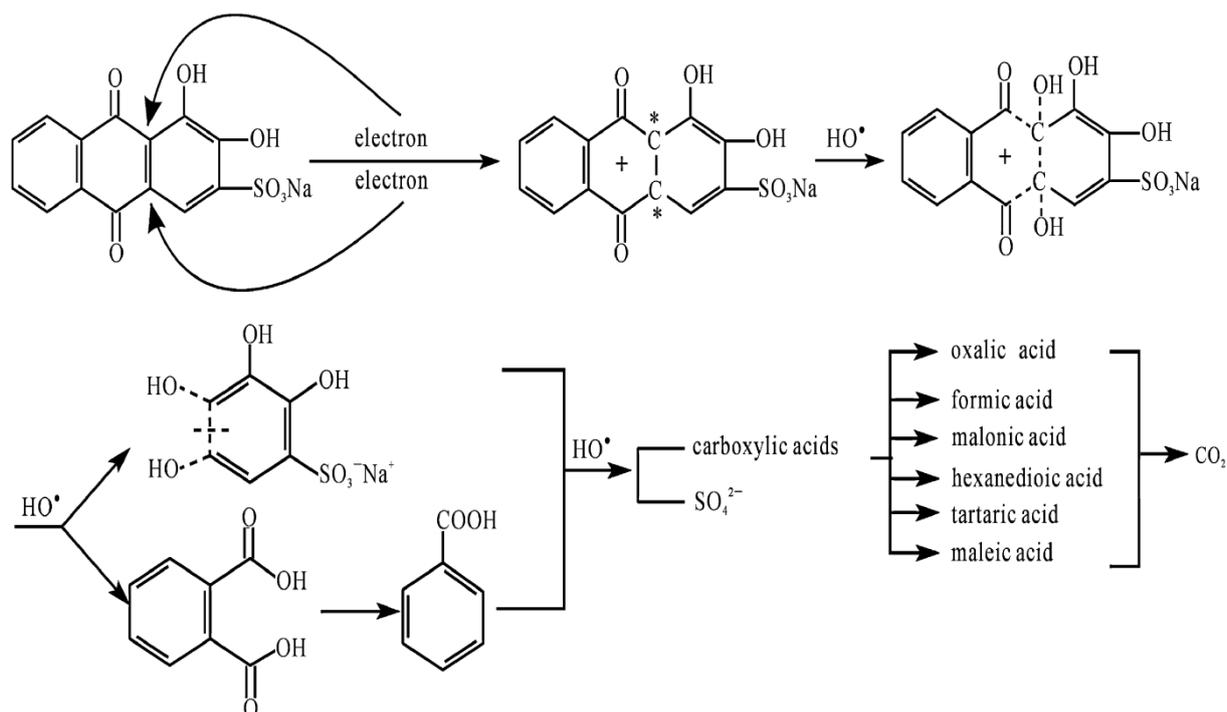


Figure. III.17. Schéma de dégradation du Rouge d'Alizarine

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Z. Junbo, M. Dia, Z. Hong, L. Minjiao, X. Bin, L. Jianzhang “Kinetic study on photocatalytic degradation of reactive Orange 5 solution with phosphotungstic acid” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 283 (2008) 93–98
- [2] K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C. Guillard “Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B—Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization” *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 100–109
- [3] J. Sanyova “Contribution à l’étude de la structure et des propriétés des laques de garance” thèse de doctorat, Université de Bruxelles 2002, p 48.
- [4] J. Gao, J. Yu, Q. Lu, X. He, “Decoloration of Alizarin Red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis” *Dyes and Pigments* (2006).

IV.3. Etude du phénomène post -décharge du Rouge d'Alizarine

Les expériences menées sur les solutions de l'Orange I ont mis en évidence l'existence du phénomène post-décharge surtout pour les traitements de courte durée. Néanmoins, ce colorant a tendance à se décolorer facilement, nous avons obtenu 85 % de décoloration dans les 5 premières minutes de traitement plasmagène. C'est pourquoi, nous avons choisi un deuxième colorant plus résistant, il s'agit du Rouge d'Alizarine un colorant anthraquinonique.

IV.3.1. Etude du Rouge d'Alizarine traité dans le réacteur fermé

Pour étudier le phénomène post-décharge du Rouge d'Alizarine, nous avons suivi le même protocole que pour l'Orange I.

Le volume des solutions est fixé à 180 ml, la concentration du colorant est de 100 μM , tandis que les temps de traitement par décharge glidarc sont de 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 15 ; 30 ; 45 et 60 minutes.

A la fin de chaque traitement, nous avons suivi le pH, la conductivité et la décoloration de chacune de ces solutions. Les échantillons prélevés à 0, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, et 1440 minutes hors décharge, permettront d'étudier la post-réaction des espèces plasmagènes. Une solution témoin de 180 ml du Rouge d'Alizarine n'ayant subi aucun traitement sera également suivi, c'est pour connaître l'évolution du colorant non traité en fonction du temps.

IV.3.1.1. Suivi du pH

Les valeurs du pH de l'ensemble des solutions sont mentionnées dans le tableau. IV.24.

Tableau. IV.24. Evolution du pH en post- décharge des solutions traitées par plasma

Temps (minute)	pH									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	4,57	3,17	2,86	2,84	2,82	2,54	2,43	2,12	1,87	1,78
15	4,64	3,16	2,85	2,78	2,74	2,50	2,39	2,11	1,84	1,68
30	4,6	3,21	2,89	2,78	2,73	2,46	2,36	2,11	1,83	1,68
60	4,78	3,21	2,88	2,78	2,70	2,42	2,32	2,08	1,83	1,70
120	4,92	3,24	2,86	2,76	2,74	2,42	2,32	2,09	1,80	1,68
180	4,95	3,27	2,86	2,71	2,72	2,41	2,32	2,14	1,78	1,67
240	4,94	3,29	2,96	2,73	2,71	2,39	2,26	2,14	1,73	1,65
300	4,99	3,21	2,88	2,74	2,69	2,42	2,22	2,13	1,73	1,65
360	4,99	3,21	2,90	2,71	2,72	2,42	2,23	2,14	1,73	1,65
1440	5,02	3,19	2,91	2,62	2,63	2,35	2,18	2,01	1,75	1,64

Le pH évolue seulement dans le cas des solutions traitées par plasma glidarc, il passe de 4,57 à 1,78 en 60 minutes de traitement. Ce paramètre n'a pas été affecté au cours de la post-décharge.

IV.3.1.2. Suivi de la conductivité

La diffusion des espèces du plasma vers la solution traitée provoque l'augmentation de la conductivité. Par contre, si ce paramètre évolue pendant la post-décharge, il sera considéré comme un indicateur de dégradation. Le colorant aura tendance à se minéraliser. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau .IV.25.

Tableau .IV.25. Evolution de χ en post -décharge des solutions traitées par plasma.

Temps (minute)	χ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	20	200	320	360	390	660	890	1700	3570	4540
15	20	160	320	370	420	700	990	1860	3570	4850
30	20	160	310	390	420	740	1020	1960	3660	4810
60	30	160	310	390	430	770	1080	2010	3680	4950
120	20	170	310	400	440	830	1170	2040	3730	4930
180	20	160	310	420	450	850	1260	2110	3870	5130
240	20	160	310	440	460	870	1300	2200	3840	5240
300	20	160	320	440	470	880	1380	2210	3990	5320
360	20	160	320	450	480	880	1420	2220	3990	5290
1440	20	140	320	520	540	1060	1420	2350	4090	5630

❖ Discussion

La conductivité ne commence à évoluer qu'à partir de 2 minutes. Par exemple, pour une solution traitée durant 15 minutes, χ augmente de 890 à 1420 $\mu\text{S}/\text{cm}$, après 24 heures de post- décharge. Cette augmentation est attribuée au phénomène post -décharge, car la conductivité de la solution témoin ne change quasiment pas.

IV.3.1.3. Suivi de la décoloration

Le tableau (IV.26) présente les taux de décoloration des solutions traitées par plasma en réacteur fermé et suivies en post-décharge. Nous avons exprimé sur les mêmes figures (IV.31, IV.32, IV.33, IV.34.), la décoloration et la conductivité.

Tableau .IV.26. Evolution de R% en post- décharge des solutions traitées par plasma

Temps (minute)	Taux de décoloration R%									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	0,00	0,00	3,52	6,74	9,54	11,52	22,37	41,01	53,41	67,25
15	0,00	0,00	3,96	7,39	10,20	12,61	24,34	44,74	60,44	72,05
30	0,00	0,00	4,18	10,65	16,05	17,39	31,58	46,93	60,88	72,05
60	1,09	0,00	7,25	16,52	20,61	28,70	38,60	46,93	61,32	73,58
120	1,31	4,40	15,82	26,30	29,93	33,26	45,39	53,07	65,71	77,73
180	1,53	7,47	35,60	35,00	38,18	41,30	45,39	56,14	67,69	78,17
240	2,18	10,33	36,70	42,17	45,34	50,87	51,75	60,96	73,19	79,48
300	3,06	12,09	36,70	49,57	51,41	52,39	55,92	63,38	73,85	82,53
360	3,28	15,16	44,62	50,87	53,15	53,26	62,94	66,23	76,48	85,15
1440	3,93	56,04	81,54	85,65	86,98	87,83	88,82	89,04	90,55	90,83

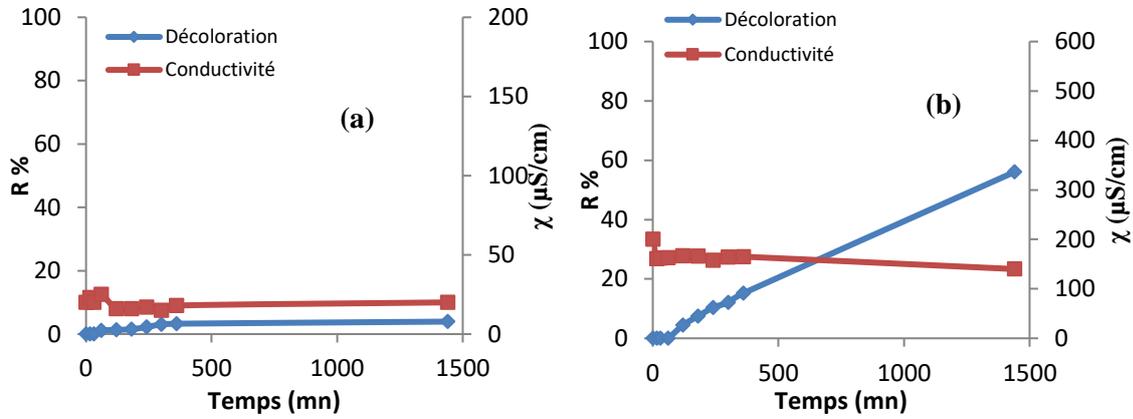


Figure. IV.31. Evolution de la décoloration et de la conductivité en post-décharge des solutions traitées par plasma, (a) 0 mn, (b) 0,5 mn

