



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

**Elimination des composés organiques par un procédé
d'oxydation avancée (POA)**

Présenté par :

MAMMERI Ahlam

Soutenu le 07/07/ 2022 devant le jury composé de :

Présidente :	ABDELMALEK Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	DJELLOUL Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem
Encadreur :	SLAMANI Samira	MCB	Université de Mostaganem
Co-Encadreur :	BENIDRIS Elbatoul	MAB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

Dédicace

En témoignage d'amour et d'affection, je dédie ce travail avec une grande fierté à :

Mes parents qui ont été d'un dévouement exemplaire et d'un réconfort inestimable. Ma mère, source de tendresse et d'amour pour son soutien tout le long de ma vie scolaire. Que dieu te protège. Mon père, qui m'a toujours soutenu et qui a fait tout possible pour m'aider. Que dieu te garde ma chère sœur Siham et mon frère Hicham pour le soutien moral et les sacrifices tout au long de ma formation et toute ma famille en reconnaissance de leur encouragement.

Mon amie d'enfance Djihen, et Tahani avec qui j'ai partagé les meilleurs et les moments les plus agréables tout au long de mon parcours universitaire.

Tous mes professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve. Veillez, tous, acceptez mes hautes salutations et considérations.

Que Dieu puisse vous protéger.

Remerciement

Et voilà, la fin d'un long périple que je ponctue volontairement par la rédaction des remerciements. Il est toujours difficile de terminer une étape, partagé entre la joie d'apercevoir le point d'arrivée, promoteur de nouveaux horizons, de nouvelles expériences et le regret de laisser derrière soi, un parcours souvent éprouvant autant physiquement que moralement, mais tellement riche de sensations. Dieu merci d'avoir fait de mon parcours de mémoire un parcours réussi.

*Ce travail a été effectué au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem dirigé par Professeur **Fatiha ABDELMALEK**. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à madame la directrice pour m'avoir accueilli, accordé sa confiance et offert l'opportunité d'assurer mon stage de fin d'étude et pour avoir accepté de juger mon mémoire en présidant le jury.*

*Mes vifs et exceptionnel remerciement pour Mr **ADDOU Ahmed** Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, d'avoir toujours répondu présent tant sur le plan de la formation que de la recherche, je lui exprime ma profonde reconnaissance.*

*Beaucoup de reconnaissance et de gratitude à mon encadreur Mme **SLAMANI Samira** maître de conférences B, pour ses qualités humaines, sa précieuse orientation et ses conseils pour accomplir ce travail. Merci pour tout, avec mon plus profond respect.*

*Je tiens à remercier très sincèrement mon co-encadreur de ce mémoire Mme **BENIDRIS El batoul** maître assistant B pour sa patience, conseils et pour ses orientations tout au long la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie également **DJELLOUL Abdelkader Professeur** à l'université de Mostaganem de m'avoir honoré par leur présence dans ce jury. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements.*

*J'exprime également ma reconnaissance à Mr Bilal pour leur disponibilité y tout moment au laboratoire et pour ses contributions au bon déroulement de ce mémoire, merci aussi aux d'autres doctorants M^{elle} Fatima et M^{elle} Shaimaa et Mr Ramzi pour leurs patiences, temps, conseils scientifiques et leur bonne humeur et je remercie également très sincèrement M^{elle} **DAMEN Fatima**, technicienne du laboratoire STEVA.*

Dans ce mémoire, nous cherchons à développer un procédé d'oxydation avancée (POA) dédiée au traitement des polluants organiques. Pour cela, nous avons étudié l'efficacité de la décharge plasma Glidarc et PAW, comme colorants-modèles on a utilisé l'acide vert 25 (AG25) et la rhodamine B (RhB), la particularité de ce travail a été le traitement des solutions des colorants en concentration de 10 et 50ppm avec des volumes importants de 250 et 500mL par PAW. Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet des paramètres du processus, à savoir le temps de décharge, la concentration de polluant et l'effet de volume sur la performance des procédés GAD et PAW pour la dégradation des colorants. Les expériences seraient réalisées à la base d'une matrice de planification.

Mots clés : Acide vert 25, Rhodamine B, plasma Glidarc, PAW, décoloration.

Abstract

In this thesis, we aim to develop an advanced oxidation process (AOP) dedicated to the treatment of organic pollutants. For this purpose, we studied the efficiency of the plasma discharge Glidarc and PAW, as model dyes we used the green acid 25 (AG25) and rhodamine B (RhB), the particularity of this work was the treatment of solutions of dyes in concentration of 10 and 50ppm with large volumes of 250 and 500mL with PAW. In the present work, we studied the effect of process parameters, namely discharge time, pollutant concentration and volume effect on the performance of GAD and PAW processes for dye degradation. The experiments would be performed based on a planning matrix.

Keywords : Green Acid 25, Rhodamine B, Glidarc plasma, PAW, decolorization.

الملخص

في هذه الأطروحة، نهدف إلى تطوير عملية أكسدة متقدمة (AOP) مخصصة لمعالجة الملوثات العضوية. لهذا الغرض، درسنا كفاءة تفريغ البلازما Glidarc و PAW، حيث استخدمنا كصبغ نموذجي الحمض الأخضر 25 (AG25) والرودامين B (RhB)، وخصوصية هذا العمل كانت معالجة محاليل الأصباغ بتركيز 10 و 50 جزء في المليون بكميات كبيرة من 250 و 500 مل لكل بال PAW. في العمل الحالي، درسنا تأثير معاملات العملية، أي وقت التفريغ وتركيز الملوثات وتأثير الحجم على أداء عمليات GAD و PAW لتدهور الصبغة. سيتم إجراء التجارب على أساس مصفوفة التخطيط.

الكلمات المفتاحية: الحمض الأخضر 25، الرودامين ب، البلازما Glidarc ، PAW ، إزالة الأصبغة

Nomenclature

Abs	Absorbance
AG 25	Acide vert 25
GAD	Plasma Glidarc
PAW	Eau activée par plasma (<i>plasma activated water</i>)
POA	Procédé d'oxydation avancée
RhB	Rhodamine B
R _{déc}	Taux de décoloration
t*	Temps de décharge
t _{TPDR}	Temps temporelle de poste décharge

Introduction générale	11
Chapitre I. Etude Bibliographique	14
I.1. Les colorants	14
I.1.1. Définition	14
I.1.2. Classification des colorants	15
I.1.2.1. Classification chimique	15
Colorants anthraquinoniques	15
Colorants xanthène	16
I.1.2.2. Classification tincturale	16
I.1.3. Utilisation des colorants	16
I.2. Les Procèdes d'oxydation avancée (POA)	17
I.2.1. Plasma Glidarc (GAD)	17
I.2.2. L'eau activée par plasma (PAW)	18
I.3. Plan d'expérience	20
I.3.1. Définition	20
I.3.1.1. Facteur	20
I.3.1.2. Réponse	20
I.3.1.3. Facteur significatif	21
I.3.1.4. Niveaux d'un facteur	21
I.3.2. Les différents types de facteurs	21
I.3.2.1. Facteurs continus	21
I.3.2.2. Facteurs discrets	21
I.3.2.3. Facteurs ordonnables	21
I.3.2.4. Facteurs boolées	21
I.3.3. Espèce expérimentale	22
I.3.4. Domaine d'un facteur	22
I.3.5. Points expérimentaux	23
I.3.6. Domaine d'étude	24
I.3.7. Surface de réponse	24
I.3.8. Variables centrées réduites	25
I.3.9. Modélisation mathématique	25
Chapitre II. Partie expérimentale	27
I.1. Matériel et méthode	27
II.1.1. Colorant d'étude	27
A. Acide vert 25	27

B. Rhodamine B	27
II.1.2. Dispositif expérimentale	28
II.2. Techniques analytiques	29
Spectrophotométrie UV-Visible	29
Courbe d'étalonnage	30
Taux de décoloration (%)	31
II.3. Méthodologie	31
II.3.1. Décharge par Glidarc	31
II.3.2. Post-décharge	31
II.3.3. Eau activée par plasma (PAW)	32
II.3.4. Plan factoriel complet à 2 niveaux	32
II.4. Résultats et discussion	33
II.4.1. Traitement plasmagène par Glidarc	33
II.4.1.1. Application de la planification des expériences aux procédés plasmagènes GAD, PAW34	
II.4.1.2. Elimination des colorants durant le post-décharge	38
II.4.2. Effet de volume sur le traitement des colorants par PAW.....	43
II.4.2.1. Application de la planification des expériences au PAW	44
II.4.2.2. Elimination des colorants durant le post-décharge	46
Conclusion générale	50
Références	52
Annexe	57

Tableau I.1. Fondamentaux groupes chromophores et auxochromes

Tableau I.2. Performances des divers POA pour l'élimination des colorants (RhB, AG25)

Tableau II.1. Les propriétés physico-chimiques du AG25

Tableau II.2. Les propriétés physico-chimiques du RhB

Tableau II.3. Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums

Tableau II.4. Matrice de planification 2^2 selon l'algorithme de yate

Tableau II.5. Evolution de la décoloration de l'AG25 et de la RhB par procédés plasmagène

Tableau II.6. Evolution de la décoloration de l'AG25 par GAD et PAW après 48 heures de t_{TPDR}

Tableau II.7. Evolution de la décoloration de la RhB par GAD et PAW après 48 heures de t_{TPDR}

Tableau II.8. Evolution de la décoloration de l'AG25 et de la RhB par PAW

Tableau II.9. Evolution de la décoloration de l'AG25 et de la RhB par PAW après 48heurs de t_{TPDR}

Figure I.1. Exemple de colorant anthraquinonique

Figure I.2. Exemple de colorant xanthène

Figure I.3. Principaux POA de production de radicaux hydroxyyles

Figure I.4. Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental

Figure I.5. Les niveaux faibles du facteur sont représentés par -1 et les niveaux élevés sont représentés par +1. Le domaine d'évolution d'un facteur est composé de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut

Figure I.6. Dans l'espace expérimental, les niveaux de facteurs définissent les points expérimentaux

Figure I.7. Le domaine d'études est défini par l'union de domaines de facteurs différents

Figure I.8. L'ensemble de réponses correspondant à tous les points de la zone d'étude forme une surface de réponse

Figure II.1. Photographie d'un réacteur Glidarc

Figure II.2. Schéma du dispositif plasmagène

Figure II.3. Photographie du spectrophotomètre UV-Visible (OPTIZEN 2120 UV)

Figure II. 4. Courbe d'étalonnage de l'AG25

Figure II.5. Courbe d'étalonnage de la RhB

Figure II.6. Effets principaux des facteurs sur la réponse GAD/PAW

Figure II.7. Diagramme de PARETO des facteurs GAD, PAW

Figure II.8. Profileur iso réponse (a) et surface de réponse (b) (AG25)

Figure II.9. Profileur iso réponse (a) et surface de réponse (b) (RhB)

Figure II.10. Graphique des interactions pour AG25

Figure II.11. Graphique des interactions pour AG25

Figure II.12. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ($[AG25] = 10$ ppm, $t^* = 30$ sec, $V = 100$ ml)

Figure II.13. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ($[AG25] = 10$ ppm, $t^* = 5$ mn, $V = 100$ ml)

Figure II.14. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ($[AG25] = 50$ ppm, $t^* = 30$ sec, $V = 100$ ml)

Figure II.15. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ($[AG25] = 50$ ppm, $t^* = 5$ mn, $V = 100$ ml)

Figure II.16. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ($[RhB] = 10$ ppm, $t^* = 30$ sec, $V = 100$ ml)

Figure II.17. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=10ppm, $t^*=5$ mn, V=100ml)

Figure II.18. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=50 ppm, $t^*=30$ sec, V=100ml)

Figure II.19. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=50 ppm, $t^*=5$ mn, V=100ml)

Figure II.20. L'effet de volume et la concentration sur la repense (taux de décoloration)

Figure II.21. Diagramme de PARETO des facteurs

Figure II.22. Graphique des interactions

Figure II.23. Profileur iso réponse et surface de réponse

Figure II.24. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ([AG25] =10 ppm, $t^*=30$ sec)

Figure II.25. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ([AG25] =50 ppm, $t^*=30$ sec)

Figure II.26. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=10 ppm, $t^*=30$ sec)

Figure II.27. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge

([RhB]=50 ppm, $t^*=30$ sec)

INTRODUCTION
GENEGALE

En 2000, la fédération de l'industrie textile a publié un rapport sur la consommation de pigments et colorants dans l'industrie en Algérie qui dépasse les 4012 tonnes. La consommation annuelle de produits chimiques auxiliaires atteint 16 356 tonnes/an. Alimentation en eau des unités textiles exerçant des activités d'impression et de teinture, du réseau public de distribution, totalisant 4 808 700 m³/an et à partir de puits ou de forages privés, avec un total de 763 000 m³/an ^[1].

Les colorants sont parmi les effluents industriels les plus rejetés compte tenu de leur utilisation répandue dans l'environnement dans de nombreux domaines. Ces rejets organiques posent une double préoccupation environnementale, tant d'un point de vue esthétique (couleur détectée à 0,005 mg/l ^[2]) du fait de leur toxicité potentielle. La nature xénobiotique du colorant le rend persistant dans l'environnement, difficile à dégrader dans le milieu naturel, et peut être séjourner pendant de nombreuses années.

À l'instar des pays très développés en matière de protection de l'environnement, l'Algérie progresse bien en promulguant des lois obligeant les industriels à s'équiper d'unités de traitement en fonction de leurs activités de rejet dans les cours d'eau ou la mer par un réseau d'assainissement.

Dans ce contexte un nombre important de recherches ont porté sur les techniques d'oxydation Les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces procédés ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organique toxique et « biologiquement récalcitrants ». Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles •OH qui possèdent un pouvoir plus oxydant.

Les recherches menées au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (STEVA) vise à appliquer la majorité des POA au traitement des matières organiques, ainsi qu'à développer l'efficacité des traitements, d'où la fin de ma formation orientée vers l'application du traitement plasmagène des deux colorants acide vert et rhodamine B.

Le mémoire est structuré en une introduction, deux chapitres, une conclusion, annexe et des références.

- Un premier chapitre théorique consacré à une synthèse bibliographique sur les colorants et domaine d'utilisation, les procédés d'oxydations d'avancée et une généralité sur la planification des expériences.

- Un deuxième chapitre : la partie expérimentale présente les polluants étudiés et les différentes méthodes de traitement et d'analyse employées au cours de ce travail, résultats et discussion dont nous avons montré notre intérêt.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

L'étude bibliographique de ce chapitre a été aux notions de base sur des substances utilisés et des procédés de traitement associées. Colorants : concepts, classification et domaine d'utilisation. POA, notamment les techniques plasmagènes. Généralité sur la planification des expériences.

