



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculty of Sciences and Technology

قسم هندسة الطرائق

Department of Process Engineering



**Department of Process Engineering**

**The Date**

**Ref :...../U.M/F.S.T/2023**

**قسم هندسة الطرائق**

**التاريخ :**

**رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت/2023**

## **MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie des procédés de l'environnement**

### **Thème**

**Application de procédés avancés dans la dégradation de  
polluants**

Présenté par

- 1- BOUCHIBA Bouchra
- 2- ABBOU Hayam Radia

Soutenu le 24/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	ABDELMALEK Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENIDRIS Elbatoul	MCB	Université de Mostaganem
Encadrante :	SLAMANI Samira	MCB	Université de Mostaganem
Co-Encadrante :	BENKRIFA Fatima Zohra	Doctorante	Université de Mostaganem

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail à :

Ma chère mère ABDELHAK Bakhta Nacera et ma deuxième chère mère ABDELHAK Fatima pour lesquelles les mots ne suffiront pas pour témoigner toute ma gratitude pour ses entières disponibilités, ses assistances et ses dévouements tout au long de mon cursus et la réalisation de ce travail que Dieu me les gardes

A

Ma grand-mère ABDELHAK Kheira

Mon cher frère : BOUCHIBA Mohamed El Bachir

Mes chères sœurs : Fethia, Souhila et Tourkia.

Mes oncles

Mon binôme ABBOU Hayam Radia

Tous mes amis

Tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem et surtout du département Génie des procédés

Tous ceux qui étaient à ma côté dans les moments difficiles et m'aidaient de près ou de loin à faire ce modeste travail.

**BOUCHIBA Bouchra**

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail à :

À la mémoire de ma grand-mère

Mes très chers parents en témoignage de l'amour, du respect et la gratitude que je leur porte, qu'ils trouvent ici le fruit de leurs encouragements et sacrifices

Mes frères Alla et Moncef

Mes sœurs Nidhal et Soujoud

Mon grand-père, mes oncles et mes tantes

Mon neveu Yazan

Ma copine Tourkia.

Mon binôme BOUCHIBA Bouchra

Toutes ma famille et mes amis

Tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Mostaganem

Tous ceux qui est à mes côtés dans les moments difficiles et m'ont aidé de près ou de loin à faire ce modeste travail.

**ABBOU Hayam Radia**

## REMERCIEMENT

Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah qui nous a guidés et donnée la puissance, la volonté et la conscience pour atteindre notre objectif.

Nous tenons à exprimer toute la gratitude à madame la Professeure ABDELMALEK Fatiha, directrice du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour nous avoir accueillies, accordé sa confiance et offert l'opportunité d'assurer notre stage de fin d'étude et pour avoir accepté de juger notre mémoire en tant que présidente de jury.

Une chaleureuse remerciement à monsieur ADDOU Ahmed, professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour ses conseils et son précieux aide, qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude.

Un grand merci à Mme BENIDRIS El Batoul maître de conférences de classe B qui nous a fait l'honneur d'être présente parmi les membres de jury et avoir accepté d'examiner ce travail.

Un énorme et chaleureux merci à notre encadrante madame **SLAMANI Samira** maître de conférences classe B et à notre Co-encadrante la doctorante Mme **BENKRIFA Fatima Zohra** qui ont su nous faire partager ses savoir-faire et ses rigueurs scientifiques, pour leurs aides précieux, leurs disponibilités, leurs encouragements et leurs conseils durant toute la durée de notre travail.

Un grand merci à Mme **Ghania** pour leur disponibilité à tout moment au laboratoire et pour ses contributions au bon déroulement de ce mémoire.

Merci, aussi, à tous les doctorants, Mme **Rachida** et Mme **Shaimaa** et Mr **Billal** pour leurs patiences, temps, conseils scientifiques et leurs bonnes humeurs.

Nous tenons à remercier exceptionnellement Mme DAMEN Fatima, la technicienne du laboratoire STEVA.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin à réaliser et finaliser ce modeste travail. Nous remercions tous les enseignants (tes) de département génie des procédés.

**Résumé**

Dans ce travail, nous sommes intéressées au procédé plasmagène pour le traitement du colorant toxique, l'Acide Vert 25 (AG25). Nous avons utilisé deux réacteurs, GAD II Glidarc fermé du deuxième génération et GAD III (GAD FF) Glidarc de la troisième génération qui conçu pour le traitement des films liquides tombants en écoulement continue.

L'objectif de cette étude est (i) évalué l'efficacité du traitement par plasma Glidarc GAD et PAW en post-décharge, (ii) appliqué le traitement plasmagène PAW à l'échelle pilot et/ou industriel.

Nous avons trouvé des résultats identiques par les procédés GAD et PAW. Nous avons ensuite étudié l'effet des paramètres du processus, à savoir la concentration d'AG25 (10, 30 et 50 ppm), le volume (de 100 à 1000 mL) et aussi le nombre de cycles (2 et 8) sur la performance du traitement par procédé PAW. Les expériences ont été réalisées à la base d'une matrice de planification pour confirmer les résultats trouvés. Le traitement plasmagène a donné pleine satisfaction où il est prometteur et peut faire l'objet d'une application à une plus grande échelle.

**Mots clés :** Acide Vert 25, Plasma Glidarc, PAW, Décoloration, Post-décharge.

**Abstract**

In this work, we are interested in the plasmagenic process for the treatment of the toxic dye, Green Acid 25 (AG25). We used two reactors, the second-generation closed Glidarc GAD II and the third-generation Glidarc GAD III (GAD FF), designed for the treatment of falling liquid films in continuous flow.

The aim of this study is (i) to evaluate the efficacy of Glidarc GAD and PAW plasma treatment in post-discharge, (ii) to apply PAW plasma treatment on a pilot and/or industrial scale.

We found identical results for the GAD and PAW processes. We then examined the effect of the process parameters, namely the concentration of AG25 (10, 30, and 50 ppm), the volume (100 to 1000 mL), and the number of cycles (2 and 8) on the performance of the PAW treatment. The experiments were carried out on the basis of a planning matrix to confirm the results. The plasmagenic treatment has been fully satisfactory and shows promising results that can be applied on a larger scale.