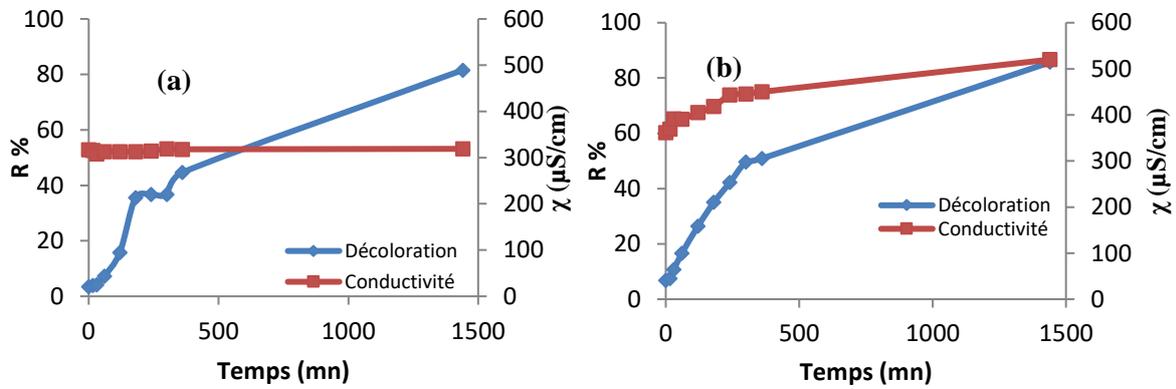


Figure. IV.32. Evolution de la décoloration et de la conductivité en post-décharge des solutions traitées par plasma, (a) 1 mn, (b) 2 mn

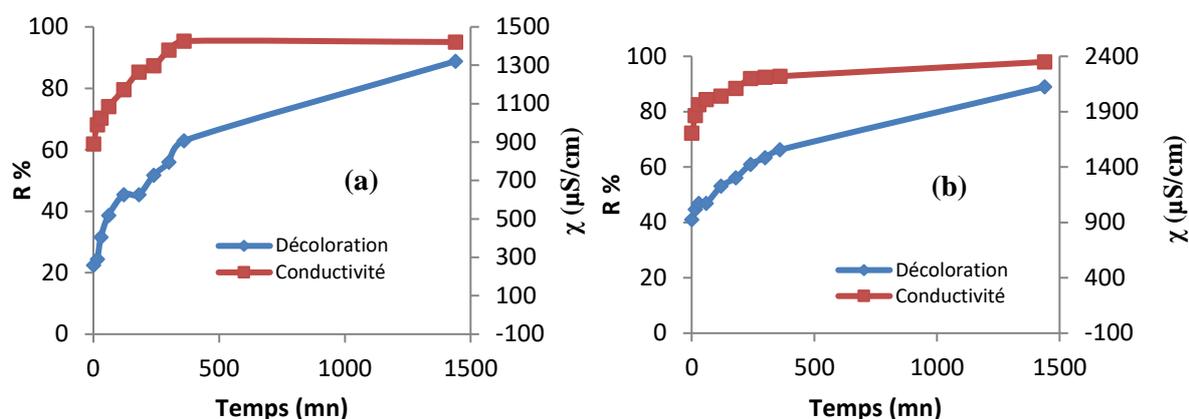


Figure. IV.33. Evolution de la décoloration et de la conductivité en post-décharge des solutions traitées par plasma, (a)15 mn, (b) 30 mn

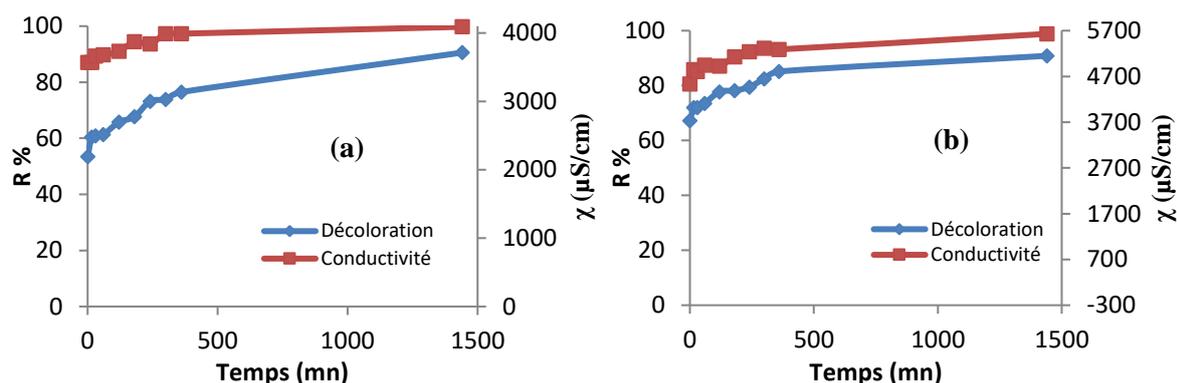


Figure. IV.34. Evolution de la décoloration et de la conductivité en post-décharge des solutions traitées par plasma, (a) 45 mn, (b) 60 mn

❖ Discussion

La post-décharge a permis une très forte décoloration du Rouge d'Alizarine pour les temps de traitement de courte durée. En effet, la solution traitée 30 secondes a donné un taux de décoloration nul, à la fin du traitement et pendant la première heure de post-décharge. La post-réaction de cette solution a atteint 50% au bout de 24 heures. Les solutions traitées pendant 1, 2 et 3 minutes sont passées respectivement de 3 à 81%, 7 à 86% et 10 à 87%, après 24 heures. Tandis que la conductivité, elle est négligeable en début de traitement, une valeur proche de celle de l'eau distillée (20 $\mu\text{S/cm}$). Elle augmente au fur et à mesure du traitement et de la post-décharge. Les valeurs augmentent progressivement de 20 à 320 $\mu\text{S/cm}$ (1'), puis

Chapitre I. Généralités sur les colorants.

à 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (3'), ensuite 2350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (30) et atteint 5630 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ce qui justifie la décoloration obtenue hors décharge par les espèces plasmagènes générées par le plasma glidarc et qui sont dotées d'une durée de vie assez longue. Cette caractéristique permet la continuité du phénomène de dégradation hors traitement.

IV.3.2. Etude du Rouge d'Alizarine traité dans le réacteur ouvert

IV.3.2.1 Suivi du pH

Nous avons suivi le même protocole que pour le traitement en réacteur fermé. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau. IV.27

Tableau. IV.27. Evolution du pH en post -décharge des solutions traitées par plasma.

Temps (minute)	pH									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	4,57	3,78	3,72	3,32	3,19	2,98	2,75	2,71	2,51	2,51
15	4,64	3,76	3,72	3,32	3,21	2,93	2,73	2,6	2,51	2,46
30	4,6	3,73	3,79	3,25	3,18	2,97	2,68	2,59	2,51	2,48
60	4,78	3,68	3,72	3,21	3,19	2,97	2,67	2,59	2,50	2,48
120	4,92	3,69	3,72	3,21	3,20	3,05	2,66	2,65	2,50	2,48
180	4,95	3,74	3,73	3,34	3,28	3,05	2,66	2,65	2,50	2,48
240	4,94	3,74	3,73	3,23	3,28	3,02	2,62	2,67	2,44	2,40
300	4,99	3,74	3,73	3,21	3,21	3,00	2,62	2,60	2,46	2,40
360	4,99	3,73	3,72	3,21	3,21	3,00	2,66	2,60	2,47	2,41
1440	5,02	3,89	3,72	3,34	3,24	2,96	2,55	2,42	2,40	2,35

Le pH change au cours du traitement et passe de 4,57 à 2,51. Cependant, la post-décharge ne modifie pas le pH, les valeurs restent constantes, de l'arrêt de la décharge jusqu'à 24 heures de post-réaction.

IV.3.2.2. Suivi de la conductivité

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau. IV.28

Tableau. IV.28. Evolution du χ en post- décharge des solutions traitées par plasma

Temps (minute)	χ ($\mu\text{S/cm}$)									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	20	70	70	170	180	280	440	560	760	770
15	20	70	70	170	170	280	460	720	780	780
30	20	70	70	170	170	280	480	720	780	780
60	30	70	80	170	170	290	480	740	800	820
120	20	80	80	170	180	280	510	760	800	860
180	20	60	70	170	170	280	510	810	810	940
240	20	60	70	170	170	280	560	830	850	950
300	20	60	70	170	170	270	580	840	850	990
360	20	60	70	170	170	270	590	870	950	1020
1440	20	50	50	170	170	260	750	890	1100	1120

Nous constatons une augmentation de la conductivité pour les solutions dont le temps de traitement est supérieur à 5 minutes. Par exemple, pour les solutions traitées durant 15 et 45 minutes, χ varie respectivement de 440 à 750 $\mu\text{S/cm}$ et de 760 à 1100 $\mu\text{S/cm}$, après 24 heures de post décharge. Ce changement est lié au phénomène post décharge car la conductivité de la solution témoin ne change pas. Cependant le phénomène est moins important que pour les solutions traitées dans le réacteur fermé.

IV.3.2.3. Suivi de la décoloration

Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.29) et illustrés dans les figures (IV.35. IV.36. IV.37, IV.38, IV.39.) où ils sont comparés à ceux obtenus en réacteur fermé.

Tableau. IV.29. Evolution de R% en post- décharge des solutions traitées par plasma.

Temps (minute)	Taux de décoloration R%									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,32	10,99	13,85	25,27
15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,73	13,41	14,73	22,20
30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	16,08	16,92	23,52	28,35
60	1,09	0,00	0,00	1,10	2,64	8,37	22,69	23,08	29,23	37,80
120	1,31	0,00	0,00	4,85	10,79	15,86	30,40	32,09	40,66	45,27
180	1,53	0,00	0,00	11,67	11,89	24,01	38,11	44,18	47,25	49,23
240	2,18	0,00	0,00	14,10	15,20	29,07	45,59	47,03	47,91	56,92
300	3,06	0,00	0,00	17,62	20,70	39,43	50,44	52,97	53,63	63,52
360	3,28	0,00	0,00	20,70	22,47	41,85	56,39	56,92	62,64	65,71
1440	3,93	0,00	1,76	63,88	65,86	80,40	83,04	88,13	89,01	89,45

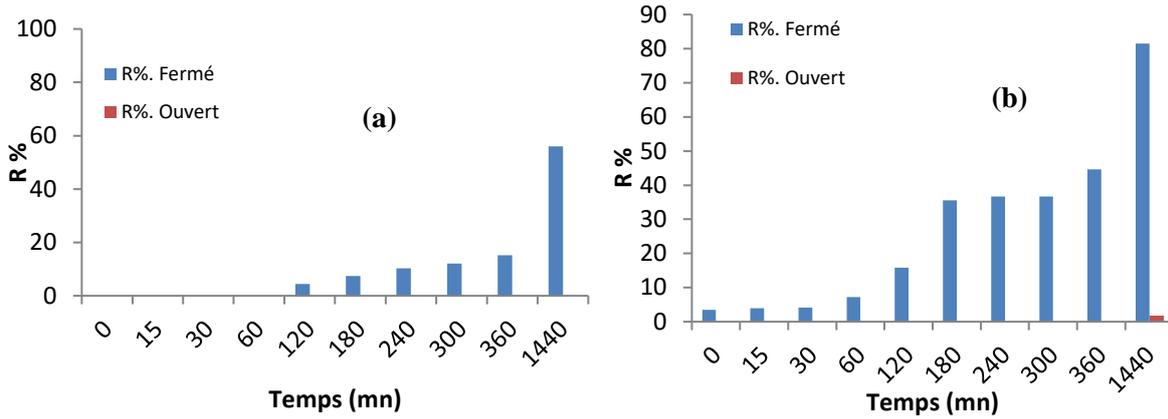


Figure. IV.35. Evolution post-décharge de la décoloration des solutions traitées (a) 0,5 mn, (b) 1 mn