I.1. Les colorants

I.1.1. Définition

Un colorant est un produit chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu dans lequel il est introduit (formant un mélange homogène) et change de couleur. On les trouve, par exemple, dans les encres, les aliments (comme additifs alimentaires), les plastiques ^[3].

Les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre les colorants et les pigments 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, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support. En revanche, les colorants doivent présenter vis-à-vis des matériaux à teindre, tels que les textiles, le cuir, le papier, une certaine affinité qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat ^[4].

L'absorption est possible grâce au groupement dit "chromophore" constitué d'une série d'au moins sept doubles liaisons conjuguées.

- A. Les chromophores** sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), Contient des liaisons non liées (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par la combinaison d'orbitales moléculaires. Cette coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux Entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule.
- B. Les auxochromes** groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore ^[5].

Tableau I.1. Fondamentaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{OH}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulfure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.2. Classification des colorants

Classement rationnelle des colorants organiques présentent de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants selon leur composition chimique en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : azoïque, anthraquinone, triarylméthane et **phtalocyanine** ^[6], d'autres les regroupent selon la diversité des techniques appliquées (Mordant-acide, direct, réactif, réducteur, colorants soufrés) ou cationique (basique) ^[7].

I.1.2.1. Classification chimique

La classification des colorants en fonction de leur structure chimique est basée sur les propriétés du chromophore ^[7], on cite :

➤ Colorants anthraquinoniques

Ils sont les plus importants après les colorants azoïques. Ils sont indiqués par la formule générale dérivée de l'anthracène, le chromophore est un cycle quinone auquel un groupe hydroxyle ou amino peut être attaché.

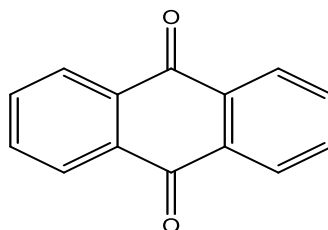


Figure I.1. Exemple de colorant anthraquinonique

➤ Colorants xanthènes

Ces colorants sont fortement fluorescents. Rarement utilisés comme colorants, ils sont largement utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou

comme traceurs d'écoulement dans les rivières souterraines, les flux de déchets, etc.

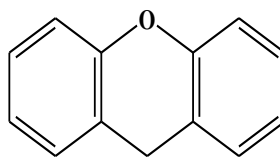


Figure I.2. Exemple de colorant xanthène

I.1.2.2. Classification tinctoriale

En revanche les fabricants de colorants s'intéressent à la classification chimique, les teinturiers préfèrent la classification par domaine d'application. Par conséquent, il peut comprendre la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour diverses fibres et les propriétés de fixation. Celle-ci varie en force selon que la liaison colorant/substrat est ionique, hydrogène, van der Waals ou covalente. Cette fois, différentes classes de coloration sont définies par les auxochromes ^[8].

Ces structures sont généralement basées sur le groupe azobenzène et sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par des chromophores azoïques (-N=N).

I.1.3. Utilisation des colorants

L'industrie de la teinture constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, dont principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques;
- Dans l'imprimerie (encres, papier);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques (colorations capillaires);
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) ^[9,10].

I.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA sont des méthodes d'oxydation qui dégradent une large gamme de polluants par la formation in situ de radicaux hautement réactifs tels que le radical hydroxyle ^[11]. L'avantage majeur des POA est leur capacité à détruire complètement les polluants organiques sans les transférer dans une autre phase ni générer de problèmes secondaires d'élimination des déchets.

Les POA se composent de quatre groupes principaux :

- Processus photochimiques tels que UV/H₂O₂, UV/O₃ et UV/O₃/H₂O₂ ;
- Processus photocatalytiques tels que photo-Fenton et UV/TiO₂ ;
- Oxydation chimique telle que l'ozonation (O₃), O₃/H₂O₂ et H₂O₂/Fe²⁺ ;
- Processus sonolytiques tels que les ultrasons (US).

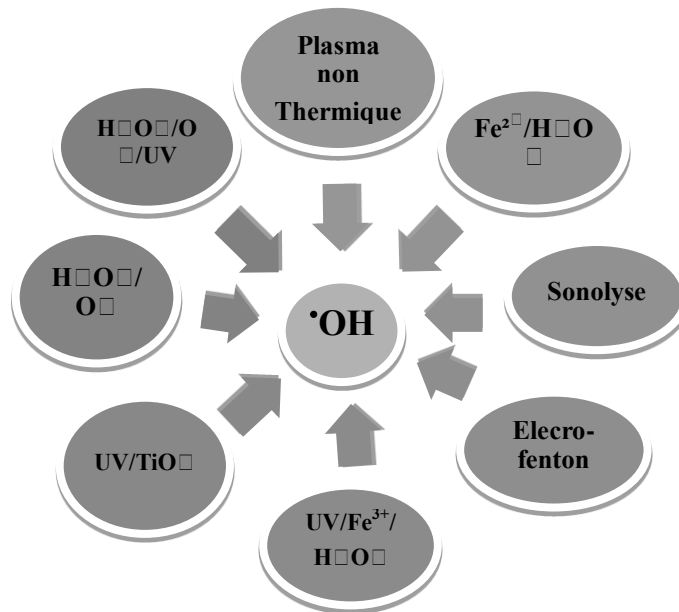


Figure I.3. Principaux POA de production de radicaux hydroxyles.

I.2.1. Plasma Glidarc (GAD)

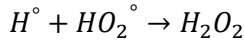
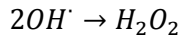
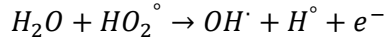
La décharge d'arc rampant ou GAD s'obtient en appliquant une différence de potentiel (d.d.p) élevée, alternative ou continue entre deux électrodes divergentes et disposées systématiquement autour d'un jet de gaz ^[12]. Un arc électrique s'amorce au minimum d'écartement des électrodes rampe le long de ces dernières, en produit un panache de plasma tiède.

La composition chimique du plasma dépend des propriétés du gaz plasmagène. Dans le cas du plasma d'air humide, les espèces sont issues de l'azote (N₂), de l'oxygène (O₂) et de l'eau

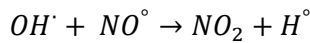
(H₂O). Compte tenu des différentes réactions qui se produisent au sein du plasma, diverses espèces chimiques se forment : H₂O₂, O₃, NO_x, OH[•], NO[•]... [13,14]

Ci-après quelques réactions chimiques possibles dans les plasmas d'air humide.

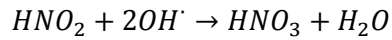
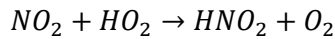
- **Formation de OH[•] et HO₂[•]**



- **Formation de NO_x**



- **Formation de HNO₂ et HNO₃**



Il existe différents types de décharges électriques comme l'effluage électrique, les décharges à arc glissant (Glidarc ou GAD), les décharges couronne, la décharge à barrière diélectrique DBD. Dans cette étude, nous avons utilisé la décharge d'arc rampant (GAD).

I.2.2. L'eau activée par plasma (PAW) :

Le type et la concentration des espèces réactives présentes dans le PAW dépendent des gaz et des liquides utilisés pour générer le plasma [15,16]. Selon l'environnement chimique, la tension d'excitation et le mode de génération, des espèces réactives de l'oxygène (ROS) et des espèces réactives de l'azote (décrites collectivement comme RONS) peuvent être formées. Ces espèces sont formées dans le liquide ou à l'interface liquide-gaz.

Il est évident qu'en dehors des sources de plasma utilisées, le temps de traitement et les gaz utilisés, la distance entre les liquides et le panache de plasma, la nature des électrodes sont des questions importantes qui ne doivent pas être sous-estimées. Par exemple, l'utilisation d'oxygène, d'azote et d'eau comme molécules mères pour la production de PAW, entraînera la formation d'un certain nombre d'espèces primaires (notamment l'oxygène atomique, l'oxygène singulet, le superoxyde, l'ozone, les radicaux hydroxyles et l'azote excité et atomique) qui continueront ensuite à réagir pour former des espèces secondaires (notamment le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde nitrique, l'oxyde nitrique, les nitrates et les ions nitrites) [16,17].

Il existe deux approches principales pour générer un PAW, l'une implique le contact du flux de plasma avec l'eau tandis que l'autre induit le plasma directement dans l'eau. La chimie et les produits de réaction du PAW généré au-dessus de la surface de l'eau sont différents du PAW généré directement dans les liquides.

Le tableau ci-dessous récapitule quelques résultats concernant l'élimination des colorants rodamine B (RhB) et l'acide vert 25 (AG25) par des différents procédés de type de procédés d'oxydation avancée (POA).

Tableau I.2. Performances des divers POA pour l'élimination des colorants (RhB, AG25).

<i>Procédé</i>	<i>[Colorant]</i>	<i>Conditions</i>	<i>Dégradation</i>
Photocatalytique ^[18]	[RhB]=10ppm	[ZnO NP _s] =150mg, avec UV t=70mn	95%
Photocatalytique ^[19]	[RhB]=25ppm	[ZnO-CuHcf] : 15mg t=3h	97%
Photo électrocatalytique ^[20]	[RhB]=10ppm	[Zn ₃ (PO ₄) ₂] t = 30mn	99%
Photo-Fenton ^[21]	[RhB]=10ppm	[Fe ₃ O ₄] = 8mg t=1h	97.6%
Photocatalytique ^[22]	[RhB] : 0.7-3.5ppm	[TiO ₂] =1600ppm t =3h	96%
Photocatalytique ^[23]	[RhB]=1.10 ⁻⁵ mol/l	CuO/ZnO = 1g, avec UV t = 100mn	97.8%
Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) ^[24]	[RhB]=500μM	[H ₂ O ₂ /Fe ²⁺] = (3,73/5) mM t = 60 mn	99.8%(15mn) 100% (60 mn)
Photocatalytique/ plasma ^[25]	[AG25] =80μM	[TiO ₂] = 2 g/l t* = 15mn	R _{DCO} =93%
GAD ^[26]	[AG25] =75μM	t* =30s t _{TPDR} =48h	89.7%
GAD+UV ^[26]	[AG25] =75μM	t* =30s t _{UV} = 45mn t _{TPDR} =48h	86.8%
PAW ^[26]	[AG25] =75μM	t* =30s t _{TPDR} =48h	88.9%

Couplage GAD/TiO₂ ^[26]	[AG25] = 75 μM	[TiO ₂] = 3 g/l, sans UV t* = 30s t _{TPDR} = 28h	99.76%
---	----------------	---	--------

I.3. Plan d'expérience

La méthode de plan expérimentale n'est pas une technologie nouvelle. Elle remonte en fait aux travaux de Fisher (1925) au début du siècle. Les premiers utilisateurs de ces méthodes sont des agronomes qui ont vite compris l'intérêt des programmes expérimentaux, notamment réduire le nombre d'essais lors de l'étude de nombreux paramètres ^[27].

Les plans expérimentaux permettent une meilleure organisation des essais qui accompagnent la recherche scientifique ou industrielle ^[28]. A partir du moment où l'on cherche un lien entre la quantité d'intérêt y et la variable x_i , elles s'appliquent à de nombreuses disciplines et à toutes les industries. Si l'on s'intéresse à ce type de fonction, il faut envisager un plan expérimental

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$$

Grâce à la planification expérimentale, on peut obtenir le plus d'informations avec le moins d'expérimentation. Pour cela, il est nécessaire de suivre les règles mathématiques et d'employer une approche rigoureuse ^[29]. Il existe de nombreux plans expérimentaux qui s'appliquent à toutes les situations rencontrées par l'expérimentateur. La raison d'être de cette science sera soulignée et les principaux programmes seront passés en revue.

La compréhension des méthodes de conception expérimentale repose sur deux notions fondamentales, la notion *d'espace expérimental* et la notion de *modélisation mathématique* des grandeurs étudiées ^[30].

I.3.1 Définition

I.3.1.1. Facteur

Les facteurs sont des variables ou des états qui agissent sur le système étudié. Un facteur peut être continu (température, mesure de longueur) ou discret (marque d'outil, robinet ouverte ou fermé).

I.3.1.2. Réponse

La réponse d'un système est une quantité mesurée pour comprendre l'effet d'un facteur sur le système. Les réponses peuvent être quantitatives (poids d'une pièce, dispersion 30 pièces...) ou qualitatifs (empreintes chaudes et froides, présence ou absence de coulures). Les réactions quantitatives sont souvent plus faciles à gérer.

I.3.1.3. Facteur significatif

Un facteur important est que, lorsqu'il est modifié, il modifie la réponse du système. Évidemment, un facteur non significatif sera un facteur qui n'a pas d'impact sur la réponse du système, ou son impact est trop faible pour être évalué.

I.3.1.4. Niveaux d'un facteur

Le niveau d'un facteur représente la valeur que le facteur a prise pendant le test. Par exemple, si le facteur temps a deux niveaux : 1 minute, 3 minutes, alors une valeur de 1 minute ou 3 minutes sera passée pendant le test.

I.3.2 Les différents types de facteurs

La construction du plan et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. Il existe plusieurs types de facteurs. On retiendra les types de facteurs suivants : facteurs continus, facteurs discrets, facteurs ordonnables, facteurs booléens.

II.3.2.1. Facteurs continus

La pression est un exemple de facteur continu. Dans une plage de pression donnée, toutes les valeurs possibles peuvent être sélectionnées. La longueur, la concentration ou la température sont toutes les mêmes. Par conséquent, la valeur prise par le facteur continu est représentée par un nombre continu.

II.3.2.2. Facteurs discrets

En revanche, les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs spécifiques. Ces valeurs n'ont pas besoin d'être numériques : les facteurs discrets peuvent être représentés par des noms, des lettres, des attributs ou même des nombres, et les nombres eux-mêmes n'ont pas de valeur numérique, juste un point de référence. Par exemple, on peut s'intéresser à la couleur d'un produit : le bleu, le rouge et le jaune sont des facteurs discrets.

II.3.2.3. Facteurs ordonnables

Ce sont des facteurs discrets qui peuvent être classés dans un ordre logique. Comme grand, moyen, petit ou même un, deux, trois, quatre.

II.3.2.4. Facteurs booléens

Les facteurs booléens sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs : haut ou bas, allumé ou éteint, blanc ou noir, etc.

II.3.3. Espace expérimental

Pour démontrer l'espace expérimental, nous utiliserons un espace à deux dimensions, ce qui facilitera la représentation graphique. Les concepts introduits sont alors facilement étendus aux espaces multidimensionnels.