**Keywords:** Green Acid 25, Glidarc plasma, PAW, Discoloration, Post-discharge.

## الملخص

في هذا العمل، نحن مهتمون بعملية البلازما لعلاج الصبغة السامة، الحمض الأخضر 25 (AG25). استخدمنا مفاعلين، مفاعل مغلق من الجيل الثاني Glidarc GAD II و مفاعل من الجيل الثالث Glidarc GAD III (GAD FF) والذي تم تصميمه لعلاج الأغشية السائلة المتساقطة في التدفق المستمر. الهدف من هذه الدراسة هو (1) تقييم فعالية العلاج بالبلازما Glidarc GAD و PAW في مرحلة ما بعد التفريغ. (2) تطبيق العلاج بالبلازما PAW على نطاق تجريبي و / أو صناعي. وجدنا نتائج متطابقة باستخدام كلا من طريقتي العلاج GAD و PAW. ثم قمنا بفحص تأثير العوامل العملية، أي تركيز الحمض الأخضر AG25 (10 و 30 و 50 جزء في المليون)، والحجم (100 إلى 1000 مل) وكذلك عدد الدورات (2 و 8) على أداء المعالجة بواسطة عملية PAW. أجريت التجارب على أساس مصفوفة تخطيط لتأكيد النتائج التي تم العثور عليها. كان العلاج بالبلازما مرضياً تماماً وواعداً ويمكن تطبيقه على نطاق أوسع.

**الكلمات المفتاحية:** الحمض الأخضر 25، البلازما Glidarc ، PAW ، إزالة الأصبغة، ما بعد التفريغ.

## SOMMAIRE

Dédicace.....	02
Remerciement.....	04
Résumé.....	05
Sommaire .....	07
Liste d'abréviation.....	09
Liste des Figures.....	10
Liste des tableaux.....	11
Introduction Générale.....	12

### CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Procédés d'oxydation avancée (POA).....	16
I.1.1 Plasma d'air humide : GLIDARC.....	17
I.1.2 L'eau activée par plasma (PAW) .....	18
I.2 Plans d'expérience .....	19
I.2.1 Terminologie.....	19
I.2.1.1 Facteur.....	19
I.2.1.2 Domaine d'un facteur .....	19
I.2.1.3 Réponse.....	20
I.2.1.4 Domaine d'étude.....	20
I.2.1.5 Surface de réponse.....	20
I.2.2 Méthodologie expérimentale.....	21
I.2.3 Types des plans d'expérience .....	21
I.2.4 Techniques d'analyse.....	22
I.2.4.1 Analyse de la variance.....	22
I.2.4.2 Probabilité P.....	22
I.2.4.3 Coefficient de détermination ( $R^2$ ).....	22
I.2.5 Notion de modélisation mathématique .....	22
I.2.6 Plans composite centré.....	23
I.2.6.1 Définition.....	23
I.2.6.2 Propriétés du plan composite centré.....	24

### CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 Matériel et Méthodes.....	27
II.1.1 Polluant d'étude.....	27

---

II.1.2 Dispositif expérimentale.....	28
II.1.2.1 Réacteur Glidarc Semi Batch (GAD II).....	28
II.1.2.2 Réacteur Glidarc à Film liquide tombant (GAD III).....	29
II.1.3 Technique analytique : Spectrophotomètre UV-visible.....	30
II.1.3.1 Courbe d'étalonnage.....	31
II.1.3.2 Taux de Décoloration.....	32
II.1.4 Méthodologie.....	32
II.1.4.1 Décharge par GLIDARC.....	33
II.1.4.2 Plan d'expérience-composite centre .....	33
II.1.4.2.1 Domaine de variation des paramètres pour le plan composite centré.....	33
II.1.4.2.2 Réponse étudiée.....	34
II.2 Résultats et discussions .....	34
II.2.1 Traitement plasmagène par Glidarc.....	34
II.2.1.1 Réacteur Glidarc Semi Batch (GAD II).....	34
II.2.1.2 Réacteur Glidarc à film liquide tombant (GAD III).....	37
II.2.2 Effet de volume sur le traitement de l'AG25 par PAW.....	41
II.2.2.1 Réacteur Glidarc Semi Batch (GAD II).....	41
II.2.2.1.1 Évolution de la décoloration durant la post-décharge.....	41
II.2.2.1.1.1 Analyse des résultats du plan composite centré.....	43
II.2.2.2 Réacteur Glidarc à Film liquide tombant (GAD III).....	45
II.2.2.2.1 Évolution de la décoloration durant la post-décharge.....	45
II.2.2.2.2 Analyse des résultats du plan composite centré.....	47
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>52</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>57</b>

---

**LISTE D'ABREVIATION**

---

POA	Procédé d'oxydation avancée
A	Absorbance
AG 25	Acide vert 25
GAD	Plasma Glidarc
PAW	Eau activée par plasma « Plasma Activated Water »
GAD II	Réacteur de deuxième génération
GAD III « GAD FF »	Réacteur de troisième génération « Gliding Arc Discharge-Falling Film »
$R_{\text{déc}}$	Taux de décoloration
$t^*$	Temps de décharge
$t_{\text{TPDR}}$	Temps temporels de post-décharge

---

**CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>Figure I.1.</b> Les principaux procédés d'oxydation avancée.....	16
<b>Figure I.2.</b> Domaine de facteur.....	19
<b>Figure I.3.</b> Le domaine d'études.....	20
<b>Figure I.4.</b> Surface de réponse.....	21
<b>Figure I.5.</b> Plan composite pour deux facteurs.....	23
<b>Figure I.6.</b> Plan composite centré à faces centrées 3 facteurs ( $3^k$ ).....	25

**CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>Figure II.1.</b> Photographie du réacteur GAD II.....	29
<b>Figure II.2.</b> Schéma du réacteur GAD II.....	29
<b>Figure II.3.</b> Photographie du réacteur GAD III.....	30
<b>Figure II.4.</b> Les canaux de la plaque.....	30
<b>Figure II.5.</b> Schéma du réacteur GAD III.....	30
<b>Figure II.6.</b> Photographie du spectrophotomètre UV-Visible (OPTIZEN 2120 UV)..	31
<b>Figure II.7.</b> Courbe d'étalonnage de l'AG25.....	32
<b>Figure II.8.</b> Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par GAD II (GAD, $t^*= 30$ sec, $V=100$ mL).....	35
<b>Figure II.9.</b> Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD II (PAW, $t^*= 30$ sec, $V=100$ mL).....	36
<b>Figure II.10.</b> Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD III (GAD, $V=100$ mL, $\omega= 30$ rpm, $Q=700$ L.h-1, $\alpha=45^\circ$ , $\Delta=3$ mm, $d=5,5$ cm).....	39
<b>Figure II.11.</b> Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD III (PAW, $V=100$ mL, $\omega= 30$ rpm, $Q=700$ L.h-1, $\alpha= 45^\circ$ , $\Delta=3$ mm, $d=5,5$ cm).....	40
<b>Figure II.12.</b> Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD II (PAW, $t^*= 30$ sec, (a)10 ppm, (b) 30 ppm, (c) 50 ppm).....	42
<b>Figure II.13.</b> Plan de prédiction réel pour GAD II.....	44
<b>Figure II.14.</b> Résumé des effets (GAD II)	
<b>Figure II.15.</b> Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD III (PAW, $\omega= 30$ rpm, $Q=700$ L.h-1, $\alpha= 45^\circ$ , $\Delta=3$ mm, $d=5,5$ cm, (a)10 ppm, (b)30 ppm, (c) 50 ppm).....	46
<b>Figure II.16.</b> Plan de prédiction réel pour GAD III.....	48
<b>Figure II.17.</b> Résumé des effets (GAD III).....	48

**CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>Tableau II.1.</b> Caractéristiques physico-chimiques de l'AG25.....	27
<b>Tableau II.2.</b> Domaine des paramètres pour le dispositif GAD II.....	34
<b>Tableau II.3.</b> Domaine des paramètres pour le dispositif GAD III.....	34
<b>Tableau II.4.</b> Évolution de la décoloration de l'AG25 par GAD II en post-décharge..	35
<b>Tableau II.5.</b> Évolution de la décoloration de l'AG25 par GAD III en post-décharge.	38
<b>Tableau II.6.</b> Évolution de la décoloration de l'AG25 par GAD II et GAD III après 24h de post-décharge.....	41
<b>Tableau II.7.</b> Résultats du GAD II par l'application du plan composite centré.....	43
<b>Tableau II.8.</b> Résultats du GAD III par l'application du plan composite centré.....	47

**ANNEXES**

<b>Tableau A.1.</b> Évolution de la décoloration de l'AG25 par GAD II en post décharge..	58
<b>Tableau A.2.</b> Evolution de la décoloration de l'AG25 par GAD III en post décharge..	58
<b>Tableau A.3.</b> Photographies des quelques solutions d'AG25 traités par plasma Glidarc (GAD et PAW).....	59

# **Introduction Générale**

La pollution par les colorants se concentre dans le sud asiatique, comme le Bangladesh, l'Inde et la Chine. La Chine, par exemple, a réalisé 112 milliards de dollars US de recette en 2016 générées par l'exportation de textiles vers tous les pays du monde. Ce pays qui loin devant l'union européenne (75 milliards de dollars US) est le plus grand pays exportateur de textile au monde, mais aussi le plus grand pollueur [1].

Les méthodes de traitement de la pollution causée par les colorants textiles peuvent être regroupées en deux catégories : les méthodes physico-chimiques et les méthodes biologiques qui font appel à des microorganismes capables de dégrader les colorants cibles [2].

La sélection de souches microorganismes possède un fort potentiel dans le traitement de la pollution des eaux par les colorants est essentielle, en raison de la grande diversité de colorants utilisés, qui atteint environ 100 000, ainsi que de la complexité de leur structure et de leur résistance à la biodégradation [3].

La pollution des eaux est un problème majeur qui est à prendre au sérieux. Les colorants sont parmi les effluents industriels les plus rejetés compte tenu de leur utilisation répandue dans l'environnement dans de nombreux domaines. Les colorants sont divisés en plusieurs classes (colorants azoïques, colorants anthraquinoniques, colorants diphenyle méthane et triphénylméthane, colorants indigoïdes, colorants nitres et nitrosés) [4]. Dans ce modeste travail nous sommes intéressés pour un colorant anthraquinonique, c'est l'acide vert 25 AG25 (Acide Green 25).

De nombreuses recherches ont été consacrées aux techniques d'oxydation, notamment aux procédés d'oxydation avancés (POA). Ces procédés se sont révélés prometteurs dans le traitement des polluants organiques toxiques et difficilement biodégradables [5].

Ils reposent sur la formation in situ de radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ , qui possèdent un pouvoir d'oxydation plus élevé. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude dont l'objectif est de montrer l'efficacité du traitement plasmagène par Glidarc de la deuxième et troisième génération dans la dégradation du colorant Acide vert 25 et surtout pour appliquer ces procédés plasmagènes à l'échelle pilot et/ou industriel.

Le mémoire est structuré en une introduction, deux chapitres, une conclusion, annexe et des références bibliographiques comme suit :

- Le premier chapitre de cette étude comprend une revue bibliographique sur les procédés d'oxydation avancés, une généralité sur la planification des expériences.

- Le deuxième chapitre est la partie expérimentale présente les méthodes et procédure expérimentales utilisées ainsi résultats obtenus et leurs discussions.
- Une conclusion qui englobe l'ensemble des résultats de ce travail.

# **Chapitre I**

## **Revue bibliographique**

L'étude bibliographique de ce chapitre est un aperçu des concepts de base sur les procédés d'oxydation avancée POA, particulièrement la technique plasmagène. Notions générales sur les plans d'expérience : terminologie, méthodologie, classification des plans, techniques d'analyse et une brève notion sur plan composite centré

### I.1 Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée POA sont définis comme étant des procédés de traitement de l'eau impliquant la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire [6].

En général, les procédés d'oxydation avancée permettent de décomposer l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène, afin de former des radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ). D'autres espèces telles que  $\text{HO}_2^\bullet$  ou  $\text{O}_2$  peuvent également être impliqués dans les réactions d'oxydation.

Toute la complexité de ces procédés revient à mettre en contact les radicaux oxydants avec les polluants que l'on souhaite dégrader.

Les principaux POA sont répartis en quatre catégories :

1. Processus photochimiques tels que UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{O}_3$  et UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ;
2. Processus photocatalytiques tels que photo-Fenton et UV/ $\text{TiO}_2$  ;
3. Oxydation chimique telle que l'ozonation ( $\text{O}_3$ ),  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ;
4. Processus sonolytiques tels que les ultrasons (US).

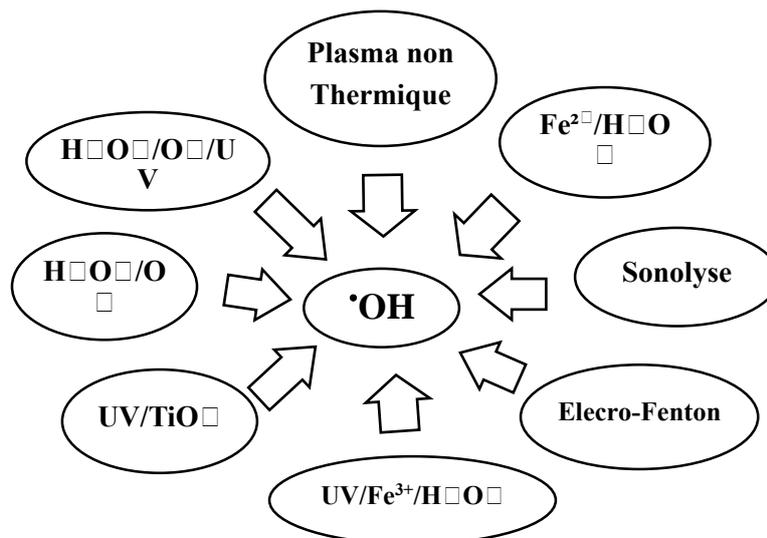


Figure I. 1. Les principaux procédés d'oxydation avancée

Dans ce mémoire, on s'intéressera plus particulièrement au traitement plasmagène (plasma Glidarc). Notamment, ces procédés ont montré une dégradation efficace et rapide des polluants organiques. Le plasma est une technique de pointe adaptée à la dépollution avec des avantages nombreux : absence de catalyseur, coût réduit [7] et efficacité en peu de temps[8], etc.