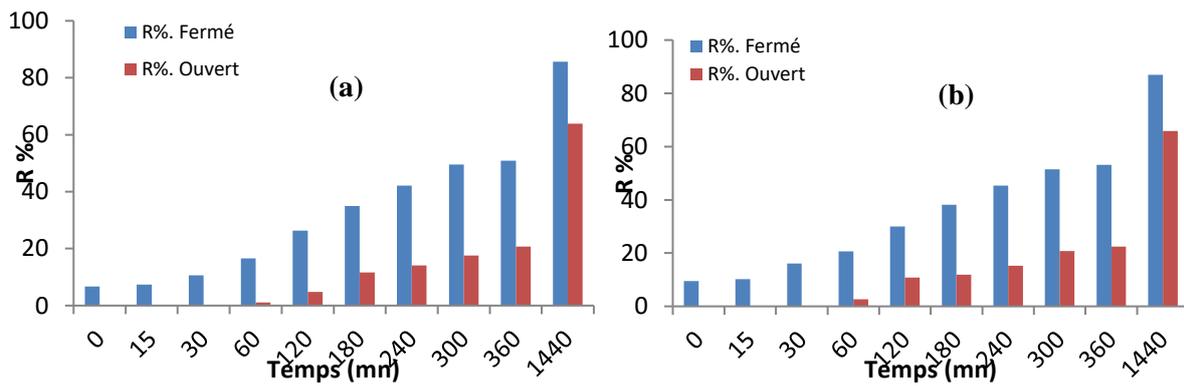


Figure. IV.36. Evolution post-décharge de la décoloration des solutions traitées (a) 1 mn, (b) 2 mn

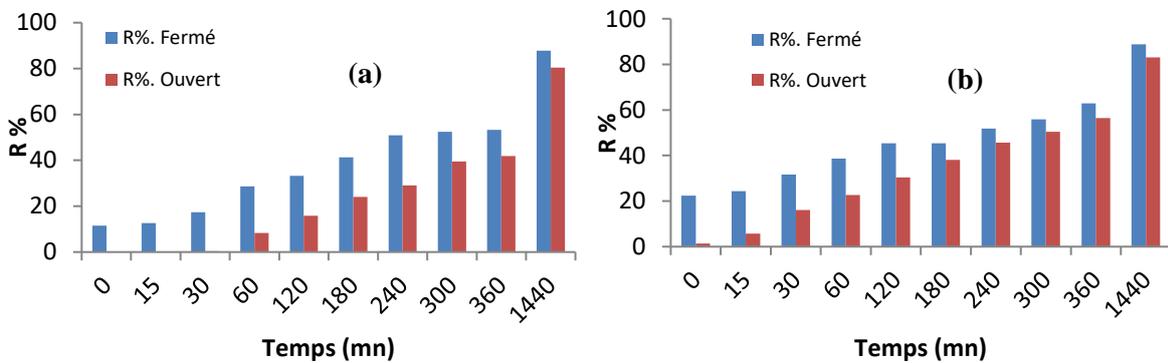


Figure. IV.37. Evolution post-décharge de la décoloration des solutions traitées (a) 3 mn, (b) 5 mn

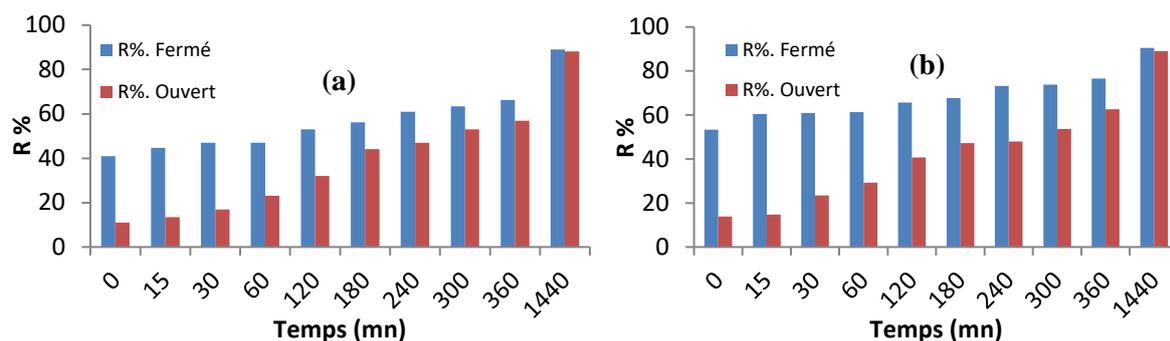


Figure. IV.38. Evolution post-décharge de la décoloration des solutions traitées (a) 15 mn, (b) 30 mn

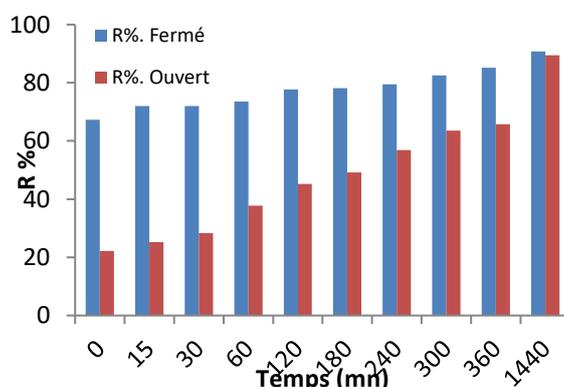


Figure. IV.39. Evolution post-décharge de la décoloration des solutions traitées 60 mn

❖ Discussion

Il ressort de ces figures (IV.35, IV.36, IV. 37, IV.38 IV.39) que les solutions traitées en réacteur ouvert durant 30 secondes et 1 minute ne se décolorent ni pendant le traitement ni au cours de la post-décharge. Pour les autres solutions, on constate une décoloration progressive, assurée principalement par la post décharge. Le traitement est plus efficace dans le réacteur fermé, c'est un résultat obtenu dans tous les traitements. L'avantage offert par ce type de dispositif est d'augmenter la réactivité du plasma d'air humide. Cela s'explique par la diffusion d'espèces oxydantes du plasma vers la solution à traiter sans qu'il y ait de grandes pertes, comme c'est le cas du réacteur ouvert.

IV.3.3. Etude du Rouge d'Alizarine en présence de l'acide sulfamique traité dans le réacteur fermé

Nous avons refait les expériences précédentes à la différence que le colorant est mélangé à une quantité d'acide sulfamique. La présence de ce réactif permet d'éliminer les nitrites générés par plasma.

IV.3.3.1. Suivi du pH

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau .IV.29

Tableau. IV.29. Evolution du pH en post-décharge des solutions traitées par plasma.

Temps (minute)	pH									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	1,7	1,57	1,57	1,54	1,52	1,50	1,47	1,42	1,40	1,31
15	1,65	1,61	1,60	1,51	1,49	1,48	1,47	1,29	1,24	1,13
30	1,65	1,55	1,54	1,51	1,48	1,48	1,46	1,27	1,24	1,11
60	1,7	1,52	1,54	1,51	1,47	1,47	1,44	1,28	1,26	1,12
120	1,69	1,56	1,53	1,51	1,50	1,50	1,44	1,29	1,24	1,10
180	1,67	1,56	1,55	1,52	1,51	1,47	1,44	1,28	1,25	1,10
240	1,67	1,56	1,55	1,51	1,48	1,47	1,45	1,28	1,25	1,15
300	1,69	1,54	1,53	1,51	1,48	1,47	1,45	1,25	1,25	1,16
360	1,68	1,54	1,55	1,52	1,48	1,46	1,46	1,28	1,25	1,14
1440	1,68	1,55	1,54	1,48	1,46	1,45	1,50	1,30	1,25	1,20

Les valeurs du pH sont comprises entre 1,7 et 1,1 pour toutes les solutions. Cette acidité est due à l'acide sulfamique.

IV.3.3.2. Suivi de conductivité

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau .IV.30

Tableau. IV.30. Evolution de χ en post- décharge des solutions traitées par plasma.

Temps (minute)	χ (μ S/ cm)									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	6320	6420	6540	6790	7000	7420	7600	11220	11940	15540
15	6340	6410	6470	7110	7490	7470	7600	12250	13480	17970
30	6340	6410	6520	7020	7440	7520	7610	12690	13700	18540
60	6350	6410	6550	7070	7530	7480	7820	12700	13410	18660
120	6250	6420	6580	7070	7520	7640	7840	12430	13650	18690
180	630	6330	6370	6910	7520	7640	7870	12320	13800	19030
240	6340	6490	6450	6820	7540	7640	7760	12640	13740	19110
300	6320	6430	6540	6880	7570	7640	7760	12740	13900	19200
360	6320	6430	6540	6870	7590	7700	7760	12880	13900	19240
1440	6330	6420	6610	7140	7640	7760	7920	12830	14460	19370

Nous constatons que, pour les solutions traitées durant 1,2, 3, 5 ,15 χ ne change presque pas. En revanche, pour les solutions traitées durant 30 minutes et plus, χ change de façon significative. Par exemple, pour une solution traitée pendant 60 minutes χ varie de 15540 à 19370 μ S/cm après 24 heures de post décharge.

Cette augmentation est attribuée au phénomène post -décharge, car χ de la solution témoin ne varie pratiquement pas.

IV.3.3.3. Suivi de la décoloration

Le tableau (IV.31) rassemble les taux de décoloration obtenus sous l'influence de l'acide sulfamique.

Tableau. IV.31. Evolution de R% en post -décharge des solutions traitées par plasma.

Temps (minute)	Taux de décoloration R%									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	3,30	4,74	72,99
15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	3,30	4,74	75,05
30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	3,30	7,22	76,29
60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,84	10,93	14,64	78,76
120	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,83	3,47	17,53	20,00	78,76
180	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,03	3,67	19,79	20,82	78,76
240	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	1,86	4,08	21,65	23,71	78,97
300	0,00	0,00	0,00	0,62	1,03	1,86	4,29	26,60	27,42	78,97
360	0,00	0,00	0,00	0,62	1,24	1,86	4,29	33,40	27,84	78,97
1440	0,00	0,00	0,83	1,65	2,06	2,89	4,29	54,85	60,82	91,55

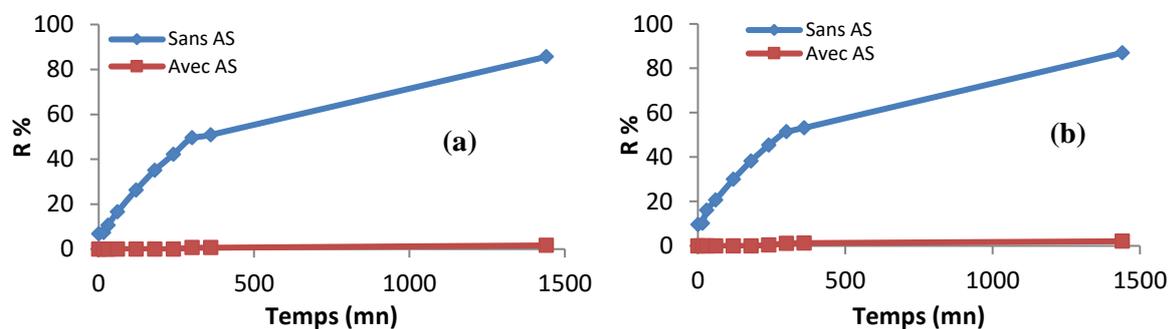


Figure. IV.40. Evolution post-décharge de la décoloration des solutions traitées (a) 2 mn, (b) 3 mn