Les facteurs continus peuvent être représentés par des axes d'échelle et d'orientation. S'il existe un deuxième facteur continu, il est également représenté par une échelle et un axe d'orientation. Le deuxième axe est agencé orthogonalement au premier axe. Ainsi, nous obtenons un système de coordonnées cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé *espace expérimental* (Figure I.8). L'espace d'expérience comprend tous les points sur le plan facteur « facteur 1 × facteur 2 » chaque point représentant une expérience.

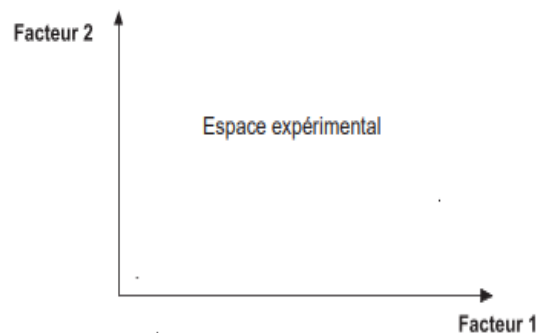


Figure I.4. Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental.

I.3.4. Domaine d'un facteur

La valeur attribuée à un facteur pour mener une expérience s'appelle un niveau.

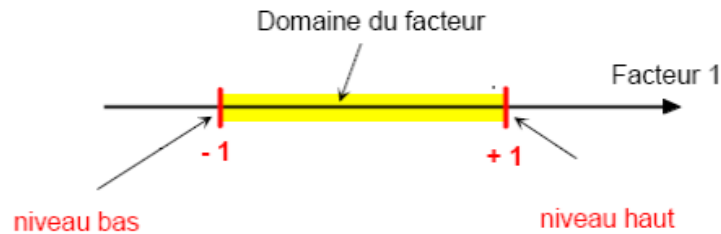


Figure I.5. Les niveaux faibles du facteur sont représentés par -1 et les niveaux élevés sont représentés par $+1$. Le domaine d'évolution d'un facteur est composé de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.

Lorsqu'on étudie l'effet d'un facteur, son évolution est généralement limitée entre les deux bornes. La limite inférieure est un niveau bas. La limite supérieure est élevée.

La spécificité de l'expérience va être déterminée par l'expérimentateur. L'union des valeurs qu'un facteur peut prendre entre les niveaux hauts et bas est intitulée par *domaine de variation du facteur*, ou *domaine du facteur*. S'il y a plusieurs facteurs, chaque facteur a sa plage de variation. Afin d'avoir une représentation commune pour tous les facteurs, il est courant d'utiliser -1 pour les niveaux faibles et $+1$ pour les niveaux élevés.

Dans le domaine des facteurs continus, toutes les valeurs sont théoriquement possibles. Donc on peut choisir jusqu'à trois ou plus niveaux selon les nécessités de l'expérience.

II.3.5. Points expérimentaux

$x_{1,i}$ représente le niveau i du facteur 1 et $x_{2,j}$ le niveau j du facteur 2 dans un espace à deux dimensions, qui peuvent être examinés comme des études de domaine ou des espaces expérimentaux (Figure I.10).

Une expérimentation donnée est alors exprimée dans ce système d'axes par un point. C'est pourquoi une expérience est souvent appelée un *point expérimental*, un *point d'expérience* ou même simplement un *point*. Par conséquent, un ensemble de points expérimentaux représente le plan d'expérience, ils situent dans l'espace expérimental. Dans ce dernier, les niveaux de facteurs définissent les points expérimentaux.

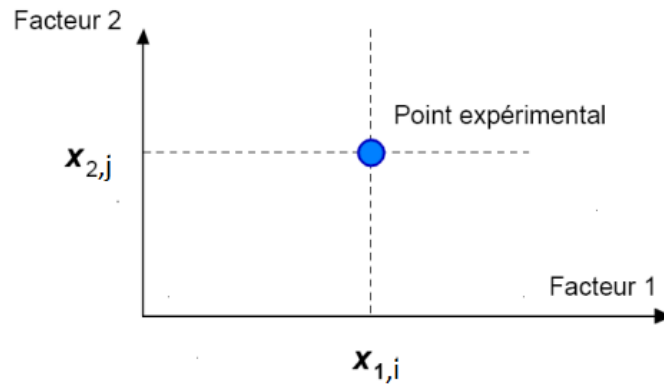


Figure I.6. Dans l'espace expérimental, les niveaux de facteurs définissent les points expérimentaux

Jusqu'à trois facteurs peuvent cartographier le domaine d'études. En plus des trois facteurs, nous utilisons une représentation tabulaire appelée matrice, qui est plus générale car elle permet de représenter des points d'expérience dans un hypervolume avec n'importe quel nombre de dimensions.

II.3.6. Domaine d'étude

En pratique, l'expérimentateur choisit une partie de l'espace expérimental pour effectuer ses recherches. Cette zone particulière de l'espace expérimental est la zone de recherche. Les niveaux bas et hauts de tous les facteurs ainsi les contraintes entre eux déterminent le domaine.

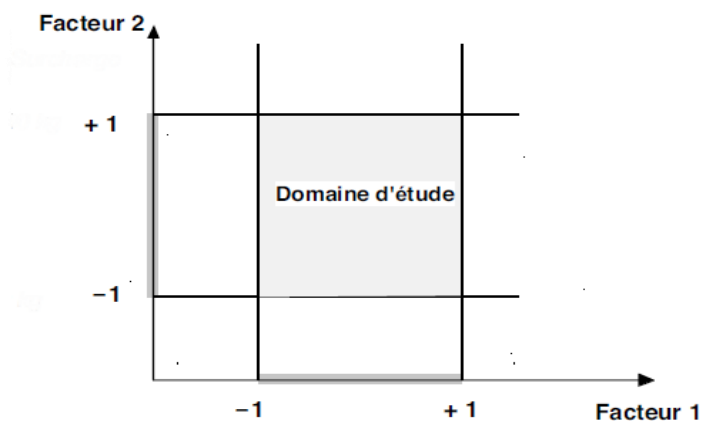


Figure I.7. Le domaine d'études est défini par l'union de domaines de facteurs différents

II.3.7. Surface de réponse

Chaque point du domaine d'études correspond à une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se situent sur une surface appelée surface de réponse (Figure I.12)

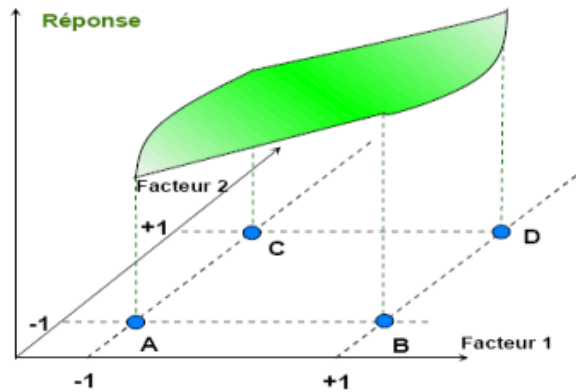


Figure I.8. L'ensemble de réponses correspondant à tous les points de la zone d'étude forme une surface de réponse.

Souvent, seules quelques réponses sont connues, c'est-à-dire celles correspondant à des points expérimentaux choisis par l'expérimentateur. Interpoler la réponse inconnue à l'aide d'un modèle mathématique pour obtenir une surface de réponse.

II.3.8. Variables centrées réduites

Le centrage représente la modification d'origine et réduites symbolise la nouvelle unité. Le terme variable de codage ou unités codées est également utilisé. Pour passer de la variable d'origine A vers la variable codées x, et vice versa, est donné par (A_0 est la valeur centrale en l'unité courante).

$$x = \frac{A - A_0}{Pas}$$

L'intérêt de l'unité codée est la possibilité de présenter le plan expérimental quel que soit le choix domaine d'étude et facteurs. Par conséquent, la théorie des plans d'expériences présente une grande généralité. L'utilisation de v.c.r est largement utilisée dans les logiciels des plans d'expériences, et certaines opérations (comme la recherche du meilleur point expérimental via le critère de D-optimalité) ne peuvent être effectuées qu'à l'aide de ces variables. Les variables codées proviennent du rapport de deux quantités avec la même unité physique, elles sont donc sans dimension.

I.3.9. Modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [29] :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z$$

Où

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- X_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences [30].

CHAPITRE II

Partie expérimentale

Ce chapitre a pour objectif principal, l'application du traitement plasmagène à l'échelle semi-pilot. En effet, nous avons étudié l'efficacité de dégradation des solutions des deux colorants par procédé plasma Glidarc, ainsi que l'effet de différents facteurs tels que la concentration, le temps de décharge et le volume sur le processus de décoloration. Les résultats obtenus ont été réalisés selon un plan d'expérience par un logiciel **JMP PRO14**.

II.1. Matériel et méthode

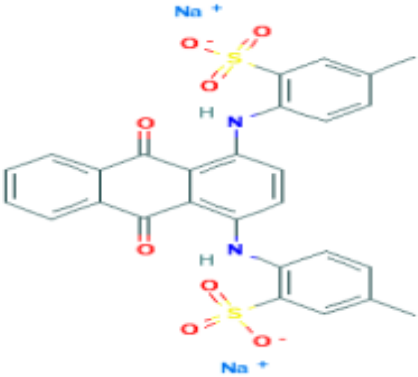
II.1.1. Colorants d'étude

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants, l'un de type anthraquinonique « acide vert 25 » et l'autre de type xanthènes « rhodamine B ».

A. Acide vert 25

L'acide vert 25 ou GREEN ACID 25 (**AG25**) est un colorant très utilisé dans le monde industriel. Il fait partie des colorants anthraquinoniques, utilisé dans les industries textiles, pharmaceutiques. C'est une poudre verte foncée, soluble dans l'eau et inodore. Le tableau II.1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de l'AG25.

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques du AG25

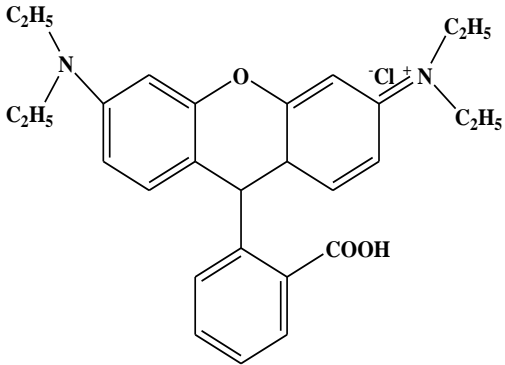
Structure moléculaire ^[31]	Propriété chimique	
	Formule chimique	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂
	Masse molaire	622.58 g/mol
	Longueur d'onde maximale	643 nm
	Solubilité dans l'eau	28 g/l

B. Rhodamine B

La Rhodamine B (**RhB**), est un colorant basique de la classe des xanthènes, très soluble dans l'eau et non volatil. La couleur du colorant est un violet rougeâtre brillant. Il est largement utilisé à des fins industrielles comme colorant dans les industries du textile, du cuir, du jute et de l'alimentation, et est également un traceur d'eau fluorescent bien connu ^[32].

Ce colorant est utilisé pour la teinture du coton, du papier de soie, du bambou, de l'herbe, du cuir, pour la préparation de papier carbone, d'encre de stylos à bille, de tampons encreurs, de peintures, etc. Le tableau II.2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques du RhB.

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques du RhB

Structure moléculaire ^[33,34]	Propriété chimique	
	Formule chimique	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
	Masse molaire	479.02 g/mol
	Longueur d'onde maximale	554 nm
	Solubilité dans l'eau	50 g/l
	T° fusion	210-211°C

II.1.2. Dispositif expérimental

Nous avons utilisé pour le traitement des solutions de polluants un dispositif plasmagène qu'on appelle GLIDARC de deuxième génération (**GADII**) (Figures II.1 et II.2), c'est une enceinte fermée à double paroi, muni de deux électrodes semi elliptiques séparées avec un distance d et une buse de diamètre ϕ servant à souffler le gaz plasmagène avec un débit Q et deux réfrigérants pour assurer la condensation des composés organiques volatils et la vapeur d'eau, qui peuvent s'échapper lors du traitement. Le refroidissement de l'enceinte et les réfrigérants est assuré par un cryostat avec une température maintenu à $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

La solution -cible est homogénéisée par une agitation magnétique. Le volume de la solution à traiter est fixé à 100 ml.

Les paramètres géométriques et mécaniques ont été fixés après optimisation et maintenus constants durant tout le travail.

Suivants :

- Le diamètre de la buse d'admission du gaz, $\Phi = 1 \text{ mm}$
- La distance inter-électrode, $e = 3 \text{ mm}$
- La nature du gaz plasma, air
- La distance entre les électrodes et la surface de la solution à traiter, $d = 3 \text{ cm}$
- Le débit de gaz, $Q = 700 \text{ L.h}^{-1}$



Figure II.1. Photographie d'un réacteur Glidarc

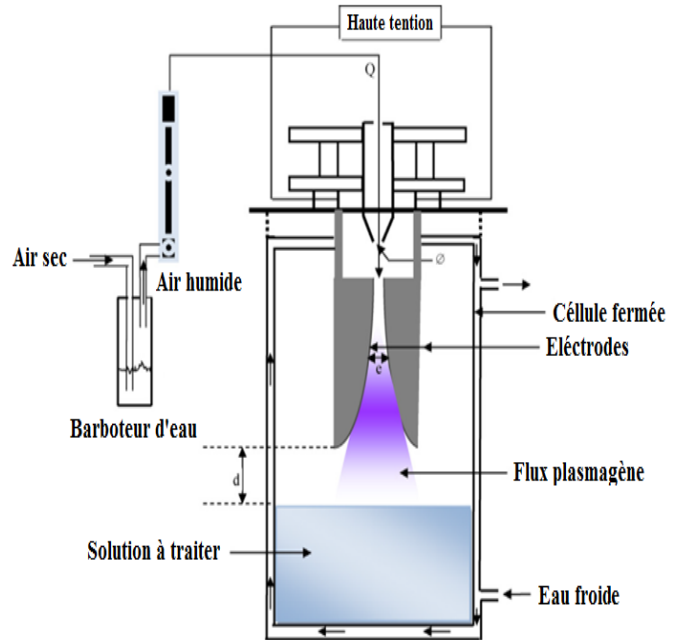


Figure II.2. Schéma du dispositif plasmagène

II.2. Techniques analytiques

▪ Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique spectroscopique quantitative basée sur la mesure de l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique contenue dans une solution, OPTIZEN 2120UV (Figure II.3) est adapté pour l'analyse des composants qui exigent plusieurs longueurs d'ondes. Avec une gamme de 190 nm à 1100 nm, une grande capacité de stockage des données par rapport aux autres, analyse rapide d'une large gamme d'échantillons.