Le procédé plasma Glidarc est simple, « propre », économique et utilisable en continu, notamment sur des matériaux sensibles. Il n'est pas corrosif et peut être appliqué sur des surfaces en acier. Outre l'agroalimentaire, la technologie devrait trouver des débouchés dans d'autres domaines industriels.[9]

Nous présentons dans ce qui suit une brève bibliographie sur le procédé plasma de type Glidarc employé dans notre laboratoire STEVA pour l'élimination du colorant.

### **I.1.1 Plasma d'air humide : GLIDARC**

Plusieurs procédés d'oxydation avancés ont été utilisés pour dégrader les polluants organiques, surtout les teintures textiles. Récemment, un nouveau processus de décharge, également il a été démontré que l'arc glissant, connu sous le nom de « Glidarc » GAD, élimine efficacement les polluants organiques en solution et en phase gazeuse [10]. En effet, l'arc glissant est une décharge électrique qui provient d'un champ électrique de haute intensité formé entre deux ou trois électrodes divergentes et du verre glissent sous l'action du gaz plasmagène.

#### **i. Réacteur à deux électrodes : exemples**

- Ouvert « Glidarc I » [11]
- Fermé « Glidarc II » [12]
- Réacteur à film liquide tombant « Glidarc III » a été développée par Ghezzar et al [13]
- Glidarc « spray » à deux électrodes utilisé dans le laboratoire de Brisset[14]
- Réacteur vertical type colonne à pulvérisation « GAD-ST » en anglais Gliding Arc Discharge- Spray Tower a été développée par Ferhat et al .[15]

#### **ii. Réacteur à trois électrodes : exemple**

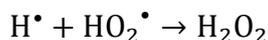
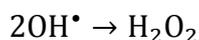
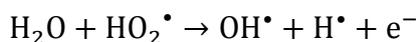
- Glidarc « spray » à trois électrodes a été décrit dans les travaux de R. Burlica et al [16]

Dans les deux dernières décennies, ces différents prototypes de Glidarc ont été développés pour le traitement des substances liquides dont le principe de production du plasma reste identique quel que soit le modèle du réacteur plasmagène.

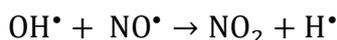
Ce plasma non thermique résultant en ions positifs, ions négatifs, électrons et toutes les autres substances chimiquement actives.

Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas du plasma d'air humide, les espèces sont issues de l'azote  $N_2$ , de l'oxygène  $O_2$  et de l'eau  $H_2O$  conduit à la production des espèces telles que :  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $\cdot HO_2$ ,  $OH\cdot$ ,  $NO_x$  et  $NO\cdot$  ....[17] Le radical hydroxyle joue un rôle très important dans la dégradation des composés organiques vu son potentiel d'oxydation élevé ( $E^\circ=2,85V/ENH$ )[18]. Plusieurs réactions (collision, transformation, addition...) peuvent survenir.

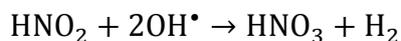
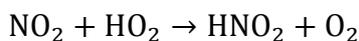
• **Formation de radical  $OH\cdot$  et  $HO_2\cdot$**



• **Formation de  $NO_x$**



• **Formation de  $HNO_2$  et  $HNO_3$**



### **I.1.2 L'eau activée par plasma (PAW)**

L'eau activée par plasma et que l'on appellera PAW (son nom anglais **plasma activated water**) est mise en contact avec la solution contenant le polluant. 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 ».

PAW est une technique originale impliquant le traitement de l'eau par plasma froid a récemment été proposé par un groupe multidisciplinaire rassemblant des microbiologistes, des électro-chimistes et d'autres scientifiques [19].

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 [19].

Évidemment, outre la source de plasma utilisée, le temps de traitement et le gaz utilisé, la distance entre le liquide et le dard de plasma, la nature des électrodes, ce sont des questions importantes qui ne peuvent être sous-estimées. Par exemple, l'utilisation d'oxygène, d'azote et d'eau comme molécules mères pour la production de PAW entrainera la formation de nombreuses espèces primaires (Y compris l'oxygène atomique, l'oxygène singlet, le superoxyde, l'ozone, les radicaux hydroxyle et l'azote excité et l'azote atomique) suivi par réagir pour former des substances secondaires (notamment le peroxyde d'hydrogène, le peroxydinitrite, l'oxyde nitrique, les nitrates et les ions nitrites) [20].

## **I.2 Plans d'expérience**

Le terme « plans d'expérience » vient de l'anglais « **Design of Experiments** » qui se traduit par « conception des expériences ». La conception de la méthode expérimentale est basée sur le fait qu'une méthode expérimentale bien organisée mène souvent à l'analyse et l'interprétation statistiques de résultats relativement simples [21].

Le plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser [22].

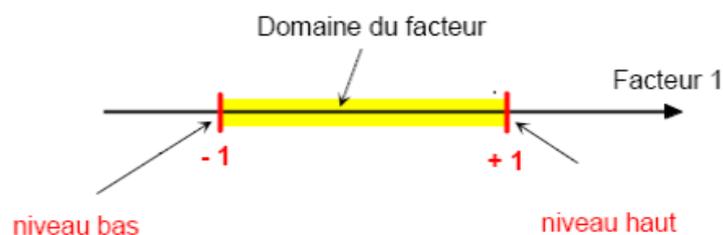
### **I.2.1 Terminologie**

#### **I.2.1.1 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 fermée).

#### **I.2.1.2 Domaine d'un facteur [23]**

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



**Figure I.2.** Domaine de facteur

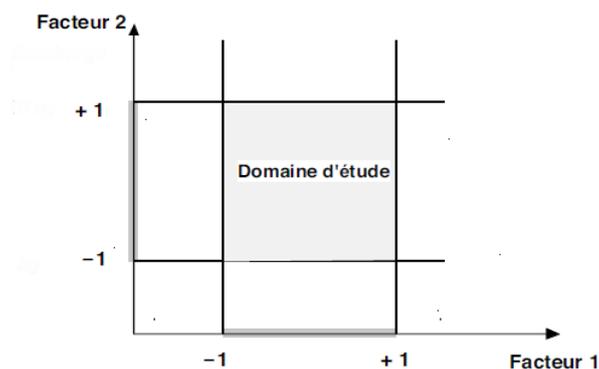
Les niveaux faibles du facteur sont représentés par -1 et les niveaux élevés sont représentés par +1. Le domaine d'évolution d'un facteur est composé de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.