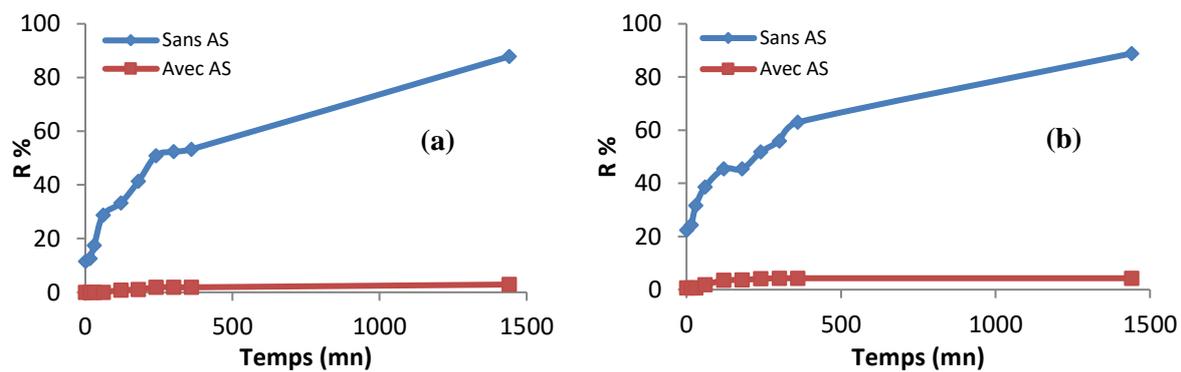


Figure. IV.41. Evolution post-décharge de la décoloration des solutions traitées (a) 5 mn, (b) 15 mn

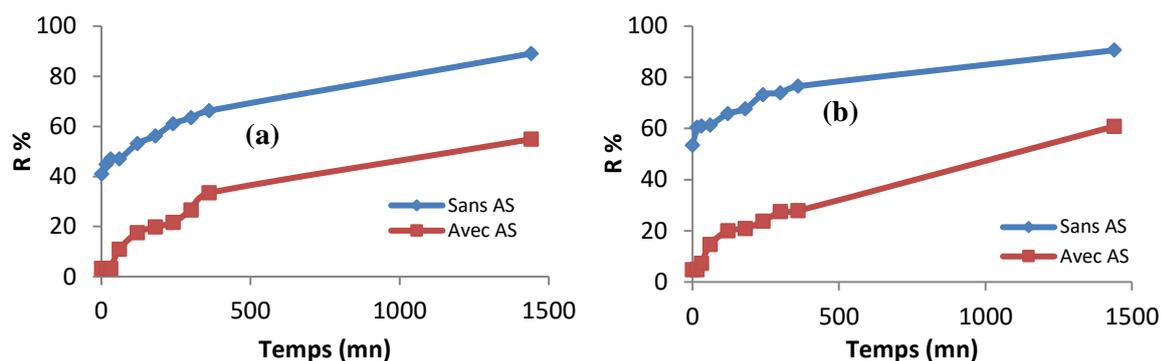


Figure. IV.42. Evolution post-décharge de la décoloration des solutions traitées (a) 30 mn, (b) 45 mn

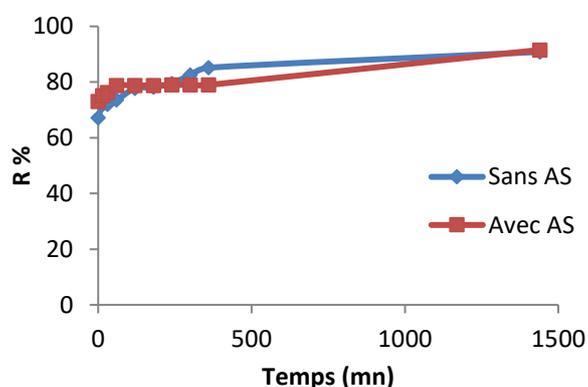


Figure. IV.43. Evolution post-décharge de la décoloration des solutions traitées 60 mn

❖ Discussion

Nous constatons d'après les figures (IV.40, IV.41, IV. 42, IV.43) que les solutions dont le temps de traitement est inférieur à 30 minutes, ne se décolorent pratiquement pas. L'addition de l'acide sulfamique a affecté la décoloration y compris pendant la post-décharge. Il a fallu 24 heures pour obtenir un taux de décoloration de 55 et 61% pour les solutions traitées respectivement 30 et 60 minutes, une post-décharge de 6 heures de ces deux solutions a donné une décoloration de l'ordre de 30% seulement.

IV.3.4. Etude du Rouge d'Alizarine en présence de l'acide sulfamique traité dans le réacteur ouvert

IV.3.4.1. Suivi du pH

Les valeurs de pH de toutes les solutions sont regroupées dans le tableau. IV.32

Tableau. IV.32. Evolution du pH en post -décharge des solutions traitées par plasma

Temps (minute)	pH									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	1,7	1,64	1,64	1,63	1,60	1,59	1,55	1,50	1,48	1,46
15	1,65	1,68	1,66	1,65	1,62	1,54	1,55	1,49	1,47	1,43
30	1,65	1,68	1,66	1,64	1,63	1,54	1,55	1,49	1,47	1,43
60	1,7	1,68	1,67	1,66	1,60	1,53	1,50	1,47	1,47	1,43
120	1,69	1,68	1,66	1,64	1,60	1,52	1,48	1,47	1,46	1,43
180	1,67	1,68	1,66	1,64	1,60	1,50	1,48	1,46	1,45	1,43
240	1,67	1,68	1,66	1,64	1,60	1,50	1,48	1,46	1,44	1,40
300	1,69	1,68	1,66	1,63	1,60	1,50	1,48	1,46	1,44	1,42
360	1,68	1,68	1,66	1,63	1,60	1,50	1,48	1,46	1,43	1,42
1440	1,68	1,65	1,63	1,62	1,59	1,48	1,47	1,46	1,43	1,40

Les valeurs du pH sont comprises entre 1,7 et 1,4 pour toutes les solutions. Cette acidité est due à l'acide sulfamique

IV.3.4.2. Suivi de conductivité

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau. IV.33.

Tableau. IV.33. Evolution de χ en post -décharge des solutions traitées par plasma.

Temps (minute)	χ ($\mu\text{S/cm}$)									
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)	Sol 8 (45)	Sol 9 (60)
0	6320	4770	4880	5060	5080	6900	7130	7400	790	8320
15	6340	4770	4840	5030	5130	6900	7130	7460	8110	8500
30	6340	4760	4940	5100	5160	7250	7400	7500	8140	8600
60	6350	4810	4810	5060	5330	7210	7450	7800	8170	8670
120	6250	4810	4870	5060	5230	7300	7600	7900	8230	8670
180	6300	4710	4930	5110	5450	7330	7600	8010	8340	8670
240	6340	4720	4890	5120	5670	7440	7600	8040	8450	8780
300	6320	4720	4800	5140	5690	7300	7600	8110	8450	8780
360	6320	4710	4850	5160	5700	7400	7600	8110	8450	8780
1440	6330	4800	4990	5200	5600	7500	7810	8100	8230	8800

IV.3.4.3. Suivi de la décoloration

Les traitements effectués dans le réacteur ouvert en présence de l'acide sulfamique n'ont permis aucune décoloration. Ces expériences montrent le rôle déterminant des espèces azotées dans le processus de décoloration. Ces résultats justifient le choix du Rouge d'Alizarine comme colorant difficile à dégrader. Le traitement plasmagène n'a eu aucun effet sur les solutions, dans les mêmes conditions opératoires des études précédentes. D'une part, la concentration en espèces réactives est réduite de manière globale, affectant ainsi le traitement plasmagène. D'autre part et plus particulièrement, les espèces azotées responsables de la post-décharge sont éliminées au fur et à mesure de leur formation.

IV.3.5. Etude de la post -décharge du Rouge d'Alizarine acidifié

I.3.5.1. Etude du Rouge d'Alizarine acidifié traité dans le réacteur fermé

Pour mieux comprendre le phénomène post- décharge, nous avons traité par plasma dans un réacteur fermé, 7 solutions de 180 ml de Rouge d'Alizarine. Nous avons ajusté le pH à une valeur de 1, par addition d'acide chlorhydrique concentré.

Les solutions ont été traitées à des temps réguliers (0,5, 1, 2, 3, 5, 15 et 30 minutes). A la fin de chaque traitement, nous avons suivi le pH, la conductivité et la décoloration de chacune de ces solutions. Les échantillons ont été prélevés à 0, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, et 1440 minutes. Les résultats obtenus seront comparé à une solution témoin de 180 ml du rouge d'alizarine acidifié.

IV.3.5.1.1. Suivi du pH

Les valeurs de pH sont notées dans le tableau (IV.34). Le tableau prouve que le pH a été correctement ajusté.

Tableau. IV.34. Evolution du pH en post -décharge des solutions traitées par plasma

Temps (minute)	pH							
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)
0	1,04	1,02	1,01	1,00	0,99	0,99	0,98	0,94
15	1,1	1,09	1,08	1,02	1,00	0,99	0,99	0,96
30	1,12	1,09	1,08	1,03	1,01	0,99	1,00	0,96
60	1,14	1,11	1,08	1,04	1,02	1,00	0,99	0,94
120	1,14	1,11	1,11	1,07	1,04	1,01	1,01	0,94
180	1,12	1,11	1,10	1,07	1,04	1,02	0,99	0,94
240	1,12	1,12	1,07	1,06	1,04	1,05	0,99	0,96
300	1,14	1,10	1,07	1,05	1,04	1,04	1,01	0,96
360	1,14	1,11	1,07	1,05	1,06	1,05	1,03	0,96
1440	1,12	1,12	1,10	1,10	1,10	1,09	1,08	1,01

IV.3.5.1.2. Suivi de la conductivité

Les conductivités mesurées sont regroupées dans le tableau (IV.35). On constate que le traitement est le seul à avoir augmenté les valeurs de χ . Par contre la post-décharge n'en a modifié aucune.

Tableau. IV.35. Evolution de χ en post- décharge des solutions traitées par plasma

Temps (minute)	χ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)							
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)
0	2040	2090	1989	1671	1879	2090	2150	2460
15	2030	2050	2010	1784	2030	2120	2240	2490
30	2030	2160	2020	1790	2010	2150	2230	2420
60	2010	2120	2020	1791	2040	2170	2190	2410
120	2020	2140	2050	1786	2060	2140	2220	2420
180	2010	2070	2060	1796	2030	2140	2220	2420
240	1998	2110	2040	1796	2030	2110	2220	2410
300	1980	2070	2040	1769	2020	2140	2230	2400
360	1998	2060	2040	1779	2000	2150	2210	2440
1440	1980	2040	2010	1796	2040	2140	2240	2510

IV.3.5.1.3. Suivi de la décoloration

Les résultats sont représentés dans le tableau (IV.36). Ils seront commentés en même temps que ceux obtenus dans les mêmes conditions opératoires mais en réacteur ouvert.

Tableau. IV.36. Evolution de R % en post- décharge des solutions traitées par plasma.

Temps (minute)	Taux de décoloration R %							
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)
0	0,00	0,00	3,26	5,84	6,93	7,74	21,65	40,22
15	0,00	0,00	3,48	6,06	6,93	10,97	24,24	43,91
30	0,00	0,00	3,70	10,39	12,12	13,12	30,52	45,65
60	0,22	0,00	5,87	11,90	12,77	13,98	37,66	46,09
120	0,22	0,00	14,35	12,34	12,77	16,34	44,16	52,39
180	0,22	0,43	14,35	22,08	22,73	25,16	44,16	52,39
240	0,87	4,35	14,35	23,81	24,24	27,31	46,32	52,39
300	0,87	5,87	19,35	23,81	24,24	30,54	46,54	53,48
360	0,87	12,17	23,48	23,81	24,24	37,63	52,38	58,91
1440	1,30	47,83	50,00	53,46	57,14	71,40	72,94	73,91

IV.3.5.2. Etude du Rouge d'Alizarine acidifié traité dans le réacteur ouvert

IV.3.5.2.1. Suivi du pH

Les pH sont regroupés dans le tableau (IV.37) et sont du même ordre ($\text{pH} \approx 1$).