Figure II.3. Photographie du spectrophotomètre UV-Visible (OPTIZEN 2120 UV)

Plus une espèce est concentrée plus elle absorbe de la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncés par la loi de Beer-Lambert.

$$A(\lambda) = \log (I_0/I) = \epsilon(\lambda) C l \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$A(\lambda)$: Absorbance.

$\epsilon(\lambda)$: Coefficient d'extinction molaire [$\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$].

l : L'épaisseur de la cuve [cm].

I_0 : rayonnement incident.

I : rayonnement émergent.

La concentration résiduelle ainsi la décoloration sont déterminés par l'évolution de l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde maximale.

☞ Courbe d'étalonnage

Les concentrations des colorants RhB et AG25 sont déterminées à partir d'une droite d'étalonnage préalablement établie avec des solutions de concentrations connues en RhB ou bien en AG25.

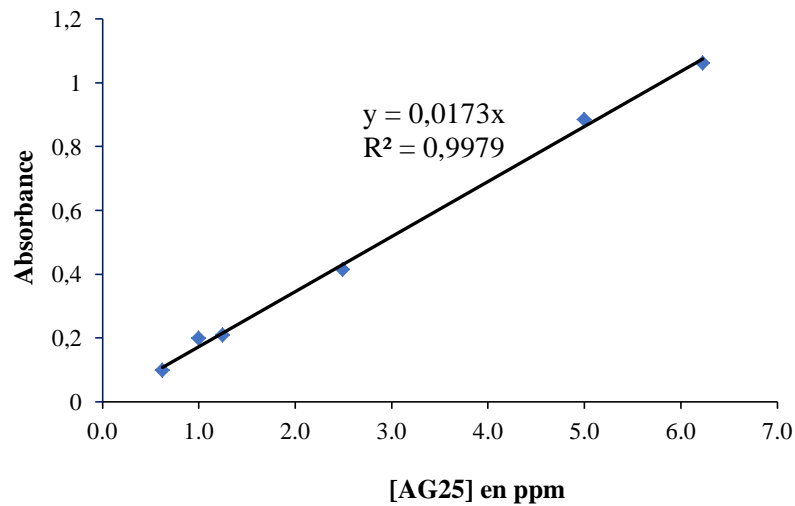


Figure II.4. Courbe d'étalonnage de l'AG25

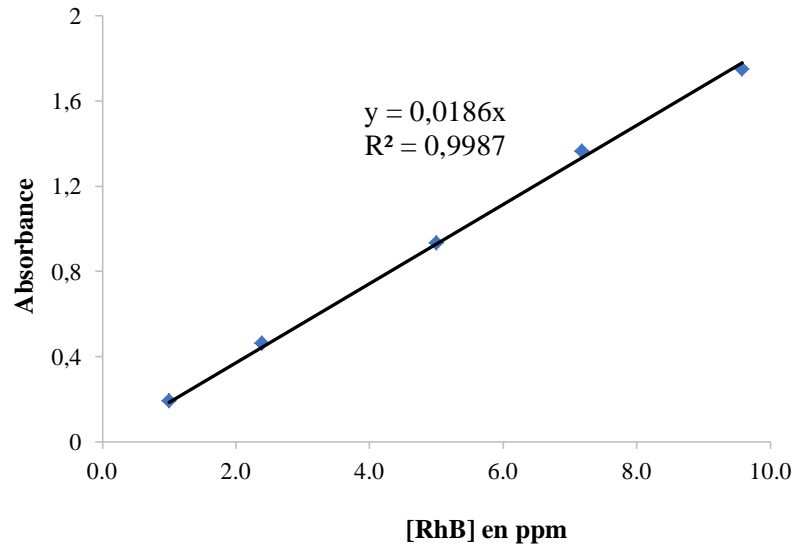


Figure II.5. Courbe d'étalonnage de la RhB

☞ Calcul du taux d'élimination

Taux de décoloration (R%) des colorants est estimé selon la formule suivante :

$$\text{Taux de décoloration}(\%) = \left[\frac{(A_i - A_t)}{A_i} \right] \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où :

A_i : absorbance initiale de l'échantillon.

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

II.3. Méthodologie

II.3.1. Décharge par Glidarc

Nous avons traité un volume de 100 ml d'une solution de l'AG25 ou de la RhB à différentes concentrations de 10 et 50 ppm par plasma Glidarc. Nous avons étudié le traitement à des temps de décharge directe, noté t^* à 30 secondes et 5 minutes. Après l'arrêt de décharge, chaque solution est directement analysée par spectrophotométrie.

II.3.2. Post-décharge

Les solutions préalablement traitées par Glidarc sont ensuite transvasées dans des flacons pour un suivi post-réactionnel. En effet, nous avons étudié le phénomène de post-décharge qui représente l'évolution des solutions traitées après l'arrêt de la décharge électrique.

Nous avons suivi l'évolution de la post décharge hors plasma à différents temps correspondant aux réactions de post-décharges temporelles (t_{TPDR}) allant de 1, 2, 3, 4, 5, 24 et 48 heures pour chaque temps de traitement t^* séparément. La décoloration a été suivie après chaque traitement par analyse spectrophotométrique.

II.3.3. Eau activée par plasma (PAW) :

Le traitement de l'eau par plasma froid a récemment été proposé par un groupe multidisciplinaire rassemblant des microbiologistes, des électrochimistes et d'autres scientifiques. Le principe repose sur le traitement plasmagène d'une eau distillée, elle se charge ainsi des espèces réactives grâce au phénomène de diffusion « du panache vers la cible aqueuse ». L'eau activée par plasma et qu'on appellera PAW (son nom anglais *plasma activated water*) est mise en contact avec la solution contenant le polluant. Nous allons appliquer cette eau activée pour le traitement de nos polluants d'étude (AG25 et RhB). Un volume de 100 ml d'eau distillé est traité pendant un temps de décharge t^* bien défini.

II.3.4. Plan factoriel complet a 2 niveaux

Dans ce travail, le plan factoriel complet a été utilisé afin d'identifier et d'évaluera l'influence de chaque paramètre (facteur) sur le procédé de traitement en question. Deux facteurs ont été considérés : la concentration, le volume. Chacun d'eux peu prendre deux niveaux -1 et +1.

Ayant deux facteurs prenant chacun deux niveaux, et comme on pense que le modèle du premier degré avec une interaction est suffisant pour expliquer les résultats, il convient de choisir un plan d'expériences factoriel complet 2^2 .

Le tableau II.3 représente le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum, relatif au procédé plasmagène.

Tableau II.3. *Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums*

Facteurs	Symbole	Domaine et niveau	
		-1	+1
Concentration	C	10	50
Temps de décharge	t^*	0.5	5
Volume	V	250	500

Pour effectuer un changement d'unité de mesure et d'origine pour avoir un niveau bas = -1 et un niveau haut = +1 pour tous les facteurs on procède de la manière suivante, on calcule :

➤ **Exemple : cas de concentration :**

$$Pas1 = \Delta X1 = (C_{max} - C_{min}) / 2 = (50 - 10) / 2 = 20 \text{ mg/l}$$

$$X_{1m} = (C_{\max} + C_{\min})/2 = 30 \text{ mg/L}$$

Dans ce cas on obtient :

$$X_{1\max} = (C_{\max} - \Delta X_1) / X_{1m} = +1 ;$$

$$X_{1\min} = (C_{\min} - \Delta X_1) / X_{1m} = -1.$$

$X_{1\max}$ et $X_{1\min}$ sont appelées variables centrale réduites.

- Les mêmes calculs sont effectués pour les autres facteurs.

Ce tableau représente la matrice de planification 2^2 selon l'algorithme de yate.

Tableau II.4. Matrice de planification 2^2 selon l'algorithme de yate

N° essai	Concentration	Temps de décharge t*	Y
1	-1	-1	Y1
2	+1	-1	Y2
3	-1	+1	Y3
4	+1	+1	Y4

II.4. Résultats et discussions

II.4.1. Traitement plasmagène par Glidarc

Nous avons appliqué les procédés plasmagènes GAD et PAW dans le traitement de l'AG25 et de la RhB avec des concentrations de 10 et 50 ppm. Les temps de décharge étudiés sont 30 secondes et 5 minutes. Le volume traité est de 100mL.

Les résultats trouvés sont illustrés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Evolution de la décoloration de l'AG25 et de la RhB par procédés plasmagène.

	GAD		PAW	
	30sec	5mn	30sec	5mn
[RhB] = 10ppm	29.5	37.3	22.3	25.9
[RhB] = 50ppm	7.6	7.5	6.9	7.6
[AG25] = 10ppm	44.7	48.7	51.3	67.3
[AG25] = 50ppm	22.6	29.7	28.5	36.6

Au vu des résultats du tableau ci-dessus, nous remarquons que :

- Les taux de décoloration de l'AG25 ou bien de la RhB sont presque identiques quel que soit ; le temps de décharge t* ou le procédé de traitement appliquée (GAD ou PAW). Ce qui confirme les résultats des précédents travaux effectués dans notre

laboratoire STEVA [26,35,36]. En effet nous fixons le temps de décharge t^* à 30 secondes pour toutes les études ci-après.

- Le taux de décoloration de la RhB est moins important par rapport à celle de l'AG25.

Nos résultats ont été confirmés par l'application de planification des expériences.

II.4.1.1. Application de la planification des expériences aux procédés plasmagènes GAD, PAW

La figure II.6 ci-dessous montre l'effet des principaux facteurs sur la réponse pour traitement par GAD ainsi PAW.

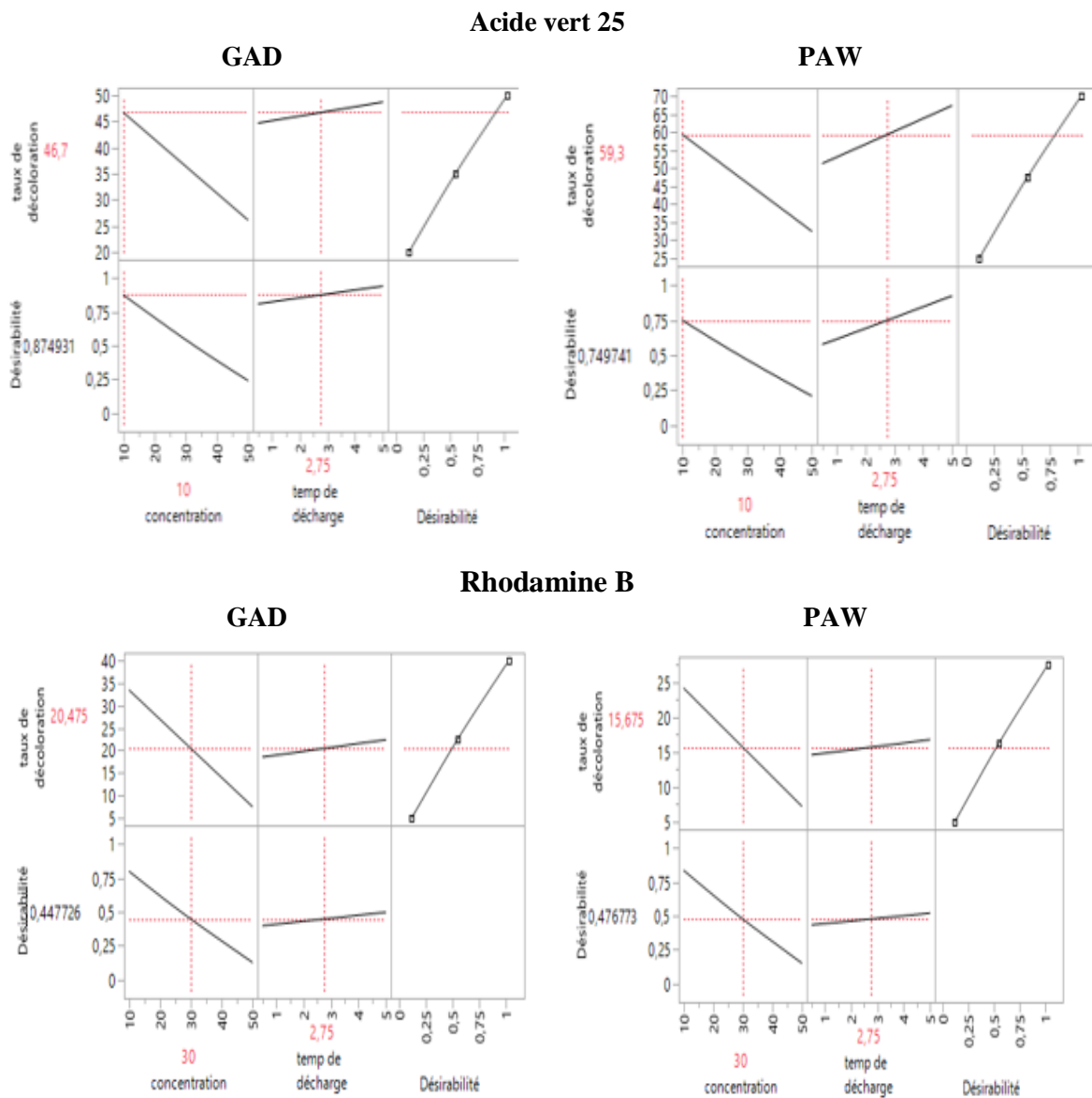


Figure II.6. Effets principaux des facteurs sur la réponse GAD/PAW

On constate pour les deux procédés que la concentration a une influence plus grande sur la décoloration malgré qu'elle a un effet négatif.

En revanche on remarque que le temps de décharge est légèrement significatif en comparant par la concentration malgré son effet positif.

Ce constat est confirmé par la figure II.7 relative au diagramme de Pareto dont ce dernier permet de classer les facteurs ainsi leurs interactions selon leur niveau d'influence sur la réponse (Taux de décoloration) de modèle.

Dans la figure II.7 l'histogramme obtenu montre la contribution de chaque facteur ou l'interaction sur la variation de réponse.

Les figures II.8 et II.9 montrent le profileur iso réponse des facteurs et la surface de réponse pour AG25 et RhB respectivement qui sont des modélisations de y ; dont on note que les effets des facteurs et leurs interactions sont linéaire d'où l'optimum de facteur concentration dépend de temps de décharge et vice versa.