### **I.2.1.3 Réponse**

La réponse d'un système est une mesure utilisée pour comprendre l'effet d'un facteur sur le système. Les réponses peuvent être quantitatives (poids d'une pièce ...) ou qualitatives (marques chaudes et froides, gouttes ou non). Les réponses quantitatives sont souvent plus faciles à gérer.

### **I.2.1.4 Domaine d'étude**

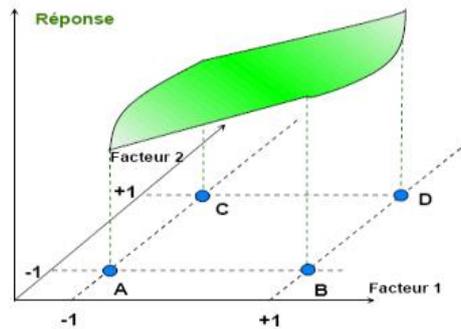
En pratique, l'expérimentateur choisit une partie de l'espace expérimental pour effectuer ses recherches. Cette zone particulière de l'espace expérimental est la zone de recherche. Les niveaux bas et hauts de tous les facteurs ainsi les contraintes entre eux déterminent le domaine.



**Figure I.3.** Le domaine d'études.

### **I.2.1.5 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.4.** Surface de réponse

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

### **I.2.2 Méthodologie expérimentale**

La démarche de la méthodologie s'articule selon les étapes suivantes : [24]

- ☞ Définition de l'objectif ;
- ☞ Planification ;
- ☞ Expérimentation ;
- ☞ Analyse des résultats ;
- ☞ Optimisation de la réponse.

### **I.2.3 Types des plans d'expérience [22]**

- Plans du premier degré dits factoriels ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complets, soit sous forme de plans fractionnaires.
- Plans du second degré, ils sont consacrés aux facteurs continus prenant plus de deux niveaux et dont l'interprétation est basée sur des modèles du second degré, il s'agit des plans composites, Doehlert, Box-Behnken et autres.
- Plans des mélanges qui sont adaptés aux facteurs avec contraintes tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus.

## **I.2.4 Techniques d'analyse**

### **I.2.4.1 Analyse de la variance [24]**

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil nécessaire dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures  $Y_i$  du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures.

### **I.2.4.2 Probabilité P**

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur P, cette valeur est prise des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0,05 on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0,01 on conclut que l'effet est hautement significatif.

### **I.2.4.3 Coefficient de détermination ( $R^2$ )**

Le coefficient de détermination  $R^2$  est la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Le  $R^2$  est aussi une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1 donc le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0 le modèle n'explique rien.

## **I.2.5 Notion de modélisation mathématique**

Notion de modélisation mathématique on choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limite de la série de Taylor-mac Laurine. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un développement prend la forme d'un polynôme de degré plus moins élevé [25] :

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

- $Y$  est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation 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. [26]

## I.2.6 Plans composite centré

### I.2.6.1 Définition

Le plan composite centré est un plan utilisé dans la construction d'une surface de réponse. Ils permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Un plan composite est constitué de trois parties :

- Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux
- Au moins un expérimental situé au centre du domaine d'étude.
- Des points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La figure I.5 représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan factoriel  $2^2$ :

- Le point E est le point central, il peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois.
- Les points F, G, H et I sont les points axiaux, ils forment ce que l'on appelle le plan en étoile [27].

Le nombre total d'essais N à réaliser pour un plan composite centré est la somme de :

- $n_f$  : Essais d'un plan factoriel complet ;
- $2k$  : Essais en étoile sur les axes à une distance  $\alpha$  du centre du domaine ( $k$  : nombre de facteurs) ;
- $n_0$  : Essais au centre du domaine.

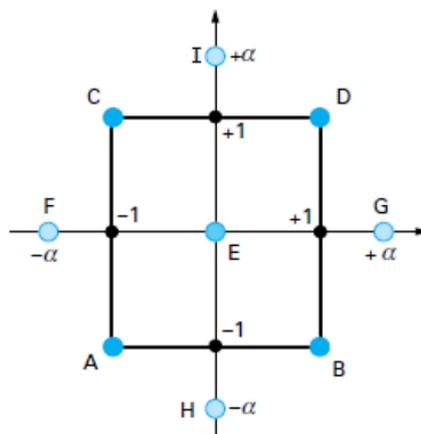


Figure I.5. Plan composite pour deux facteurs.

### I.2.6.2 Propriétés du plan composite centré

Les plans d'expérience composite centrés présentent l'avantage de pouvoir faire varier le paramètre  $\alpha$  (distance des points axiaux au centre, appelé également critère de rotatabilité dans la littérature anglo-saxonne) pour obtenir diverses propriétés. Les configurations les plus courantes sont :

#### a. Plans composites centrés isovariants

C'est la propriété la plus souvent recherchée pour ce type de plan d'expérience (la plupart des logiciels proposent automatiquement des plans isovariants). La dispersion de la réponse moyenne prédite au point  $x$  ne dépend que de la distance entre  $x$  et le centre du domaine. Un plan d'expérience composite centré est isovariant par transformations orthogonales si et seulement si [28]:

$$\alpha = (n_f)^{1/4}$$

#### b. Plans composite centrés presque-orthogonaux

Pour un modèle d'ordre deux, il est impossible d'obtenir un plan d'expérience usuel orthogonal à cause des termes non diagonaux. L'objectif des plans composites centrés presque-orthogonaux est de se rapprocher le plus possible d'une situation d'orthogonalité. Un plan d'expérience composite centré est presque orthogonal si et seulement si [28], [29]:

$$\alpha = \left( \frac{n_f(\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4}$$

On remarque que la presque-orthogonalité est atteinte pour une valeur du paramètre dépendant du nombre total d'expériences  $N$ .