Tableau. IV.37. Evolution de pH en post- décharge des solutions traitées par plasma

Temps (minute)	pH							
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)
0	1,04	1,03	1,03	1,01	1,00	1,00	0,99	0,96
15	1,1	1,10	1,09	1,07	1,06	1,00	1,00	0,99
30	1,12	1,12	1,09	1,07	1,06	1,00	1,00	0,99
60	1,14	1,13	1,12	1,05	1,04	1,03	1,02	0,99
120	1,14	1,14	1,12	1,10	1,09	1,03	1,01	0,99
180	1,12	1,14	1,12	1,10	1,09	1,03	1,01	1,01
240	1,12	1,14	1,12	1,10	1,09	1,03	1,01	1,01
300	1,14	1,13	1,10	1,10	1,06	1,05	1,01	1,01
360	1,14	1,11	1,10	1,09	1,08	1,07	1,04	1,01
1440	1,12	1,14	1,12	1,10	1,10	1,10	1,09	1,04

IV.3.5.2.2. Suivi de la conductivité

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV.38), la conductivité n'évolue que pendant l'effluage électrique, un résultat similaire à celui obtenu en réacteur fermé.

Tableau. IV.38. Evolution de χ en post -décharge des solutions traitées par plasma

Temps (minute)	χ ($\mu\text{S/cm}$)							
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)
0	20400	20400	20100	19670	18700	19990	20200	22500
15	20300	20300	20200	19670	18970	20100	21500	22400
30	20300	20400	20100	20100	19100	20100	21000	22600
60	20100	20300	20100	20200	19250	20800	21400	22500
120	20200	20300	20400	20200	19520	20900	21500	22400
180	20100	20300	20500	20200	19520	20900	21600	22400
240	19980	20300	20500	20200	19520	20900	21700	22400
300	19800	20300	20500	20200	19920	20900	21800	22600
360	19980	20200	20500	20200	19820	20900	21800	22700
1440	19800	20400	20500	20300	19920	21100	21800	22800

IV.3.5.2.3. Suivi de la décoloration

Les résultats de la décoloration des solutions acidifiées obtenus en réacteur ouvert sont représentés dans le tableau (IV.39). Les figures (IV.44, IV.45, IV.46, IV.47) expriment les taux de décoloration obtenus en réacteur fermé et ouvert, ce qui facilite la comparaison des résultats.

Tableau. IV.39. Evolution de R % en post- décharge des solutions traitées par plasma

Temps (minute)	Taux de décoloration R %							
	Sol T (0)	Sol 1 (0,5)	Sol 2 (1)	Sol 3 (2)	Sol 4 (3)	Sol 5 (5)	Sol 6 (15)	Sol 7 (30)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,01
60	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,58	8,39
120	0,22	0,00	0,00	1,52	2,16	4,30	5,16	12,47
180	0,22	0,00	0,00	1,52	4,76	5,38	6,45	13,12
240	0,87	0,00	0,00	4,76	5,41	6,67	12,47	16,34
300	0,87	0,00	0,00	9,74	11,90	13,12	14,19	21,94
360	0,87	0,00	0,00	15,80	18,40	20,65	22,58	24,73
1440	1,30	0,00	0,00	23,59	25,32	46,24	47,74	53,98

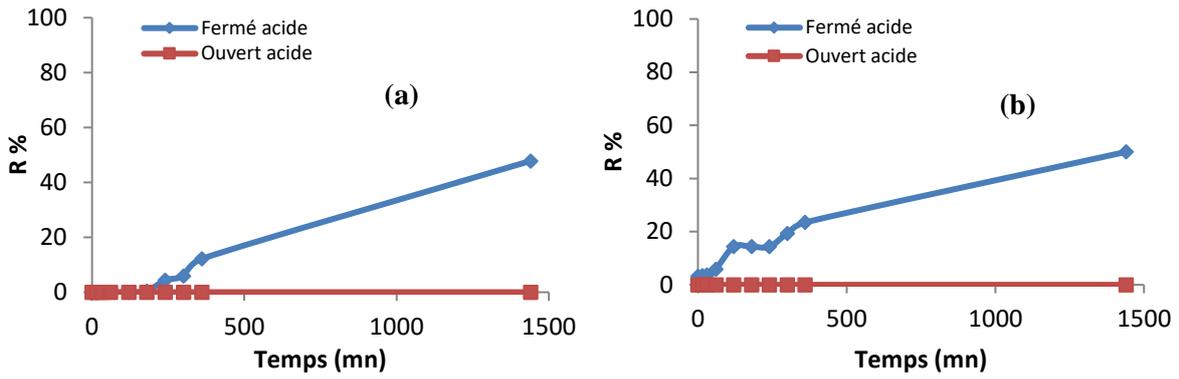


Figure. IV.44. Comparaison de la décoloration post-décharge en réacteur fermé et ouvert (a) 0,5 mn, (b) 1 mn

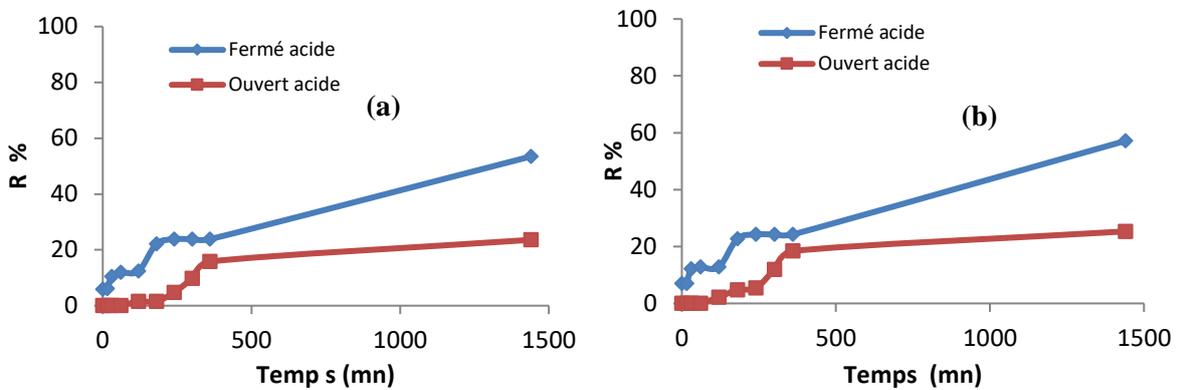


Figure. IV.45. Comparaison de la décoloration post-décharge en réacteur fermé et ouvert des solutions traitées par plasma (a) 2 mn, (b) 3 mn

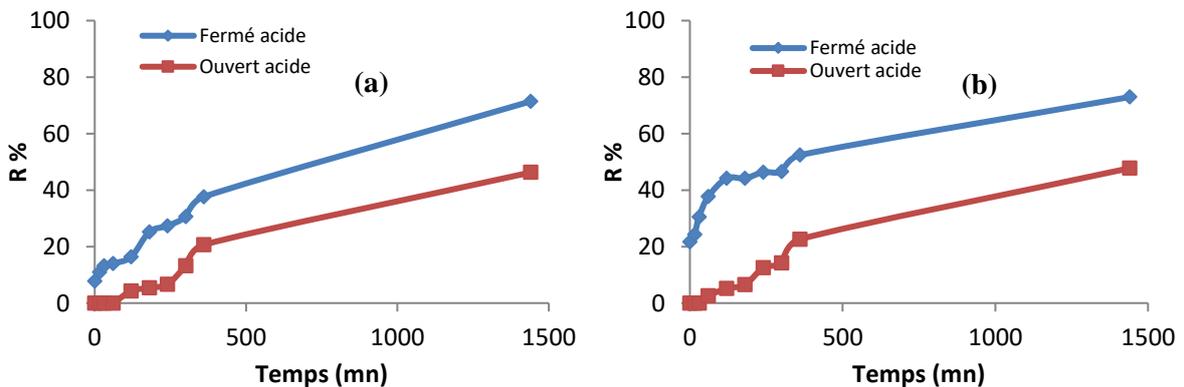


Figure. IV.46. Comparaison de la décoloration post-décharge en réacteur fermé et ouvert des solutions traitées par plasma, (a) 5 mn, (b) 15 mn

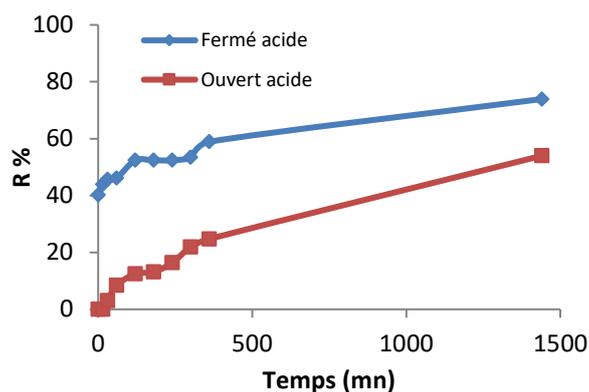


Figure. IV.47. Comparaison de la décoloration post-décharge en réacteur fermé et ouvert, des solutions traitées par plasma 30 mn

❖ Discussion

L'acidification des solutions du Rouge d'Alizarine a nettement réduit les taux de décoloration, plus particulièrement ceux obtenus dans le réacteur ouvert, la réactivité plasmagène y est moins efficace.

Nous constatons que les solutions se décolorent à partir de 2' ne dépassant pas les 25% en 24 heures de post-décharge. La solution traitée pendant 60 minutes atteint seulement 54% de décoloration en 24 heures, alors que celle traitée en réacteur fermé se décolore à 74%. Ces taux sont de 89 et 91% pour les solutions non acidifiées.

Des travaux sur la décoloration du Rouge Alizarine par décharge électrique autre que le glidarc [31] ont montré que ce colorant était mieux décoloré à pH élevé. La déprotonation conduit à une forme ionique de l'Alizarine facilement détruite par les espèces plasmagènes hautement réactives.

IV.3.6. Etude du Rouge d'Alizarine en présence d'ions ferreux

Nous avons traité 4 solutions du Rouge d'Alizarine (100 μ M) dans le réacteur fermé en présence d'ions ferreux (500 μ mol). Le pH de ces solutions a été ajusté avec l'acide sulfurique concentré.

Les temps de traitement ont été de 1, 5, 15 et 60 minutes, ces solutions sont dites « témoin ».

Ces expériences sont refaites mais en ajoutant les quantités de fer en fin de traitement. Les échantillons sont prélevés hors décharge à 0, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, et 1440 minutes pour le suivi de la post-décharge.

Les résultats obtenus sont comparés aux solutions témoins et rassemblés dans le tableau. (IV.40). Les figures (IV.48, IV.49.) permettent de comparer les taux de décoloration des solutions traitées avec et sans les ions ferreux.

IV.3.6.1. Réacteur fermé

Tableau. IV.40. Evolution de R% en post décharge en milieu ferreux

Temps (minute) \ R %	ST1 (1mn)	S1 (1mn)	ST2 (5mn)	S2 (5mn)	ST3 (15mn)	S3 (15mn)	ST4 (60mn)	S2 (60mn)
0	18,81	10,92	38,23	26,21	41,14	29,00	75,24	70,27
15	23,79	13,71	38,83	27,91	42,96	32,04	85,07	74,27
30	24,27	19,78	41,02	32,52	44,17	38,11	85,44	76,21
60	32,16	23,30	43,20	37,86	45,39	41,14	88,71	76,94
120	33,13	29,61	45,87	39,81	48,67	47,45	88,71	80,34
180	37,74	36,17	46,36	44,66	48,67	47,82	89,20	81,07
240	38,59	37,38	52,43	51,58	53,88	52,67	89,20	81,67
300	47,33	40,05	55,10	54,37	57,52	56,92	90,29	85,56
360	49,03	46,72	60,44	56,92	64,20	63,71	90,29	86,41
1440	84,22	83,01	89,20	88,11	90,29	89,56	94,54	90,29

IV.3.6.2. Réacteur ouvert

Nous avons refait les mêmes expériences, mais cette fois –ci dans le réacteur ouvert les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau. IV.41.