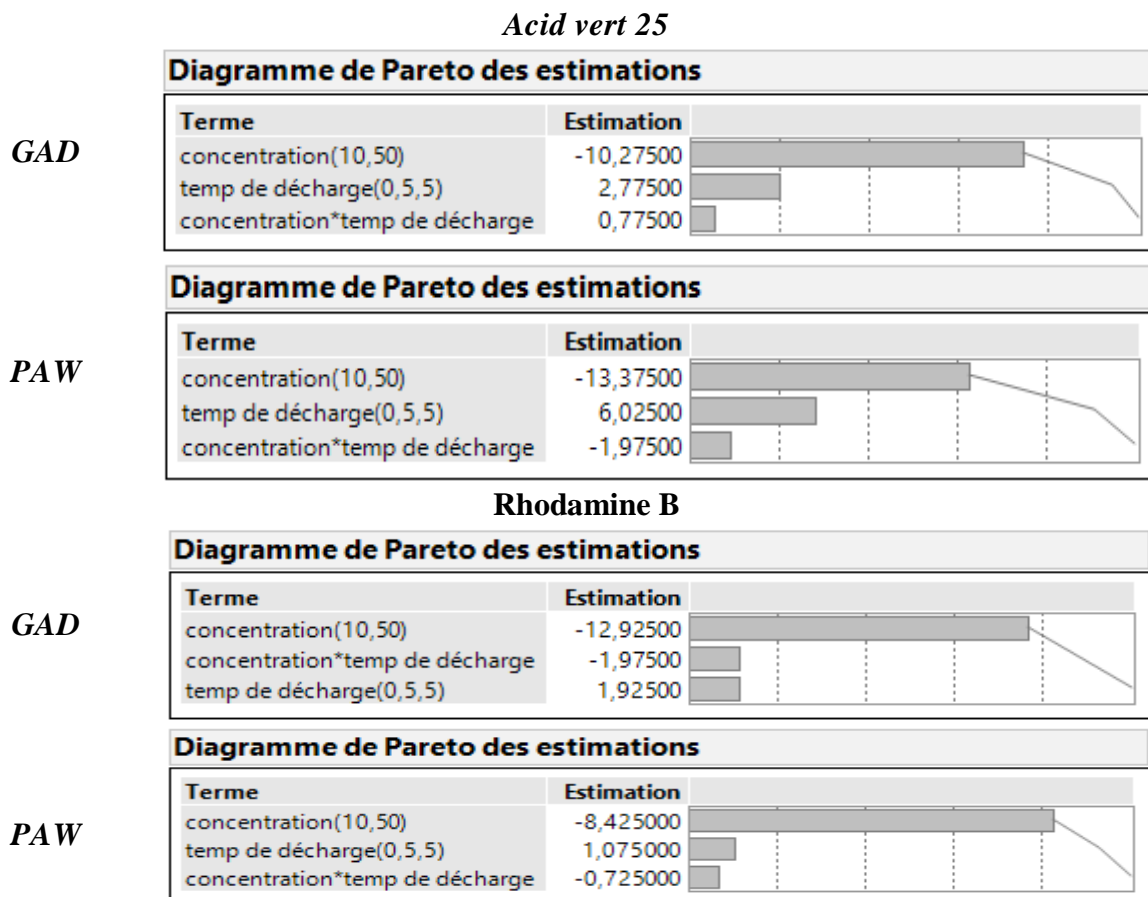


Figure II.7. Diagramme de PARETO des facteurs GAD, PAW

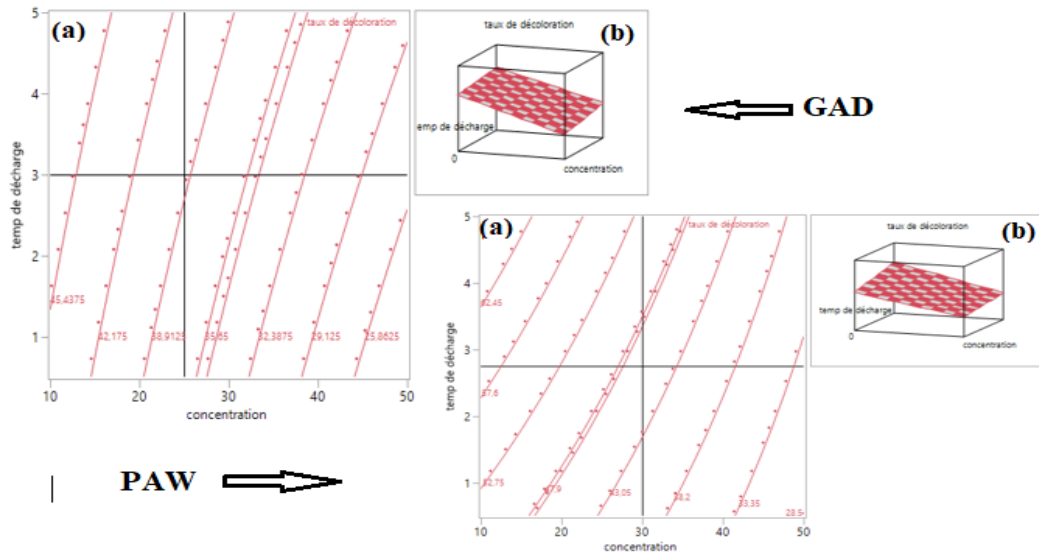


Figure II.8. Profileur iso réponse (a) et surface de réponse(b) (AG25)

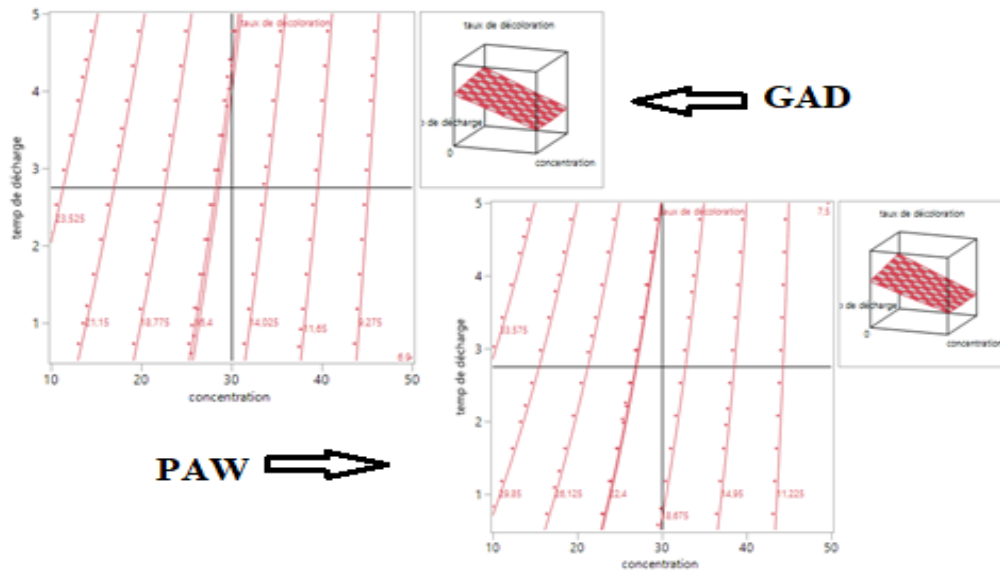


Figure II.9. Profileur iso réponse (a) et surface de réponse(b) (RhB)

La figures II.10 et II.11 montrent graphique des interactions des deux facteurs pour GAD et PAW dont on remarque bien que l'interaction entre concentration et temps de décharge légèrement significative pour les deux procédés tant des que l'interaction entre temps décharge et concentration et nul ce constat prouver par les deux facteurs sont parallèle.

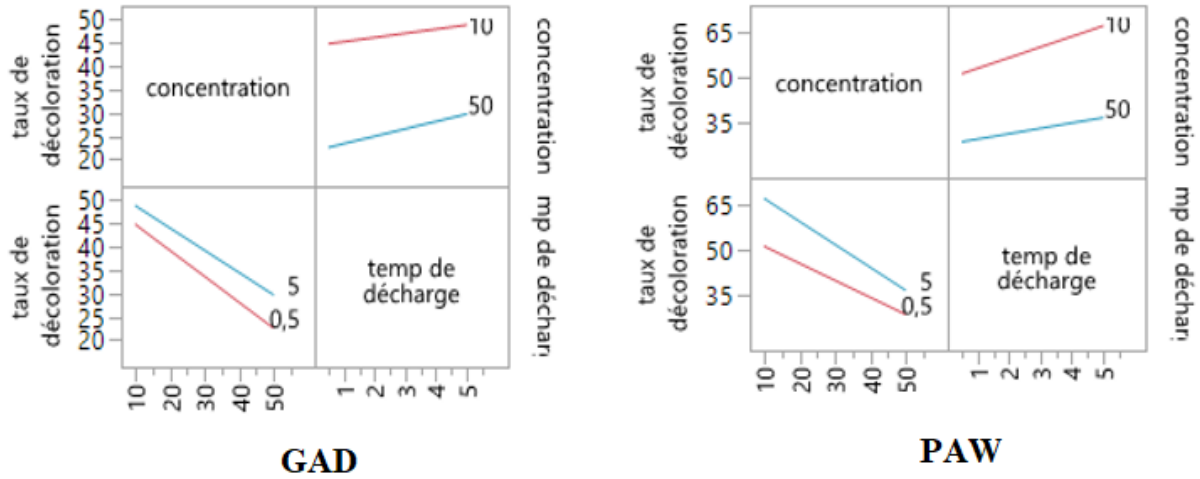


Figure II.10. Graphique des interactions pour AG25

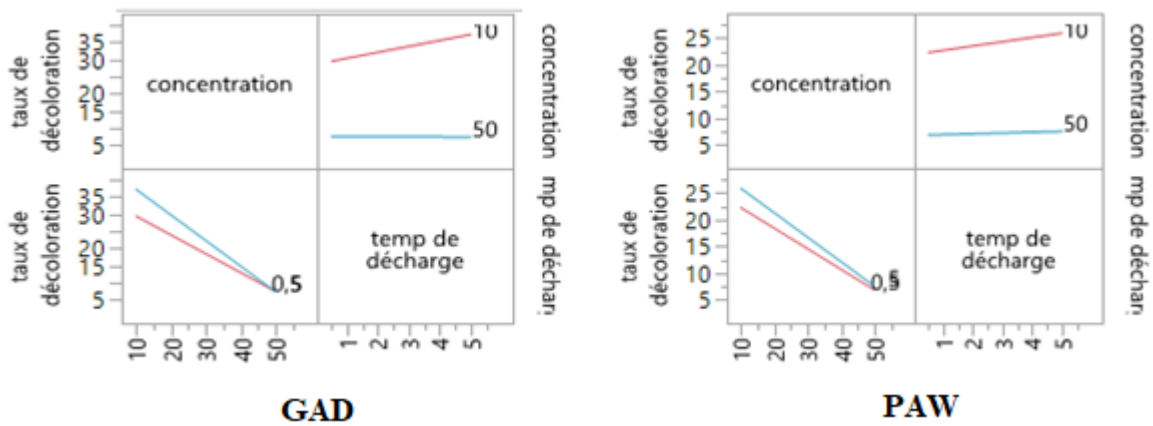


Figure II.11. Graphique des interactions pour AG25

➤ **Discussion des coefficients des modèles :**

Les équations du modèle des deux procédés montrent que la concentration a un effet négatif ce constat signifie que plus en augmente la concentration moins est le taux de décoloration ; on note que la valeur absolue de l'effet de concentration est grande comparant par d'autres facteurs.

Pour l'effet de temps de décharge est positif mais négligeable ; pour l'interaction des deux facteurs, procédé GAD avait un effet positif mais négligeable et pour le PAW avait un effet négatif.

Acide vert 25

Estimations des coefficients				
Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	Prob. > t
Constante	36,425	.	.	.
concentration(10,50)	-10,275	.	.	.
temp de décharge(0,5,5)	2,775	.	.	.
concentration*temp de décharge	0,775	.	.	.

$$Y=36.425-10.275C+2.775t^*+0.775Ct^*$$

Estimations des coefficients				
Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	Prob. > t
Constante	45,925	.	.	.
concentration(10,50)	-13,375	.	.	.
temp de décharge(0,5,5)	6,025	.	.	.
concentration*temp de décharge	-1,975	.	.	.

$$Y=45.925-13.375C+6.025t^*-1.975Ct^*$$

Rodamine B

Estimations des coefficients				
Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	Prob. > t
Constante	20,475	.	.	.
concentration(10,50)	-12,925	.	.	.
temp de décharge(0,5,5)	1,925	.	.	.
concentration*temp de décharge	-1,975	.	.	.

$$Y= 20.475-12.925C+1.925 t^*-1.975XCt^*$$

Estimations des coefficients				
Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	Prob. > t
Constante	15,675	.	.	.
concentration(10,50)	-8,425	.	.	.
temp de décharge(0,5,5)	1,075	.	.	.
concentration*temp de décharge	-0,725	.	.	.

$$Y =15.675-18.425C+1.075t^*-0.725$$

II.4.1.2. Elimination des colorants durant le post décharge

A. Acide vert 25

Nous avons exprimé l'évolution du traitement plasmagène de l'AG25 en fonction de la concentration du colorant pour différent temps de décharge pendant les heures de post décharge. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures II.12, II.13, II.14 et II.15.