#### c. Plans composites centrés équiradieux

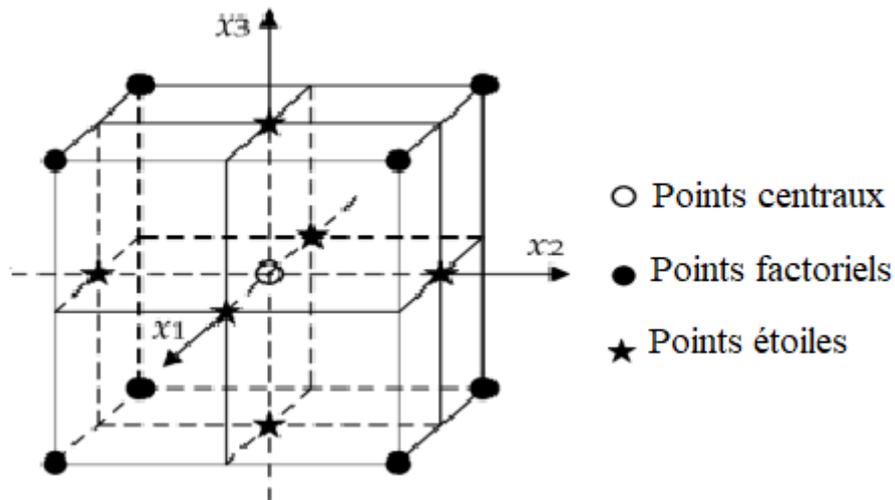
L'objectif de ce type de plan est d'avoir toutes les unités expérimentales (réplications centrales exclues) situées à la même distance du centre du domaine. Cela est possible si et seulement si [29]:

$$\alpha = \sqrt{k}$$

L'utilisation d'un tel plan d'expériences peut être utile pour positionner tous les points expérimentaux aux bornes du domaine expérimental.

**d. Plan composites centrés à faces centrées**

Pour ce type de plan, on considère que la valeur du paramètre  $\alpha=1$ . Un plan composite est à face centrées si on considère la partie factorielle comme étant les sommets ou un sous-ensemble des sommets du cube unité  $[-1, 1]^k$ , donc choisir  $\alpha=1$  équivaut à prendre les points axiaux au centre des faces de ce cube. Le principal intérêt de ce type de plan réside dans le fait que tous les facteurs considérés ont uniquement trois niveaux distincts (-1, 0 et 1 sous forme codée)[27].



**Figure I.6.** Plan composite centré à faces centrées 3 facteurs ( $3^k$ )

# **Chapitre II**

## **Partie expérimentale**

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie « Matériel et méthodes » présente le polluant modèle, les dispositifs expérimentaux utilisés, technique analytique utilisée et les méthodologies. La deuxième partie est les résultats et la discussion.

L'objectif principal de notre étude est l'application du traitement plasmagène à l'échelle pilot et/ou industriel. En effet, nous avons étudié l'efficacité de décoloration des solutions de colorants par les procédés plasmagènes GAD et PAW en utilisant deux prototypes de deuxième et troisième génération. En effet, nous avons étudié l'effet de différents facteurs tels que la concentration, le volume des solutions et temps de contact plasma-solution sur le processus de la décoloration.

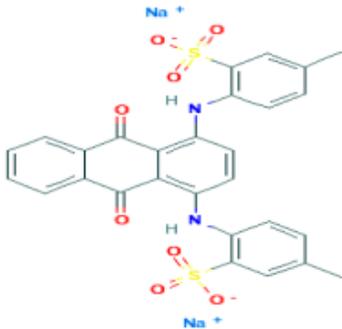
Les résultats obtenus ont été réalisés selon un plan d'expérience par un logiciel **JMP PRO14** afin de définir la validation du domaine d'application du traitement plasmagène à l'échelle pilot et/ou industriel.

## II.1 Matériel et Méthodes

### II.1.1 Polluant d'étude

L'acide vert 25 (**GREEN ACID 25 : AG25**) fait l'objet de nos préoccupations dans cette étude. Ce type de colorant est très utilisé dans le monde industriel, est l'un des colorants anthraquinoniques, utilisé pour industrie textile, cosmétique et pharmaceutique. Il est retrouvé dans les effluents causant des problèmes environnementaux évidents [30]. C'est une poudre vert foncé, facilement soluble dans l'eau insipide. Il fournit par Accros Organiques sous forme solide. Le tableau II.1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de l'AG25.

**Tableau II.1.** Caractéristiques physico-chimiques de l'AG25.

Propriété chimique		Structure moléculaire [31]
Formule chimique	$C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$	
Masse molaire	622.58 g/mol	
Longueur d'onde maximale	643 nm	
Solubilité dans l'eau	28 g/l	

### **II.1.2 Dispositif expérimentale**

Nous avons utilisé pour le traitement des solutions de l'AG25 deux dispositifs plasmagènes Glidarc de deuxième génération réacteur fermé GAD II et de la troisième génération GAD III.

#### **II.1.2.1 Réacteur Glidarc Semi Batch (GAD II)**

Réacteur GAD II est une enceinte fermée à double paroi (cellule en verre), muni de deux électrodes semi-elliptiques séparées avec une distance  $d$  et une buse de diamètre  $\emptyset$  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,  $\emptyset = 1\text{mm}$
- La distance inter-électrode,  $e = 3\text{ mm}$
- La nature du gaz plasma, air humide
- 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. 7. Photographie du réacteur GAD II

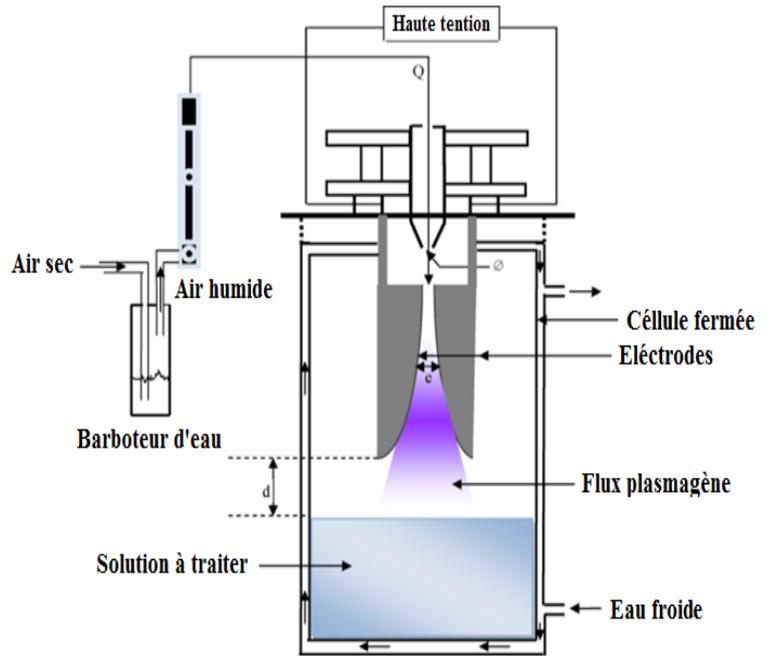


Figure II. 8. Schéma du réacteur GAD II

### II.1.2.2 Réacteur Glidarc à Film liquide tombant (GAD III)

Ce prototype est une génération de Glidarc appelée « Glidarc III » a été développée par Ghezzar et al [11] pour traiter les liquides à l'état film et en régime d'écoulement continu et avec recyclage : la cellule en verre a été remplacée par une plaque en acier inoxydable (Figure II.4) sur laquelle sont usinés des canaux rectilignes. Les dimensions de la plaque sont ( $L = 300 \text{ mm}$ ,  $\ell = 150 \text{ mm}$ ,  $P = 1 \text{ mm}$ ).