Tableau. IV.41. Evolution de R% en post- décharge en milieu ferreux

Temps (minute) \ R %	S _{T1} (1mn)	S ₁ (1mn)	S _{T2} (5mn)	S ₂ (5mn)	S _{T3} (15mn)	S ₃ (15mn)	S _{T4} (60mn)	S ₂ (60mn)
0	3,40	0,97	5,83	3,40	10,32	6,19	37,01	30,83
15	5,83	2,55	7,28	5,46	13,83	9,59	37,99	32,04
30	5,83	2,91	8,98	6,19	24,88	19,54	45,39	40,53
60	10,19	3,40	13,83	10,07	29,73	23,18	48,79	43,93
120	15,53	5,34	20,15	14,81	38,96	35,32	53,40	50,97
180	19,90	10,44	25,73	20,39	41,02	39,32	58,01	56,31
240	23,54	13,83	30,10	24,76	48,67	45,87	62,74	59,34
300	24,76	16,02	37,74	32,65	54,73	52,79	69,78	66,14
360	27,18	18,33	47,57	43,69	62,50	59,34	70,87	68,69
1440	29,73	21,72	85,44	83,62	87,86	86,04	91,26	90,29

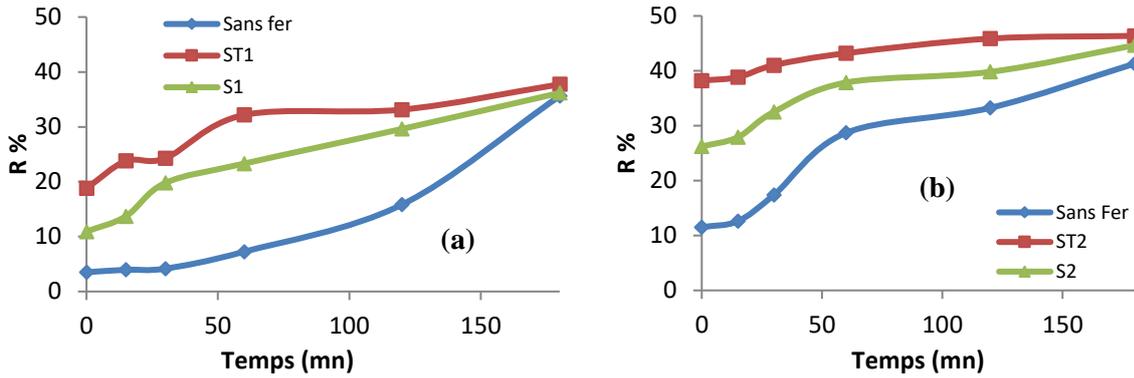


Figure. IV.48. Evolution de R% en post -décharge des solutions traitées par plasma avec et sans Fer, (a) 1 mn,(b) 5 mn

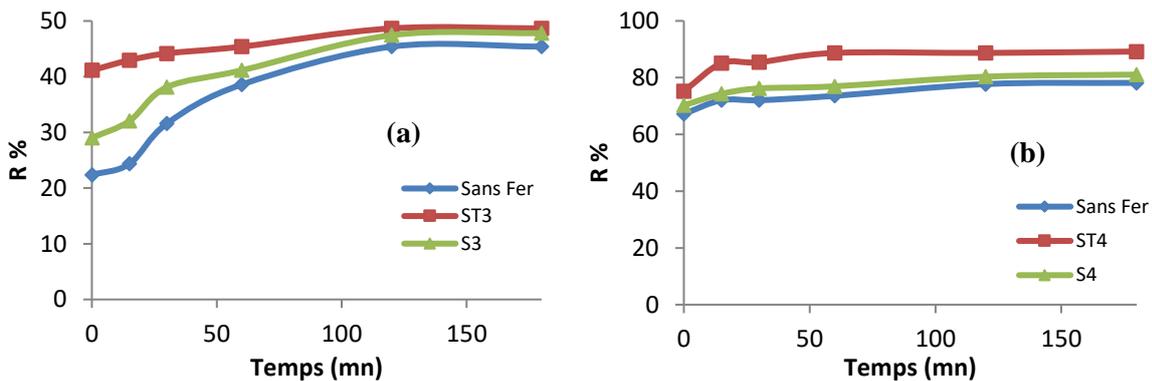


Figure .IV.49. Evolution de R% en post -décharge des solutions traitées par plasma avec et sans Fer, (a) 15 mn, (b) 60 mn

❖ Discussion

Les figures montrent que les taux de décoloration sont plus importants pour les traitements effectués en présence de fer, pendant les premières heures de post-décharge. Il s'agit d'expériences où les ions ferreux ont été ajoutés avant traitement. Tandis que, les traitements sans fer ont donné des taux moins élevés. Cette constatation semble plus adaptée aux courts traitements, puisqu'à partir de 15 minutes l'écart entre les valeurs tend à se réduire.

Il semblerait que le comportement du Rouge d'Alizarine soit différent de celui de l'Orange I vis-à-vis du traitement plasma/Fenton où le fer n'avait donné aucune amélioration.

Chapitre I. Généralités sur les colorants.

L'hypothèse établie pour l'Orange I, à savoir que les ions ferreux réagissent avec les espèces azotées ou le peroxyde d'hydrogène empêchant la réaction de Fenton, ne peut être émise dans ce cas. Par contre, nous pouvons proposer une explication en rapport avec le pH des solutions. Les valeurs de pH des solutions du Rouge d'Alizarine sont de l'ordre de 3, à la limite du pKa, ce qui impliquerait un équilibre entre HNO_2 et NO_2^- (eq. IV.32).



Dans ces conditions de pH, la dominance des nitrites par rapport à l'acide nitreux est retardée et de ce fait leur oxydation en nitrates aussi. Ces derniers n'oxydèrent pas les ions ferreux qui pourront réagir avec H_2O_2 pour donner les radicaux hydroxyles. La présence des ions ferreux dans les solutions à traiter permettrait d'optimiser les traitements plasmagènes.

IV.3.7. Suivi post-décharge de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

Nous avons suivi la DCO de deux solutions du Rouge d'Alizarine (100 μM), la première traitée 5 minutes et la seconde une heure. Les échantillons ont été prélevés à 0, 120, 240, 340 et 1440 minutes pour le suivi post-décharge. Les valeurs de la DCO des solutions traitées 5 et 60 minutes sont données dans les tableaux (IV.42, IV.43).

Tableau. IV.42. Suivi de la DCO de la solution traitée 5 minutes

Temps (minute)	0	120	240	360	1440
DCO (mg O_2/l)	40,8	38,4	38,4	31,2	26,4
R% (DCO)	5,56	11,11	11,11	27,78	38,89
R% (décoloration)	11,52	33,26	50,87	53,26	87,82

Tableau. IV.43. Suivi de la DCO de la solution traitée 60 minutes

Temps (minute)	0	120	240	360	1440
DCO (mg O_2/l)	28,8	24	21,6	16,8	14,4
R% (DCO)	33,33	44,44	50	61,11	66,67
R% (décoloration)	67,25	77,73	79,5	85,15	90,83

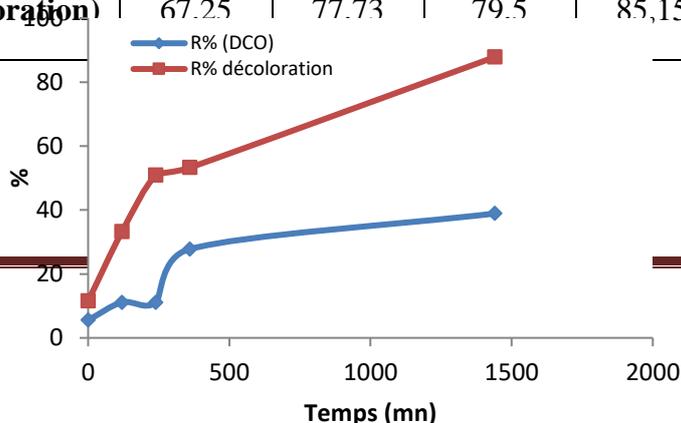


Figure. IV.50. Evolution post-décharge de la dégradation et de la décoloration de la solution traitée 5 mn

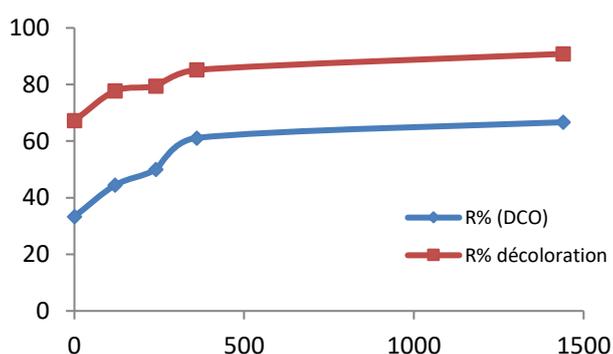


Figure. IV.51. Evolution post-décharge de la dégradation et de la décoloration de la solution traitée 60 mn

❖ Discussion

La décoloration et la dégradation augmentent pendant la post-décharge. L'évolution est plus prononcée pour la solution traitée 5 minutes. La solution se décolore de 11,5 à 88% et se dégrade de 5,6 à 39% en 24 heures de post-décharge. Alors que le taux de décoloration et de dégradation de la solution traitée une heure, passe respectivement de 67 à 91% et de 33 à 67%. Ces résultats sont très intéressants dans le contexte d'une chaîne de traitement pour effluents liquides. Ce qui consiste à traiter une solution de polluants par le procédé

d'oxydation avancée, afin de réduire sa concentration et d'enchaîner avec un traitement biologique beaucoup moins coûteux.

IV.3.8. Consommation énergétique

Un des problèmes majeur qui revient le plus souvent dans le traitement par plasma glidarc est l'évaluation de la consommation énergétique. A cet effet, un compteur mesurant la puissance consommée a été monté sur le dispositif plasmagène indiquant une consommation de 0,8 KWh pour 120 minutes de traitement [32]. La puissance enregistrée est une fonction linéaire avec le temps de traitement. Le tableau (IV.44.) traduit le temps de traitement en consommation énergétique.

Tableau. IV.44. La consommation énergétique du traitement

Temps (minute)	0	0,5	1	2	3	5	15	30	45	60
KWh	0	0,003	0,006	0,012	0,0018	0,03	0,1	0,2	0,27	0,4

Le choix d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents repose sur d'importants facteurs. L'aspect économique étant le plus considéré. Les figures (IV.52, IV.53, IV.54, IV.55, IV.56) expriment la décoloration obtenue après 24 heures de post-décharge des traitements effectués en réacteur fermé et ouvert sous différentes conditions.