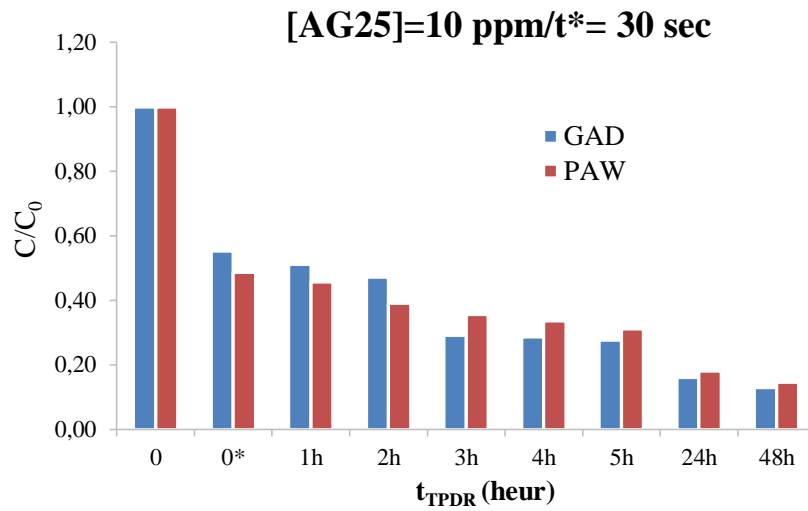


Figure II. 12. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ([AG25] =10 ppm, $t^*=30$ sec, $V=100$ ml)

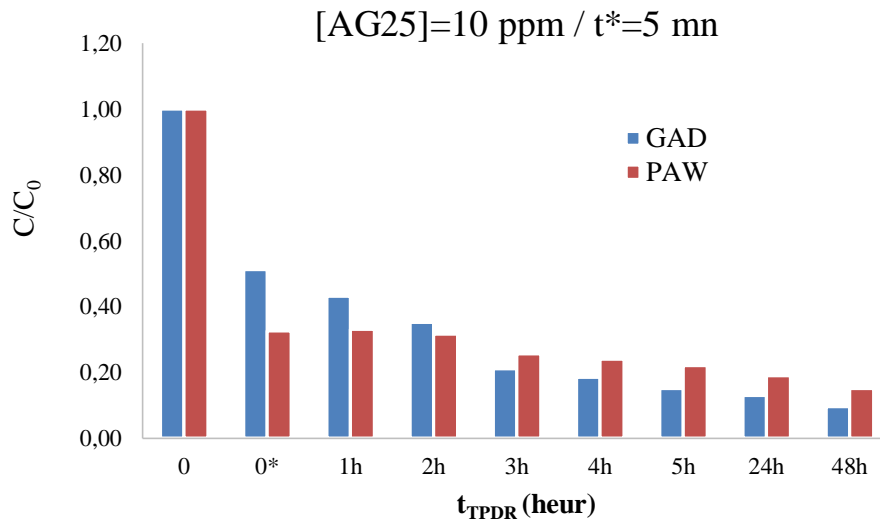
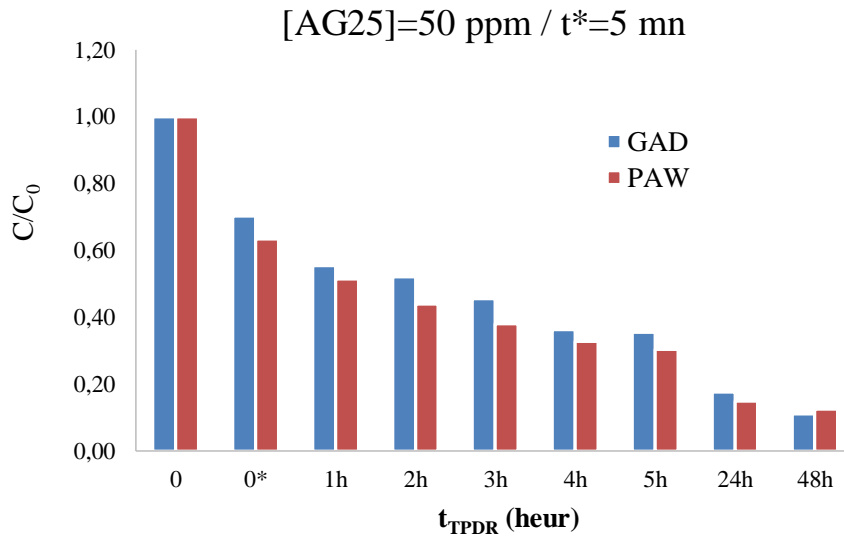
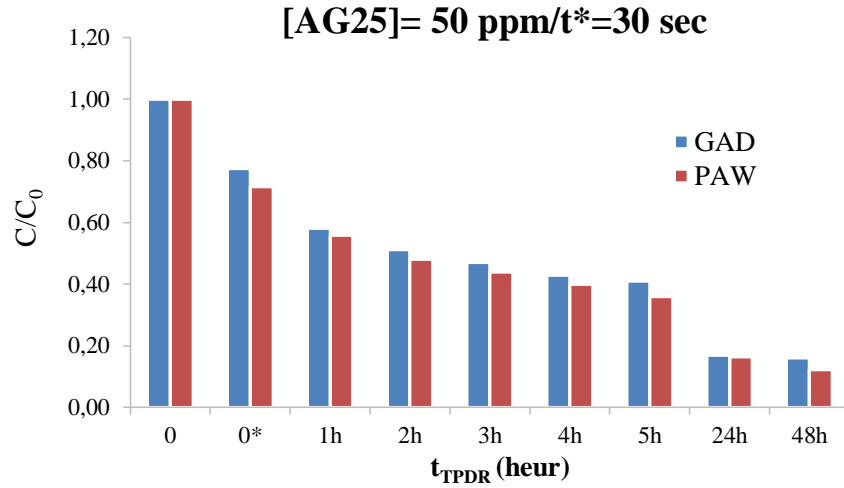


Figure II.13. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ([AG25] =10 ppm, $t^*=5$ mn, $V=100$ ml)



Les taux de décoloration du AG25 par plasma Glidarc de décharge directe et après 48 heures de post décharge sont récapitulés dans le tableau suivant.

Tableau II.6. Evolution de la décoloration de l'AG25 par GAD et PAW après 48 heures de t_{TPDR} .

	0*		48h	
	30sec	5mn	30sec	5mn
GAD/ [AG25] = 10ppm	44.7	48.7	86.9	90.5
GAD/ [AG25] = 50ppm	22.6	29.7	84.0	88.8
PAW/ [AG25] = 10ppm	51.3	67.3	85.4	84.9
PAW/ [AG25] = 50ppm	28.5	36.6	87.8	87.3

B. Rhodamine B

Aussi, nous avons étudié l'évolution du traitement plasmagène de la RhB en fonction de la concentration du colorant pour différent temps de décharge. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures II.16, II.17, II.18 et II.19.

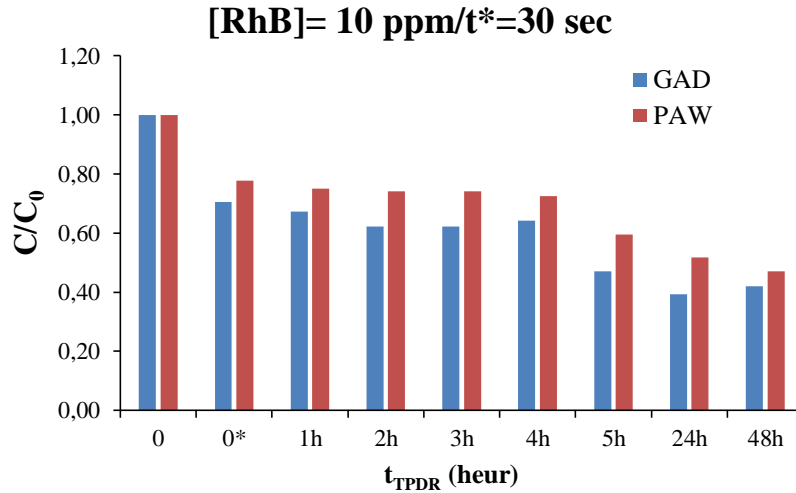


Figure II.16. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=10ppm, t=30 sec, V=100ml)*

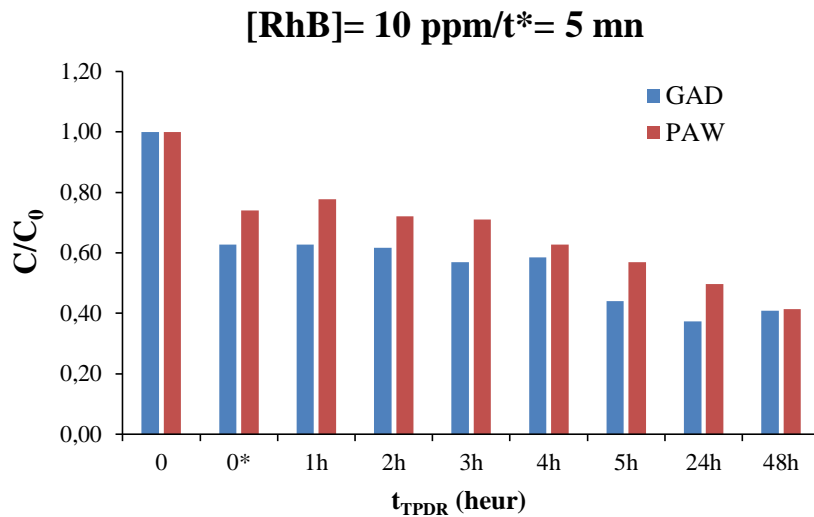


Figure II.17. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=10ppm, t=5 mn, V=100ml)*

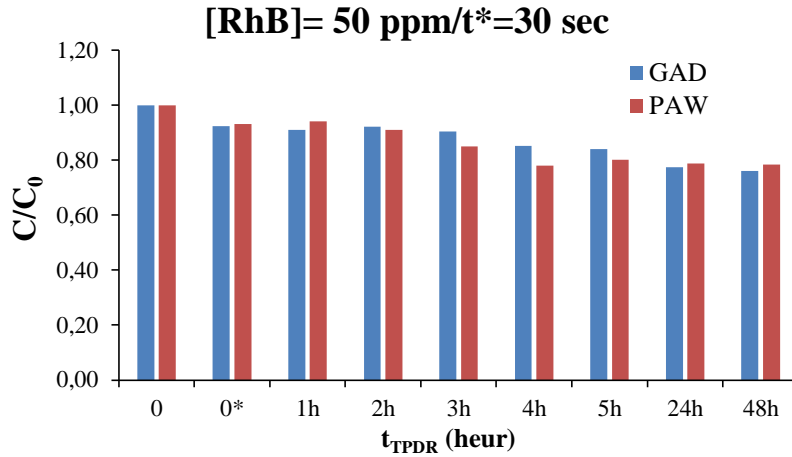


Figure II. 18. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=50 ppm, t*=30 sec, V=100ml)

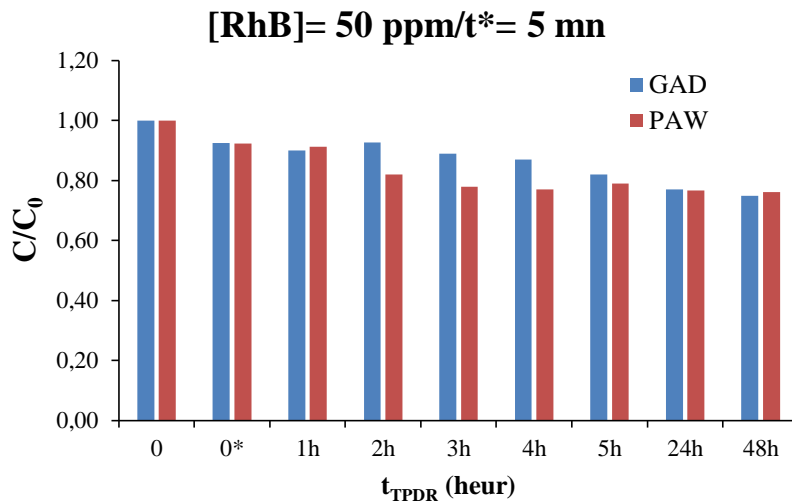


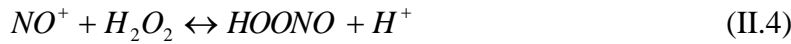
Figure II. 19. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=50 ppm, t*=5 mn, V=100ml)

Les taux de décoloration du RhB par plasma Glidarc de décharge directe et après 48 heures de post décharge sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.7. Evolution de la décoloration de la RhB par GAD et PAW après 48 heures de t_{TPDR}.

	0*		48h	
	30sec	5mn	30sec	5mn
GAD/ [RhB] = 10ppm	29.5	37.3	58.0	59.1
GAD/ [RhB] = 50ppm	7.6	7.5	24.0	25.1
PAW/ [RhB] = 10ppm	22.3	25.9	52.8	58.5
PAW/ [RhB] = 50ppm	6.9	7.6	21.5	23.9

Au vu des résultats précédents concernant la décoloration du l'AG25 et du RhB, nous avons constaté :



- Le traitement plasmagène se poursuit malgré que la décharge soit éteinte et quel que soit le temps de décharge, c'est le phénomène de post-décharge qui est responsable grâce aux espèces oxydantes actives générées par la décharge ; certaines d'entre elles sont de durée de vie longue et sont responsables de réaction post-décharge temporelles (TPDR) qui se développent dans la phase liquide. Le peroxy-nitrite ($ONOO^-$) compte parmi les espèces formées par le plasma Glidarc d'air humide grâce aux nombreuses interactions entre les espèces plasmagènes. Cette espèce active présente de fortes propriétés oxydantes ($E^\circ(ONOOH/NO_2) = 2,02 \text{ V/SHE}$). Le peroxy-nitrite pourrait se former selon les réactions suivantes [37-43].
- L'abattement de décoloration augmente avec la diminution de la concentration des colorants. Cependant, en raison du phénomène de post-décharge ; l'évolution de décoloration augmente avec le temps TPDR.
- Des fluctuations en taux de décoloration du RhB pendant le t_{TPDR} qui n'ont pas été observées lors du traitement de l'AG25 ; en raison de la recombinaison du chromophore de RhB à l'aide de peroxy-nitrite qui entraverait le taux d'élimination [44].

II.4.2. Effet de volume sur le traitement des colorants par PAW

Cette partie d'étude a pour objet l'application du traitement plasmagène à l'échelle semi-pilot. En effet, nous avons activé un volume de 100mL d'eau distillé à un temps de décharge t^* fixe de 30 secondes, ce PAW est mise en contact avec la solution contenant les colorants RhB ou AG25 pour obtenir un volume d'échantillon soit 250 ou 500mL. Les concentrations étudiées sont toujours 10 et 50 ppm pour les deux colorants. Les résultats trouvés sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.8. Evolution de la décoloration de l'AG25 et de la RhB par PAW

	250mL	500mL
[RhB] = 10ppm	6.7	1.6
[RhB] = 50ppm	2.1	0.5
[AG25] = 10ppm	32.2	10.1
[AG25] = 50ppm	10.1	1.9

Les résultats montrent un effet négatif et significatif sur les taux de décoloration pour les deux colorants, en particulier la rhodamine B, pour une raison que nous avons mentionnée dans la partie précédente.