Cette plaque constitue la partie fonctionnelle du dispositif, elle a la particularité d'être inclinée selon des angles différents allant de  $0$  à  $90^\circ$ . Elle est le siège de la réaction d'absorption entre le plasma (gaz ionisé) et le film liquide tombant canalisé le long des canaux. Le liquide à traiter est puisé à partir d'un réservoir grâce à une pompe péristaltique.

Ce prototype de Glidarc a été en variant des paramètres extensifs par apport à la configuration primitive, soient :

- Diamètre de la buse,  $\varnothing = 1 \text{ mm}$
- Distance inter électrodes,  $e = 3 \text{ mm}$
- Distance électrode-film,  $d = 5.5 \text{ cm}$
- Débit de l'air humide,  $Q = 700 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$
- Vitesse de circulation de la pompe  $\omega = 30 \text{ rpm} = 45 \text{ mL} \cdot \text{mn}^{-1}$

- Angle d'inclinaison de la plaque,  $\alpha = 45^\circ$
- Largeur du canal,  $\Delta = 3 \text{ mm}$



Figure II. 9. Photographie du réacteur GAD III

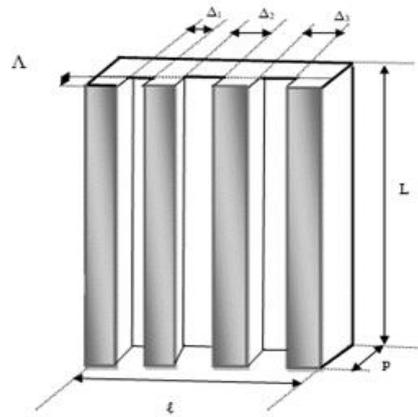


Figure II. 10. Les canaux de la plaque

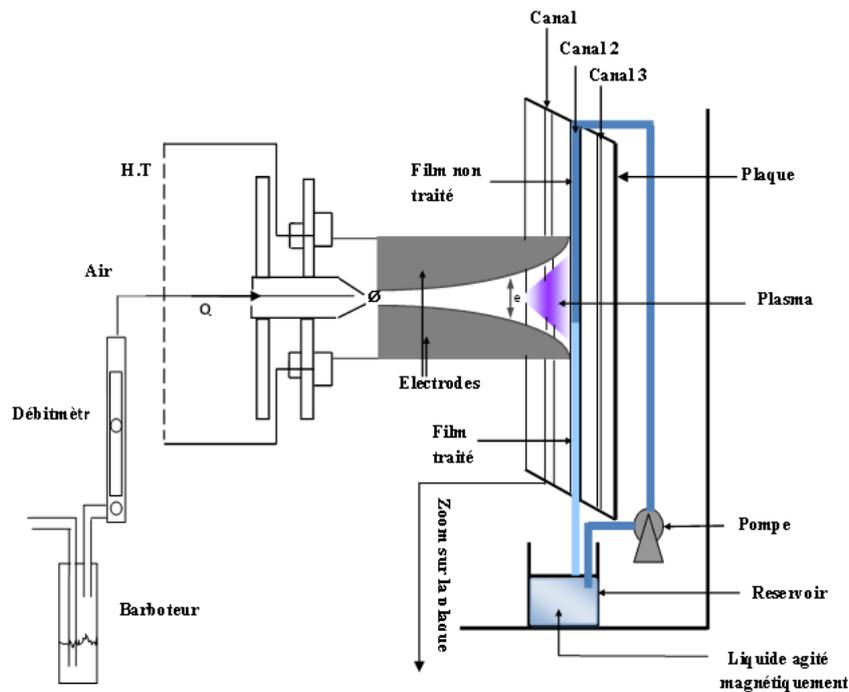


Figure II. 11. Schéma du réacteur GAD III

### II.1.3 Technique analytique : Spectrophotomètre 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, c'est-à-dire d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution.

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  traverse une solution d'un chromophore, une partie de celle-ci est absorbée par les solutés. L'intensité de la lumière  $I$  transmise est inférieure à  $I_0$ . Plus

une espèce est concentrées plus elle absorbe de la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

On définit l'absorbance de la solution comme : [32]

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

Avec :

$A(\lambda)$  : Absorbance.

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

$C$  : Concentration de l'échantillon.

$l$  : L'épaisseur de la cuve [cm].

$I_0$  : rayonnement incident.

$I$  : rayonnement émergent.

OPTIZEN 2120UV (Figure II.6) 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.

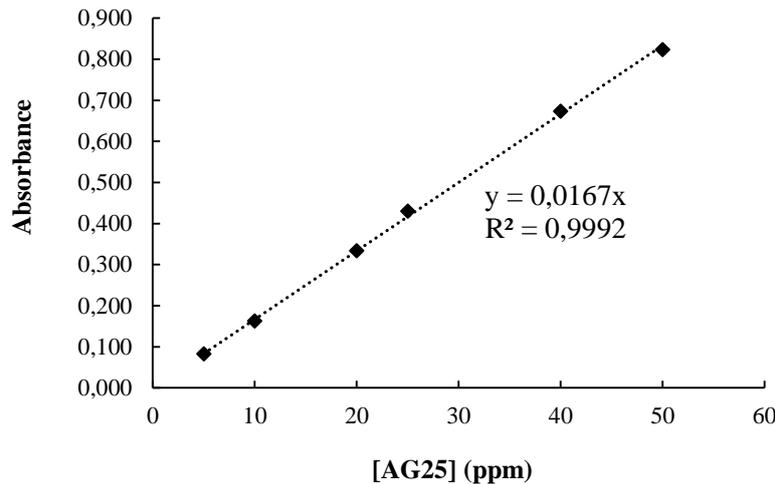


**Figure II. 12.** Photographie du spectrophotomètre UV-Visible (OPTIZEN 2120 UV)

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

### **II.1.3.1 Courbe d'étalonnage**

Les concentrations du colorant d'AG25 sont déterminées à partir d'une droite d'étalonnage préalablement établie avec des solutions de concentrations connues en AG25.