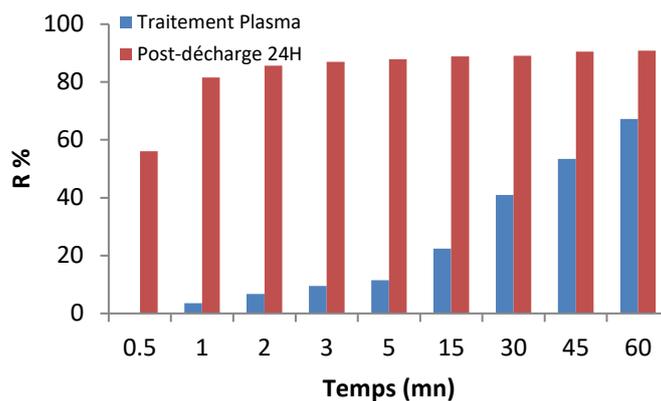


Figure. IV.52.Décoloration en réacteur fermé sans AS ni acide (24 Heures)

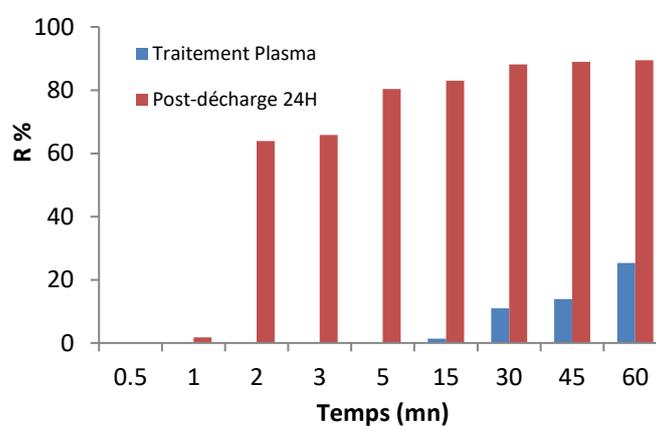


Figure. IV.53.Décoloration en réacteur ouvert sans AS ni acide (24 Heures)

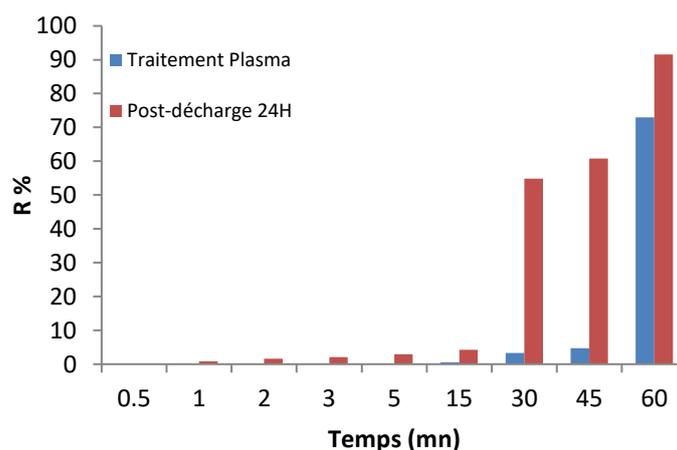


Figure. IV.54.Décoloration en réacteur fermé avec AS (24 Heures)

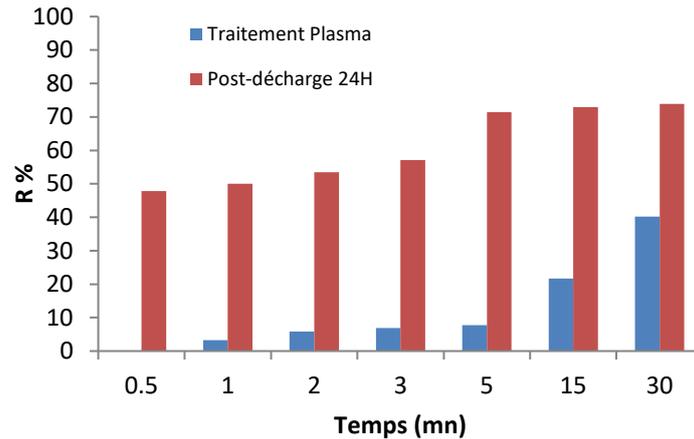


Figure. IV.55. Décoloration en réacteur fermé avec acide (24 Heures)

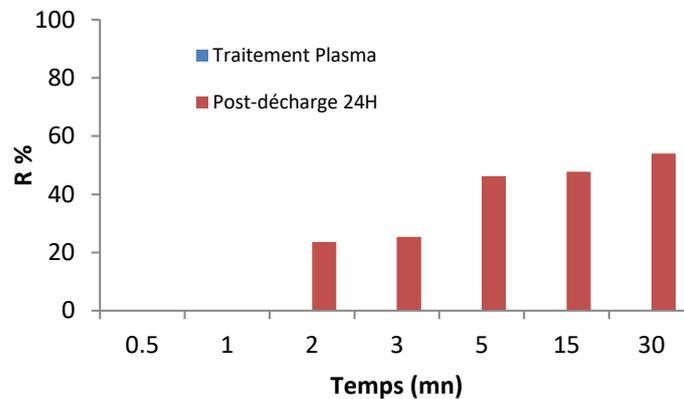


Figure. IV.56. Décoloration en réacteur ouvert avec acide (24 Heures)

❖ Discussion

La figure (IV.52) montre que la post-décharge est très importante pour les échantillons traités en réacteur fermé. L'aspect économique est mis en évidence par la décoloration de 87% obtenue après seulement 2 minutes de traitement plasmagène et une post-décharge de 24 heures. La consommation énergétique atteint à peine 0,012 KWh.

En réacteur ouvert (figure IV.53), la décoloration repose essentiellement sur la post-décharge de 24 heures car le traitement d'une heure par plasma n'a éliminé la couleur que de 25%, consommant 0,4 KWh. L'addition de l'acide sulfamique (figure IV.54) retarde considérablement la décoloration. L'efficacité n'est possible qu'avec le concours de toutes les espèces générées par le plasma d'air humide. L'acidification n'améliore pas la décoloration comme il a été le cas pour l'Orange I. La structure du colorant est déterminante dans le

déroulement du traitement. Chaque colorant a sa propre réaction vis-à-vis des espèces plasmagènes. Une optimisation des conditions opératoires est à entreprendre au cas par cas, afin de ne pas consommé trop d'énergie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Abdelmalek « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2003
- [2] L.K. Narayanswamy, *Trans. Faraday Soc*, 31, (1935), 1411.
- [3] K. Gleu, R. Hubold, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 223, (1935), 305.
- [4] H.M. Papée, G.L. Petriconi, *Natur.London*, 204, (1964), 142.
- [5] T.A. Yurmazova, L.N. Koval, L.V. Serikov, *Khim, Vys.Eneg*, 17, (1983), 151.
- [6] L.R. Mahoney, *J. Am. Chem. Soc*, 92, (1970), 5262.
- [7] M.N. Huges, H.G. Nicklin, «The chemistry of pernitrite. Part I: Kinetics of decomposition of pernitrous acid», *J. Chem. Soc*, (1968), 450-452.
- [8] M.N. Huges, H.G. Nicklin, «Autoxidation of hydroxylamine in alkalines solutions», *J. Chem. Soc A*, (1971), 164-168.
- [9] J.R. Leis, M.E. Pena, A. Rios, «A novel route to peroxyxynitrite anion», *J. Chem. Soc. Chem. Comm*, (1993), 1298-1299.
- [10] I. Wagner, H. Strehlow, *G. Z. Phys. Chem*, (1980), 1-33.
- [11] R.K. Broszkiewicz, R. K. Bull, *Acad. Pol. Sci*, (1976), 24, 221-229.
- [12] M. Manuszak, W.H. Koppenol, «The enthalpy of izomerization of peroxyxynitrite to nitrate», *Termochimica. Acta*. 273, (1996), 11-15.
- [13] D. Bartelett, D.F. Church, P.L. Bounds, W.H. Koppenol, «The kinetics of the oxidation of L-Ascorbic Acid by Peroxyxynitrite», 0891-C5849(94)E0133-2, *Free. Rad. Bio. Med*, 18(1), (1995), 85-95.

Chapitre I. Généralités sur les colorants.

- [14] W.A. Pryor, R. Cuoto, X. Jin, W.H. Koppenol, M. Ngu-Schwemlein, «A practical method for preparing peroxyxynitrite solutions of low ionic strength and free of hydrogen peroxyde» 0891-5849(94)00105-7, Free. Rad. Bio. Med, 18(1), (1995), 75-83.
- [15] M.C. Gonzalez, A.M. Braun, «VUV Photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite», Res. Chem. Intermed, 21(8/9), (1995), 844.
- [16] M. Anbar, E.J. Hart, «The Hydrated Electron», Wiley, New York, (1974).
- [17] M.C. Gonzalez, A.M. Braun, «VUV Photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite», Res. Chem. Intermed, 21(8/9), (1995), 847.
- [18] G. Lammel, D. Perner, P. Warneck, J. Phys. Chem, 94, (1993), 6141.
- [19] J. S. Beckman, T.W. Beckman, J. Chen, P.A. Marshall, B.A. Freeman, Proc. Natl, Acad. Sci, U.S.A, 87, (1990), 1620
- [20] K. Khelifa, «Etude des propriétés acidifiantes et complexantes d'un plasma non thermique de type glidarc»,Mémoire de Magister, Université de Mostaganem, (2002).
- [21] I. Arslan-Alaton, B. H. Gursoy, J.E Schmidt 'Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes.' Dyes and Pigments 78 2008 117-130
- [22] E. Chamarro, A. Marco, S Esplugas' Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability'. Water Research 2001; 35:1047-51.
- [23] I.Arslan-Alaton, S. Teksoy.' Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity'. Dyes and Pigments 2007; 73:31-9.
- [24] M.S. Lucas, AA Dias, A.Sampaio, C.Amaral, J. Peres. 'Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemicalebiological process: Fenton's reagent-yeas'. Water Research 2007; 41:1103-9.
- [25] Shaobin Wang. 'A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kineticsin decolourisation of wastewater'. Dyes and Pigments 76 (2008) 714-720.
- [26] S. Meric, Kaptan D. Kaptan, C. Tunay.' Removal of color and COD from a mixture of four reactive azo dyes using Fenton oxidation process'. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 2003; 38:2241-50.
- [27] K. Dutta, S Bhattacharjee, B. Chaudhuri, S. Mukhopadhyay' Chemical oxidation of CI Reactive Red 2 using Fenton-like reactions'. Journal of Environmental Monitoring 2002; 4: 754-60.
- [28] PK.Malik, SK. Saha.' Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst'. Separation and Purification Technology 2003;31: 241-50.

[29] TH. Kim, k C. Park, JM. Yang, Kim S. Kim' Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation'. Journal of Hazardous Materials 2004;112: 95103.

[30] F. Abdelmalek, RA. Torres,E. Combet, C. Pulgarin , C. Petrier, A. Addou. 'Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions'. Separation and Purification Technology (2008) 63, 30-37

[31] Jinzhang Gao et al., Decoloration of Alizarin Red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis, Dyes and Pigments (2006), doi:10.1016/j.dyepig.2006.08.033

[32] R.D. Merouani « Dégradation des polluants organiques en milieu aqueux par décharge électrique glidarc » mémoire de magister, Université de Mostaganem,2007.

Conclusion

Notre travail avait pour but d'établir l'existence du phénomène post décharge et d'introduire la notion de gain énergétique pendant les traitements par plasma d'air humide de type glidarc.

A cet effet, nous avons entrepris notre étude sur deux colorants l'Orange I et le Rouge d'Alizarine que nous avons suivi par la mesure du pH, de la conductivité, de l'absorbance aux longueurs d'onde caractéristiques et par la demande chimique en oxygène.

Les résultats obtenus après une heure de traitement pour, respectivement, la décoloration et la dégradation sont les suivants :

- ❖ Une décoloration de l'ordre de 91,91 % pour une solution d'orange I (100 μ M) et un taux d'abattement de 70,37 % de la DCO.
- ❖ Une décoloration de l'ordre de 68,16 % pour une solution du rouge d'alizarine (100 μ M) et un taux d'abattement de 33,33 % de la DCO.