II.4.2.1. Application de la planification des expériences au PAW

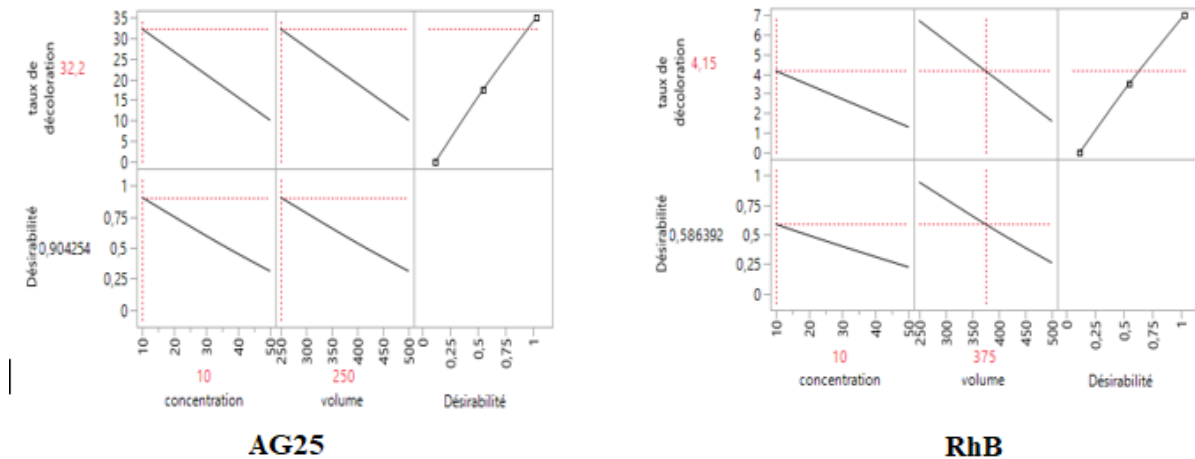


Figure II.20. L'effet de volume et la concentration sur la repense (taux de décoloration)

On remarque que l'effet de volume et de la concentration et similaire ceci due à l'augmentation de la concentration et le volume affecte négativement sur la repense.

Ce constat est confirmé par la figure II.21 relative au diagramme de Pareto de l'AG25 dont ce dernier permet de classer les facteurs ainsi leurs interactions selon leur niveau d'influence sur la repense (Taux de Décoloration) de modèle.

Dans le diagramme de Pareto de la rhodamine B l'influence du volume est plus grande que la concentration malgré qu'il affecte négativement.

On note que l'interaction des deux facteurs est significative et que l'optimum du volume influe sur l'optimum de la concentration. L'histogramme obtenu montre la contribution de chaque facteur ou l'interaction sur la variation de repense

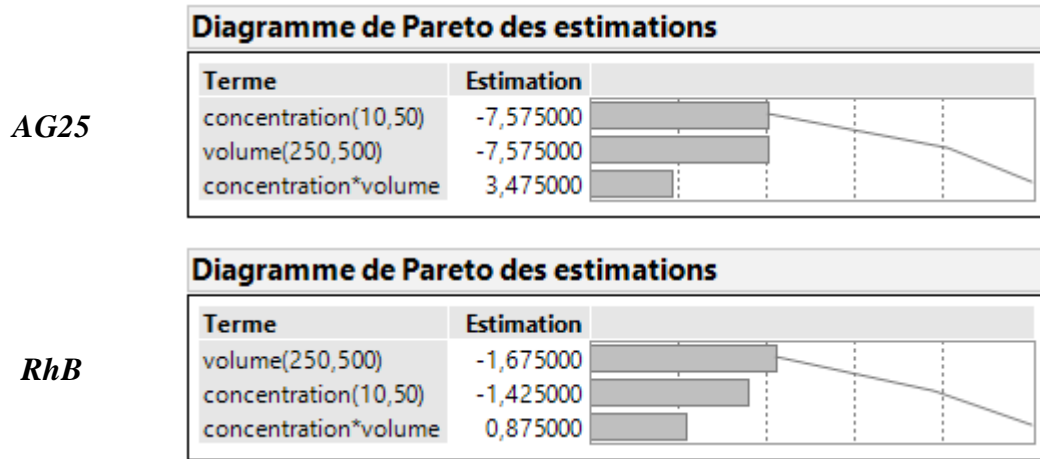


Figure II.21. Diagramme de PARETO des facteurs

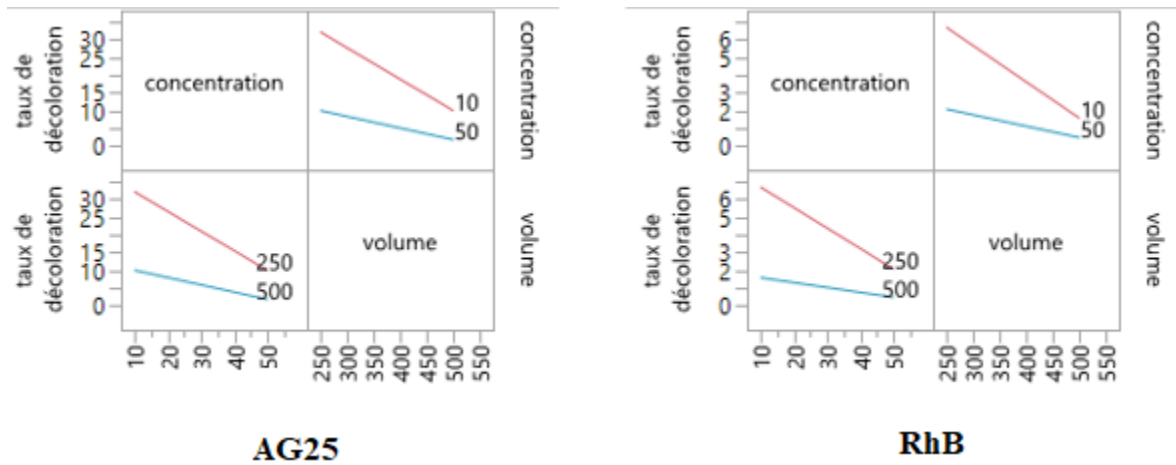


Figure II.22. Graphique des interactions

Nous remarquons que l'interaction entre concentration et le volume est significative ce constat prouver que les deux facteurs ne sont pas parallèles.

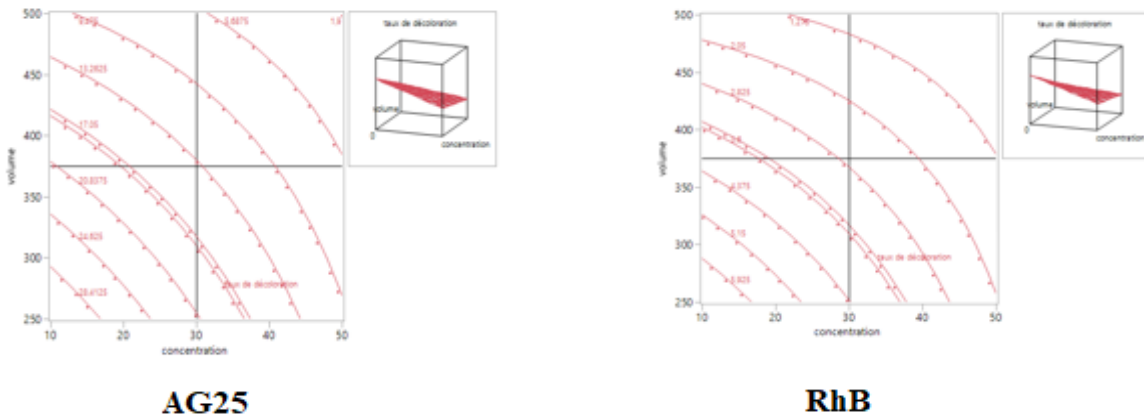


Figure II.23. Profileur iso réponse et surface de réponse

On note aussi que les effets des facteurs et leurs interactions sont linéaire ; plus en augmente les deux facteurs moins est significatif la réponse

II.4.2.2. Elimination des colorants durant le post décharge

Nous avons examiné l'effet de volume de solution non traités ajouté à 100mL de PAW sur la progression du traitement plasmagène des colorants. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures II.24, II.25, II.26 et II.27.

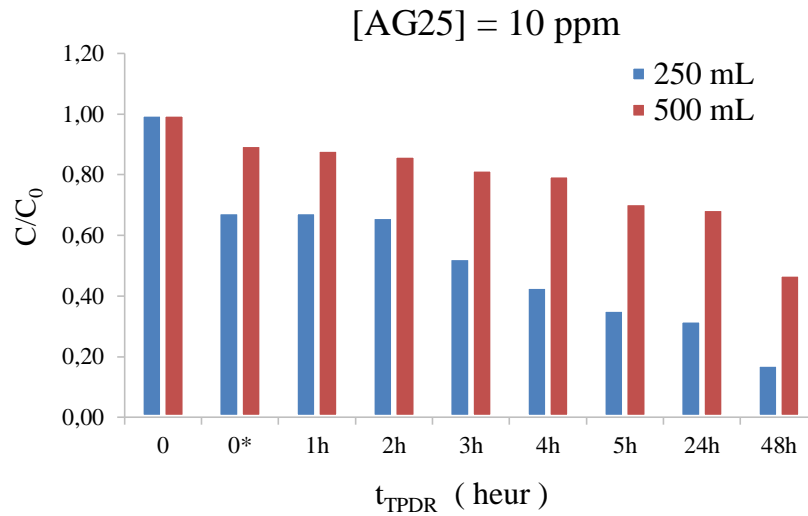


Figure II.24. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ([AG25] = 10 ppm, $t^*=30$ sec)

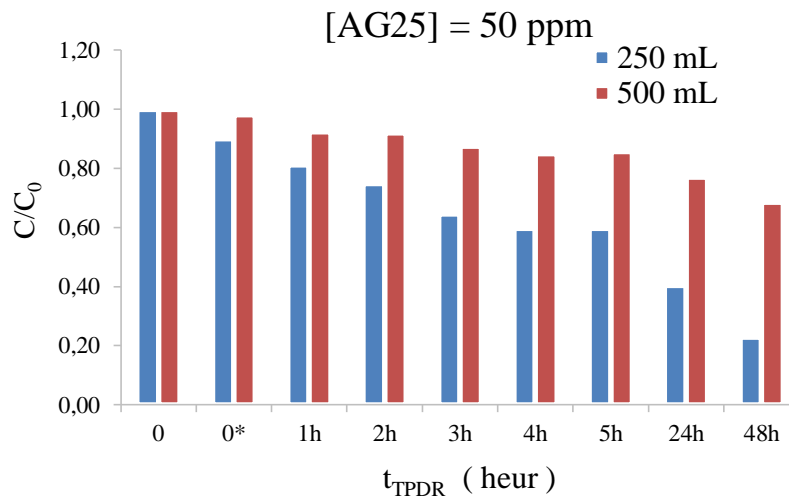


Figure II.25. Evolution de la concentration de l'AG25 durant la post décharge ([AG25] = 50 ppm, $t^*=30$ sec)

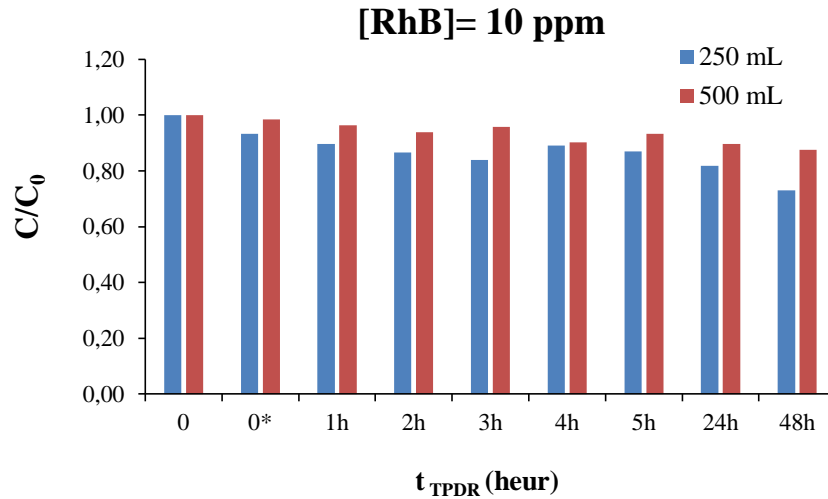


Figure II.26. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=10 ppm, t^{*}=30sec)

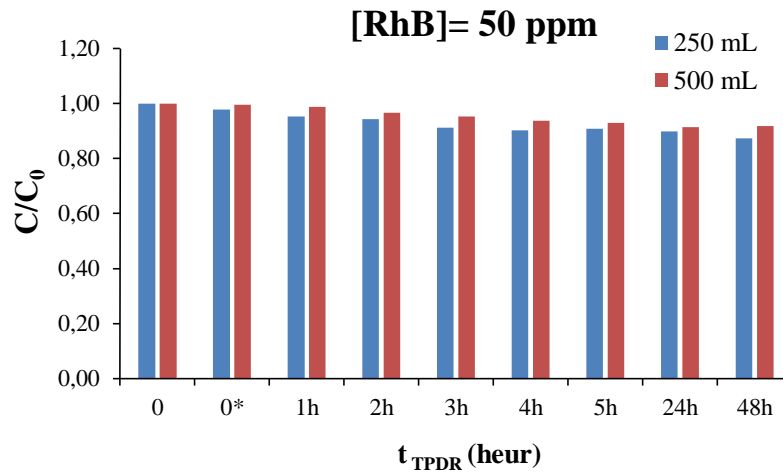


Figure II.27. Evolution de la concentration de la RhB durant la post décharge ([RhB]=50 ppm, t^{*}=30sec)

Les taux de traitement des colorants (RhB, AG25) par plasma Glidarc après la décharge directe et après 48 heures de post décharge sont récapitulés dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Evolution de la décoloration de l'AG25 et de la RhB par PAW après 48heurs de t_{TPDR}.

	100mL		250mL		500mL	
	0*	48h	0*	48h	0*	48h
[RhB] = 10ppm	22.9	52.8	6.7	26.9	1.6	12.4
[RhB] = 50ppm	6.9	21.5	2.1	12.6	0.5	8.1
[AG25] = 10ppm	51.3	85.4	32.2	82.4	10.1	52.8
[AG25] = 50ppm	28.5	87.8	10.1	77.2	1.9	31.4

Les résultats trouvés montrent :

- Un effet de volume sur le traitement des colorants par les procédés plasmagènes, l'abattement de décoloration est diminué en fonction d'augmentation du volume d'échantillon ajouté à PAW.
 - **Exemple 1** : après 30 secondes de décharge directe les $R_{\text{déc}}$ ([AG25] =10ppm) sont de 51.3, 32.2 et 10.1% avec un facteur de dilution de la concentration de solution en espaces plasmagènes de 2.5 et 5 respectivement pour les volumes testés de 250 et 500mL. Mêmes résultats ont été remarqués pour les deux colorants et avec différentes concentrations.
- La décoloration augmente en fonction du temps de post décharge dans tous les cas.
 - **Exemple 2** : après 48 heures de post décharge les $R_{\text{déc}}$ ([AG25] =50ppm) sont 77.2 et 31.4% respectivement pour les volumes testés de 250 et 500mL.
 - **Exemple 3** : après 48 heures de post décharge les $R_{\text{déc}}$ ([RhB]=10ppm) sont 26.9 et 12.4% respectivement pour les mêmes volumes testés de 250 et 500mL.

CONCLUSION GENERALE

Cette recherche fait partie d'un cadre général pour le contrôle de la pollution de l'eau, afin d'étudier divers procédés d'oxydation avancée (POA) pour le traitement des polluants organiques persistants présents dans les eaux usées. Les POA sont des techniques efficaces pour la dégradation d'une variété de micropolluants par la formation de radicaux libres hautement réactifs tels que les radicaux hydroxyles.

Dans ce travail qui portait sur l'élimination des colorants (AG25, RhB) par plasma non-thermique GAD et PAW ainsi l'efficacité de PAW dans l'échelle semi-pilot, nous permettent d'avoir des pistes pour l'optimisation future de nos procédés.

Pour faire valoir cette théorie, nous avons traité les deux colorants par les procédés GAD et PAW pendant un temps de décharge de 30 secondes et 5 minutes pour les concentrations 10 et 50 ppm. A la suite, nous avons étudié l'effet de volume sur l'efficacité du traitement par PAW

Les résultats montrent une efficacité de GAD et PAW dans le traitement qui dépend à nature des espèces réactives produisent pendant la décharge et leur durée de vie, la concentration initiale du colorant et le volume traité.

Les principaux résultats obtenus durant cette étude :

- ☞ Le temps de décharge est de 30 secondes.
- ☞ L'efficacité du traitement de l'AG25 et de la RhB augmente en fonction de temps post-décharge dans tous les cas (concentration des polluants, volume des solutions...)

De manière générale, les différentes procédures utilisées dans ce mémoire peuvent être appliquées à l'échelle semi-pilote et il sera plus intéressant de sensibiliser de plus grands volumes de polluant par PAW.

REFERENCES

- [1] Bouafia, S. (2010) dégradation descolorants Textiles par procédés d'oxydation avancées . Sur la réaction fenton application à la dépollution des rejets industriels, PhD Thesis, Université Paris-Est et Sâad Dahlab.
- [2] Willmott, N., Guthrie, J., and Nelson, G. (1998) The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 114 (2), 38–41.
- [3] Les colorant | Définition - Cours de chimie niveau première S, [en ligne], nov 2017, [<https://webphysique.fr/colorant>], (01 juin 2022).
- [4] Universalis, E. (n.d.) COLORANTS. *Encyclopædia Universalis*.
- [5] Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., and Valette, C. (1993) Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques.
- [6] Seyewetz, A. and Sisley, P. (1896) Chimie des matières colorantes artificielles. Masson.
- [7] Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., and Mosrati, R. (2011) Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue Des Sciences de l'eau/Journal of Water Science*. 24 (3), 209–238.
- [8] Naidja, L. (2010) Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption.
- [9] Lemlikchi, W. (2012) Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation, Thesis, Universite Mouloud Mammeri.
- [10] Crepy, M.N. (2004) Dermatoses professionnelles aux colorants. *Documents Pour Le Médecin Du Travail*. (100), 565–576.
- [11] Gogate, P.R. and Pandit, A.B. (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment I : oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*. 8 (3), 501–551.
- [12] Ghezzar, M.R., Saïm, N., Belhachemi, S., Abdelmalek, F., and Addou, A. (2013) New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I : Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*. 72 42–50.
- [13] Marouf-Khelifa, K., Abdelmalek, F., Khelifa, A., Belhadj, M., Addou, A., and Brisset, J.-L. (2006) Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous

- solutions treated by gliding arc discharge. *Separation and Purification Technology*. 50 (3), 373–379.
- [14] Trifi, B. (n.d.) Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc). 114.
- [15] Lukes, P., Locke, B.R., and Brisset, J.-L. (2012) Aqueous-phase chemistry of electrical discharge plasma in water and in gas-liquid environments. *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*. 1 243–308.
- [16] Lukes, P., Dolezalova, E., Sisrova, I., and Clupek, M. (2014) Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water : evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂. *Plasma Sources Science and Technology*. 23 (1), 015019.
- [17] Brisset, J.-L. and Pawlat, J. (2016) Chemical effects of air plasma species on aqueous solutes in direct and delayed exposure modes : discharge, post-discharge and plasma activated water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 36 (2), 355–381.
- [18] Rahman, Q.I., Ahmad, M., Misra, S.K., and Lohani, M. (2013) Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. *Materials Letters*. 91 170–174.
- [19] Rani, M. and Shanker, U. (2021) Synergistic effects of zinc oxide coupled copper hexacyanoferrate nanocomposite : Robust visible-light driven dye degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 584 67–79.
- [20] Chennah, A., Amaterz, E., Taoufyq, A., Bakiz, B., Kadmi, Y., Bazzi, L., et al. (2021) Photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B pollutant with a novel zinc phosphate photoanode. *Process Safety and Environmental Protection*. 148 200–209.
- [21] Wang, Q., Jin, R., Yin, C., Wang, M., Wang, J., and Gao, S. (2017) Photoelectrocatalytic removal of dye and Cr (VI) pollutants with Ag₂S and Bi₂S₃ co-sensitized TiO₂ nanotube arrays under solar irradiation. *Separation and Purification Technology*. 172 303–309.
- [22] Natarajan, T.S., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H.C., and Tayade, R.J. (2011) Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. *Chemical Engineering Journal*. 169 (1–3), 126–134.
- [23] Chen, C., Liu, X., Fang, Q., Chen, X., Liu, T., and Zhang, M. (2020) Self-assembly synthesis of CuO/ZnO hollow microspheres and their photocatalytic performance under natural sunlight. *Vacuum*. 174 109198.

- [24] SLAMANI, S. (2011) Influence des composés inhibiteurs ou promoteurs dans le traitement d'un produit pharmaceutique et d'un colorant par un POA-procédé fenton, mémoire de magister, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis. p 112–113.
- [25] Ghezzar, M.R., Abdelmalek, F., Belhadj, M., Benderdouche, N., and Addou, A. (2007) Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂. *Applied Catalysis B : Environmental*. 72 (3–4), 304–313.
- [26] Chaa, A. (2021) Élimination d'un colorant par des procédés couplés. PFE master, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [27] Pillet, M. (n.d.) Les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI. 254.
- [28] Goupy, J. (2013) Introduction aux plans d'expériences : avec applications. 5e éd "l'Usine nouvelle" Dunod, Paris.
- [29] Lin, D.K. (2006) Statistics for experimenters : Design, innovation, and discovery.
- [30] Goupy, J. (2006) LES PLANS D'EXPERIENCES. 43.
- [31] MERCK. Acid Green 25 Dye 4403-90-1. <http://www.sigmaaldrich.com/>, (01 juil2022).
- [32] Richardson, S.D., Willson, C.S., and Rusch, K.A. (2004) Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Groundwater*. 42 (5), 678–688.
- [33] Xue, X., Hanna, K., and Deng, N. (2009) Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*. 166 (1), 407–414.
- [34] Chang, S.-H., Wang, K.-S., Li, H.-C., Wey, M.-Y., and Chou, J.-D. (2009) Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorption with Fenton pre-oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 172 (2–3), 1131–1136.
- [35] SLAMANI, S. (2018) Elimination de rejet pharmaceutique par procédés d'oxydation avancée POA, PhD Thesis, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [36] YAYA, A. (2021) Utilisation de procédés de traitement à base de nanoparticules. Application à un colorant anionique, PFE master, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [37] Hart, E.J. and Anbar, M. (1973) The hydrated electron. *At, Moscow*.
- [38] Gonzalez, M.C. and Braun, A.M. (1995) VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite. *Research on Chemical Intermediates*. 21 (8–9), 837–859.
- [39] Anbar, M. and Taube, H. (1954) Interaction of nitrous acid with hydrogen peroxide and with water. *Journal of the American Chemical Society*. 76 (24), 6243–6247.

- [40] Beckman, J.S., Beckman, T.W., Chen, J., Marshall, P.A., and Freeman, B.A. (1990) Apparent hydroxyl radical production by peroxynitrite : implications for endothelial injury from nitric oxide and superoxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 87 (4), 1620–1624.
- [41] Beckman, J.S. and Koppenol, W.H. (1996) Nitric oxide, superoxide, and peroxynitrite : the good, the bad, and ugly. *American Journal of Physiology-Cell Physiology*. 271 (5), C1424–C1437.
- [42] Goldstein, S., Squadrito, G.L., Pryor, W.A., and Czapski, G. (1996) Direct and indirect oxidations by peroxynitrite, neither involving the hydroxyl radical. *Free Radical Biology and Medicine*. 21 (7), 965–974.
- [43] Halling-Sørensen, B., Nielsen, S.N., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Lützhøft, H.H., and Jørgensen, S. (1998) Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*. 36 (2), 357–393.
- [44] Peng, T., Chen, X., Gao, L., Zhang, T., Wang, W., Shen, J., et al. (2016) A rationally designed rhodamine-based fluorescent probe for molecular imaging of peroxynitrite in live cells and tissues. *Chemical Science*. 7 (8), 5407–5413.

ANNEXE

Tableau 1. Evolution de la décoloration de l'AG25 par procédés plasmagène en post décharge.

		t_{TPDR}	0*	1h	2h	3h	4h	5h	24h	48h
[AG25]		t^*								
GAD	10ppm	30sec	44.7	48.7	52.8	70.9	71.4	72.4	83.9	86.9
		5mn	48.7	56.8	64.8	78.9	81.4	48.9	86.9	90.5
	50ppm	30sec	22.6	41.9	48.8	53.0	57.1	59.0	83.1	84.0
		5mn	29.7	44.5	47.9	54.5	63.7	64.4	82.4	88.8
PAW	10ppm	30sec	51.3	54.3	60.8	64.3	66.3	68.8	81.9	85.4
		5mn	67.3	66.8	68.3	74.4	75.9	77.9	80.9	84.9
	50ppm	30sec	28.5	44.1	52.0	56.0	60.0	64.1	83.6	87.8
		5mn	36.6	48.6	56.0	61.9	67.1	69.6	85.1	87.3

Tableau 2. Evolution de la décoloration de la RhB par procédés plasmagène en post décharge.

		t_{TPDR}	0*	1h	2h	3h	4h	5h	24h	48h
[RhB]		t^*								
GAD	10ppm	30sec	29.5	32.6	37.8	37.8	35.8	52.8	60.6	58.0
		5mn	37.3	37.3	38.3	43.0	41.5	56.0	62.7	59.1
	50ppm	30sec	7.6	9.0	7.8	9.5	14.8	16.0	22.5	24.0
		5mn	7.5	10.1	7.3	11.0	13.0	18.0	22.9	25.1
PAW	10ppm	30sec	22.3	24.9	25.9	25.9	27.5	40.4	48.2	52.8
		5mn	25.9	22.3	28.0	29.0	37.3	43.0	50.3	58.5
	50ppm	30sec	6.9	5.8	8.9	15.0	21.9	19.8	21.2	21.5
		5mn	7.6	8.8	18.0	22.2	22.9	21.0	23.3	23.9

Tableau 3. Effet de volume sur l'évolution de la décoloration de l'AG25 par PAW durant le t_{TPDR} .

		t_{TPDR}	0*	1h	2h	3h	4h	5h	24h	48h
[AG25]		V (mL)								
10ppm	250		32.2	32.2	33.7	47.2	56.8	64.3	67.8	82.4
	500		10.1	11.6	13.6	18.1	20.1	29.1	31.2	52.8
50ppm	250		10.1	18.8	25.1	35.4	40.3	40.3	59.5	77.2
	500		1.9	7.6	7.9	12.4	15.0	14.4	23.1	31.4

Tableau 4. Effet de volume sur l'évolution de la décoloration de la RhB par PAW durant le t_{TPDR} .

		t_{TPDR}	0*	1h	2h	3h	4h	5h	24h	48h
[RhB]		V (mL)								
10ppm	250		6.7	10.4	13.5	16.1	10.9	13.0	18.1	26.9
	500		1.6	3.6	6.2	4.1	9.8	6.7	10.4	12.4
50ppm	250		2.1	4.7	5.8	8.9	9.7	9.2	10.2	12.6
	500		0.5	1.2	3.3	4.7	6.2	7.0	8.6	8.1

Tableau 5. Calcule de $Y_{\text{observé}}$ et $Y_{\text{prédit}}$ pour le traitement de l'AG25 par GAD

N essai	C	t*	Y observé	Y prédit
1	-1	-1	44,7	44,7
2	1	-1	22,6	22,6
3	-1	1	48,7	48,7
4	1	1	29,7	29,7
AG25 GAD				

Tableau 6. Calcule de $Y_{\text{observé}}$ et $Y_{\text{prédit}}$ pour le traitement de l'AG25 par PAW

N essai	C	t*	Y observé	y prédit
1	-1	-1	51,3	51,3
2	1	-1	28,5	28,5
3	-1	1	67,3	67,3
4	1	1	36,6	36,6
AG25 PAW				

Tableau 7. Calcule de $Y_{\text{observé}}$ et $Y_{\text{prédit}}$ pour le traitement de la RhB par GAD

N essai	C	t*	Y observé	Y prédit
1	-1	-1	29,5	29,5
2	1	-1	7,6	7,6
3	-1	1	37,3	37,3
4	1	1	7,5	7,5
RHODAMINE GAD				

Tableau 8. Calcule de $Y_{\text{observé}}$ et $Y_{\text{prédit}}$ pour le traitement de la RhB par PAW

N essai	C	t*	Y observé	y prédit
1	-1	-1	21,3	22,3
2	1	-1	6,9	6,9
3	-1	1	25,9	25,9
4	1	1	7,6	7,6
RHODAMINE PAW				

Tableau 9. Calcule de $Y_{\text{observé}}$ et $Y_{\text{prédit}}$ pour le traitement de l'AG25 par GAD

N essai	C	t*	Y obsrvé	Y prédit
1	-1	-1	32,2	32,2
2	1	-1	10,1	10,1
3	-1	1	10,1	10,1
4	1	1	1,9	1,9

Effet de volume sur l'AG25

Tableau 10. Calcule de $Y_{\text{observé}}$ et $Y_{\text{prédit}}$ pour le traitement de la RhB par GAD

N essai	C	t*	Y obsrvé	Y prédit
1	-1	-1	6,7	6,7
2	1	-1	2,1	2,1
3	-1	1	1,6	1,6
4	1	1	0,5	0,5

Effet de volume sur RHODAMINE