La mesure du pH des deux solutions au cours du traitement a montré une acidification progressive. D'une manière générale, cette conséquence est très bénéfique au traitement, puisque l'acidité est souvent un bon catalyseur d'oxydation.

La conductivité a augmenté pendant le traitement, ce qui met en évidence la diffusion des espèces ioniques du plasma vers la solution à traiter, qui sont en partie responsables de l'oxydation plasmagène.

Pour confirmer le phénomène post-décharge, nous avons traité ces mêmes colorants pendant des temps allant d'une minute à une heure et à l'issue de chaque traitement, nous avons suivi la décoloration de chaque solution jusqu'à 24 heures de post-réaction.

Les résultats sont plus que satisfaisants, comme le montrent les taux de décoloration suivants :

Pour un traitement sans addition de réactif, nous avons obtenu, respectivement, pour le traitement plasmagène et en post-décharge:

Orange I :

0 mn de post-décharge :

0% (0 mn) ; 20,88 (0,5 mn) ; 21,15 (1 mn) ; 35,35 (2 mn), 66,88 (3 mn) ; 86,66 (5 mn)

24 heures de post-décharge :

Chapitre I. Généralités sur les colorants.

2,75% (0 mn) ; 88,65 (0,5 mn) ; 88,09 (1 mn) ; 88,17 (2 mn), 90,18 (3 mn) ; 92,28 (5 mn)

Rouge Alizarine

0 mn de post-décharge :

0% (0 mn) ; 0% (0,5 mn) ; 3,52% (1 mn) ; 6,74% (2 mn) ; 9,54% (3 mn) ; 11,52% (5 mn) ; 22,37% (15 mn) ; 41,01 (30 mn) ; 53,41% (45 mn) ; 67,25% (60 mn)

24 heures de post-décharge :

3,93% (0 mn) ; 56,04% (0,5 mn) ; 81,54% (1 mn) ; 85,65% (2 mn) ; 86,98% (3 mn) ; 87,83% (5 mn) ; 88,82% (15 mn) ; 89,04(30 mn) ; 90,55% (45 mn) ; 90,83% (60 mn)

Pour un traitement en présence de réducteur de nitrites (acide sulfamique), nous avons obtenu respectivement pour le traitement plasmagène et en post-décharge:

Orange I :

0 mn de post-décharge :

0% (0 mn) ; 1,13% (0,5 mn) ; 3,52% (1 mn) ; 5,57% (2 mn) ; 8,71% (3 mn) ; 19,55% (5 mn) ; 55,18% (15 mn) ; 90,93 (30 mn)

24 heures de post-décharge :

2,59% (0 mn) ; 5,4% (0,5 mn) ; 9,6% (1 mn) ; 26,68% (2 mn) ; 38,68% (3 mn) ; 53,11% (5 mn) ; 74,7% (15 mn) ; 93,09 (30 mn)

Rouge Alizarine

0 mn de post-décharge :

0% (0 mn) ; 0% (0,5 mn) ; 0% (1 mn) ; 0% (2 mn) ; 0% (3 mn) ; 0% (5 mn) ; 0,61% (15 mn) ; 3,3 (30 mn) ; 4,74% (45 mn) ; 72,99% (60 mn)

24 heures de post-décharge :

0% (0 mn) ; 0% (0,5 mn) ; 0,83% (1 mn) ; 1,65% (2 mn) ; 2,06% (3 mn) ; 2,89% (5 mn) ; 4,29% (15 mn) ; 54,85(30 mn) ; 60,82% (45 mn) ; 91,55% (60 mn)

Ces résultats mettent en évidence l'aspect économique de la post-décharge et le rôle déterminant des espèces azotées dans le processus de dégradation de polluants en solution aqueuse.

Le phénomène de la post-décharge a été démontré par la mesure de la DCO. La solution traitée 5 minutes donne, respectivement, pour l'Orange I, un taux de dégradation qui passe de 11 à 81,5% en 24 heures de post-réaction et, pour le Rouge d'Alizarine, ce taux augmente de 5 à 39%.

Chapitre I. Généralités sur les colorants.

La confirmation du phénomène de post-décharge abordé dans ce mémoire est, pour nous, un motif de satisfaction importante ; d'abord, en ce que cela constitue une avancée appréciable dans un domaine d'activité de recherche scientifique de grande actualité.

Ensuite, pour les perspectives offertes sur le plan de ses éventuelles applications techniques. C'est une valeur ajoutée à un procédé déjà intégré dans le développement durable, puisque les techniques électriques s'inscrivent dans le cadre de la chimie verte.

Nous avons, par cet exemple, la traduction de l'intérêt qu'il y a à promouvoir la recherche scientifique dans tous les secteurs de la vie.

Cette réalité explique parfaitement, par ses implications par rapport aux défis du monde actuel et aux enjeux pour les générations futures, la conviction partagée dans les sociétés développées, que la recherche est un des meilleurs critères d'appréciation de la pertinence des choix de politiques économiques et, en dernière instance, de bonne gouvernance d'un pays.

Car, en effet , il importe de souligner, qu'après l'essor qu'a permis, sur tous les plans, la révolution industrielle , nous assistons , aujourd'hui, à l'émergence d'une nouvelle révolution qui s'exprime au travers d'une économie de la connaissance, et dont le fondement ne peut, essentiellement, être assuré que par la recherche scientifique.

Annexe A

Evolution de la concentration résiduelle de l'Orange I

Pour estimer la valeur de la concentration résiduelle de l'orange I correspondant à chaque temps de traitement plasmagène, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage au préalable.

On prépare une solution mère du colorant 100 $\mu\text{mol/l}$ puis à différentes dilutions on note l'absorbance à 475 nm.

Les résultats sont montrés dans le graphe ci-dessous

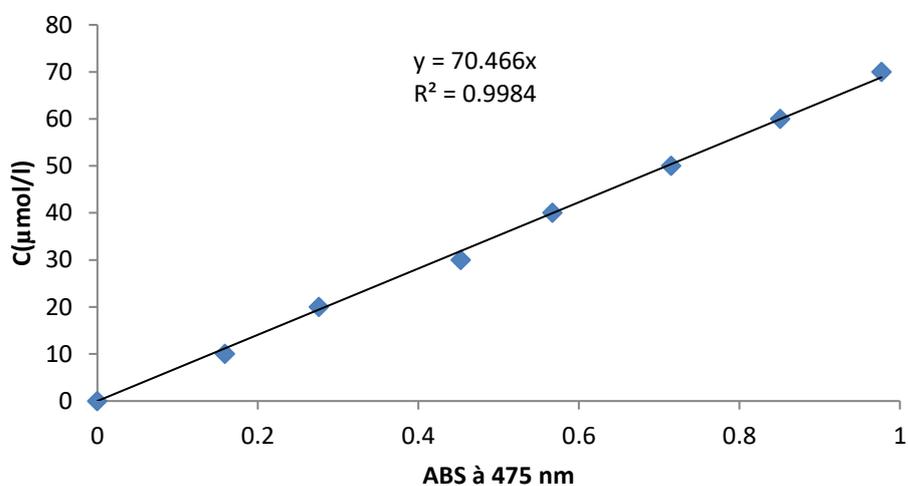


Figure. 1. Courbe d'étalonnage de la solution d'orange I

L'utilisation de la courbe d'étalonnage, à travers la droite d'équation obtenue, nous a permis de calculer les concentrations relatives à chaque temps de traitement

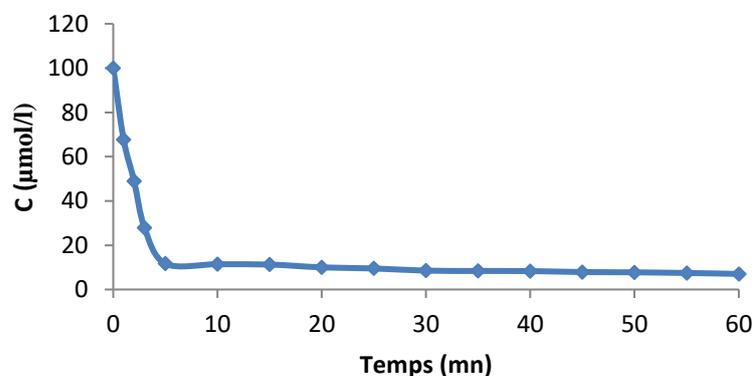


Figure .2. Evolution de la concentration résiduelle de l'Orange I

Annexe B

Evolution de la concentration résiduelle du Rouge d'Alizarine

Nous avons établie la courbe d'étalonnage du Rouge d'Alizarine à différentes concentrations et relevé les absorbances correspondantes à chaque concentration pour calculer la concentration résiduelle à chaque temps de traitement.

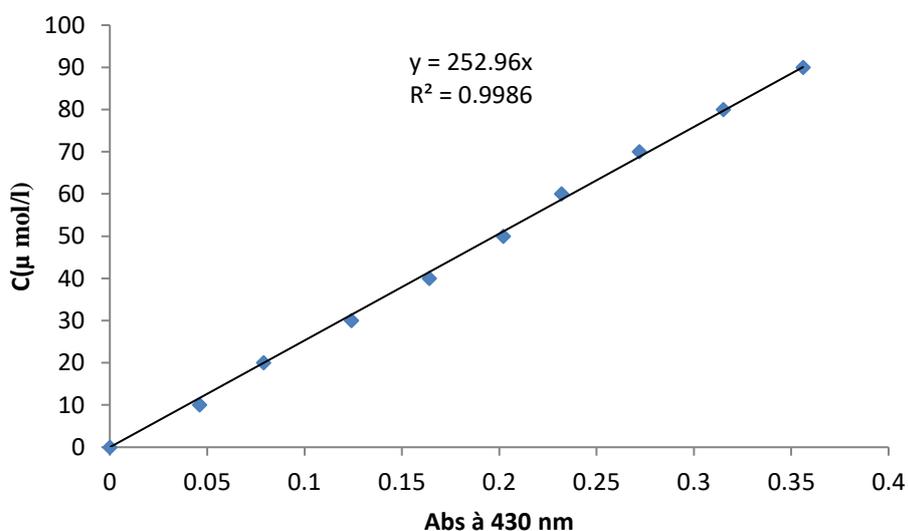


Figure.1. Courbe d'étalonnage du Rouge d'Alizarine

L'utilisation de la courbe d'étalonnage à travers la droite d'équation obtenue a permis de calculer la concentration résiduelle à chaque temps de traitement

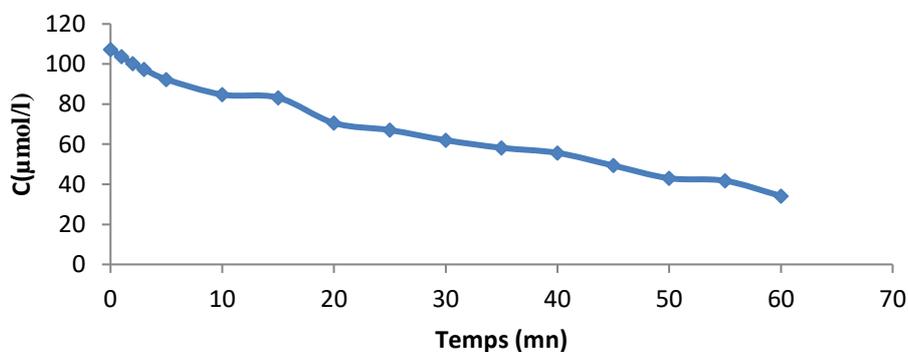


Figure .2. Evolution de la concentration résiduelle du Rouge d'Alizarine