**Figure II.13.** Courbe d'étalonnage de l'AG25

Nous avons obtenu un coefficient de régression  $R^2=0.9998$  c'est-à-dire 99,98% de la variabilité d'absorbance est expliquée [AG25] et ce qui représente un très bon ajustement linéaire. L'erreur standard maximale  $E_{max}= 3,42\%$  ne dépasse pas les 5% où les valeurs réelles sont très proches aux valeurs prédites. Les résultats montrent aussi une valeur de P inférieur à 0,05 et par cela la validité du modèle est confirmée.

### II.1.3.2 Taux de Décoloration

Le taux de décoloration ( $R_{d\acute{e}c}\%$ ) des polluants AG25 est estimé selon la formule suivante :

$$R_{d\acute{e}c}(\%) = \left[ 1 - \left( \frac{A}{A_i} \right) \right] \times 100 = \left[ 1 - \left( \frac{C}{C_i} \right) \right] \times 100 \quad (\text{II .2})$$

Où :

$A_i$  : Absorbance initial du AG25.

$A$  : Absorbance du AG25 à instant t de traitement.

$C_i$  : concentration initiale

$C$  : concentration de l'AG25 après le traitement.

Les résultats ont été exprimés par des figures représentant la concentration normalisée en fonction du temps de traitement  $(C/C_i) = f(\text{temps})$ .

### II.1.4 Méthodologie

Les expériences ont été réalisées avec un volume de solution d'AG25 de 100 ml pour différentes concentrations bien déterminées (10, 30 et 50 ppm).

### **II.1.4.1 Décharge par GLIDARC**

Dans cette partie de traitement plasmagène, les solutions de colorant ont été traitées de deux manières distinctes :

- i. Un traitement qui consiste à exposer directement la solution d'AG25 préparée à un temps de décharge  $t^*$  bien défini.
- ii. Un deuxième traitement dit PAW (plasma activated water), il s'agit d'une eau activée par plasma-Glidarc, une eau ultra pure (UP) traitée seule pendant un temps de décharge  $t^*$  est mise en contact avec la solution contenant le polluant afin d'obtenir une concentration en AG25 de 10, 30 et 50 ppm.

Après l'arrêt de décharge, chaque solution est directement analysée par spectrophotométrie.

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  $t_{\text{TPDR}}$  allant de 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 24 heures.

Le traitement direct par décharge Glidarc a duré :

- Fixe de 30 secondes par GAD II ;
- $t^*$  bien déterminé par GAD III : Le traitement plasmagène du film aqueux se fait en 2 et 8 cycles accompli dans un temps théorique calculé selon l'équation (II.3).

$$t^*(mn) = \left( \frac{V(mL)}{\omega (mL \cdot mn^{-1})} \right) \quad (\text{II .3})$$

Pour un volume de 100 mL d'AG25 et une vitesse de refoulement 30 rpm, la durée théorique d'un cycle de traitement est égale à 2.22 minutes.

### **II.1.4.2 Plan d'expérience-plan composite centré**

Dans ce travail, nous avons choisi un plan composite centré qui est largement appliqué dans notre domaine qui est la chimie afin d'identifier et évaluer l'influence de facteurs sur les procédures de traitement correspondantes.

#### **II.1.4.2.1 *Domaine de variation des paramètres pour le plan composite centré***

Plus précisément, les facteurs ont été pris en compte : deux facteurs pour GAD II (la concentration de colorant  $C$  et le volume étudié  $V$ ) et trois facteurs pour GAD III (la

concentration C, le volume V et nombre de cycles nbr.cycle). Chaque facteur peut être réglé sur 3 niveaux : bas (-1), centre (0) et haut (+1).

Les tableaux II.2 et II.3 représentent le domaine des paramètres étudiés relatif au GAD II et GAD III respectivement.

**Tableau II. 2.** Domaine des paramètres pour le dispositif GAD II

Facteurs	Symbole	Domaine et niveau		
		-1	0	+1
Concentration	C	10	30	50
Volume	V	100	300	500

**Tableau II. 3.** Domaine des paramètres pour le dispositif GAD III

Facteurs	Symbole	Domaine et niveau		
		-1	0	+1
Concentration (ppm)	C	10	30	50
Volume (mL)	V	100	300	500
Nombre de cycle	nbr.cycle	2	5	8

#### **II.1.4.2 Réponse étudiée**

La réponse Y choisie à modéliser dans cette étude est le pourcentage de la décoloration Rdéc (%) défini par l'équation II.2

## **II.2 Résultats et discussions**

### **II.2.1 Traitement plasmagène par Glidarc**

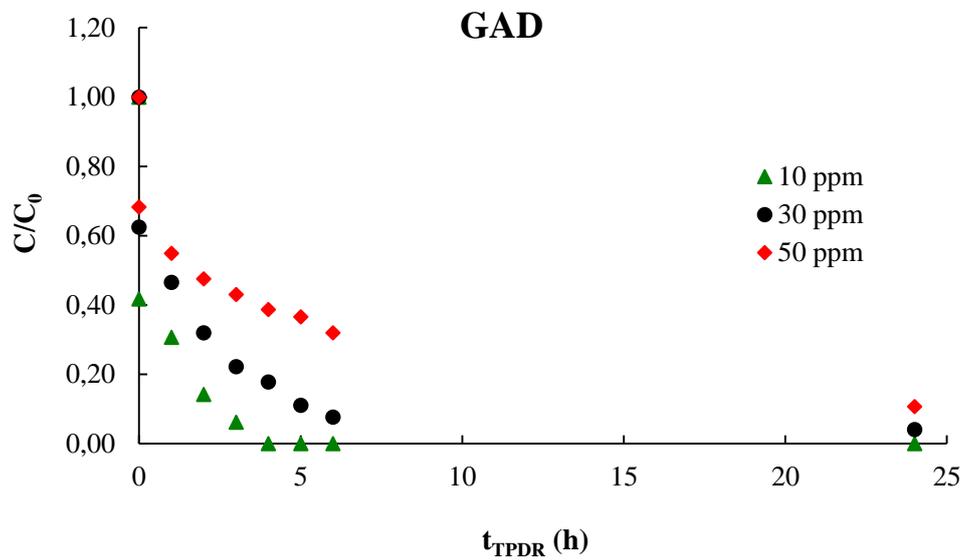
Nous avons suivi l'évolution du traitement plasmagène de l'AG25 en fonction de la concentration du colorant pendant les heures de post-décharge.

#### **II.2.1.1 Réacteur Glidarc Semi Batch (GAD II)**

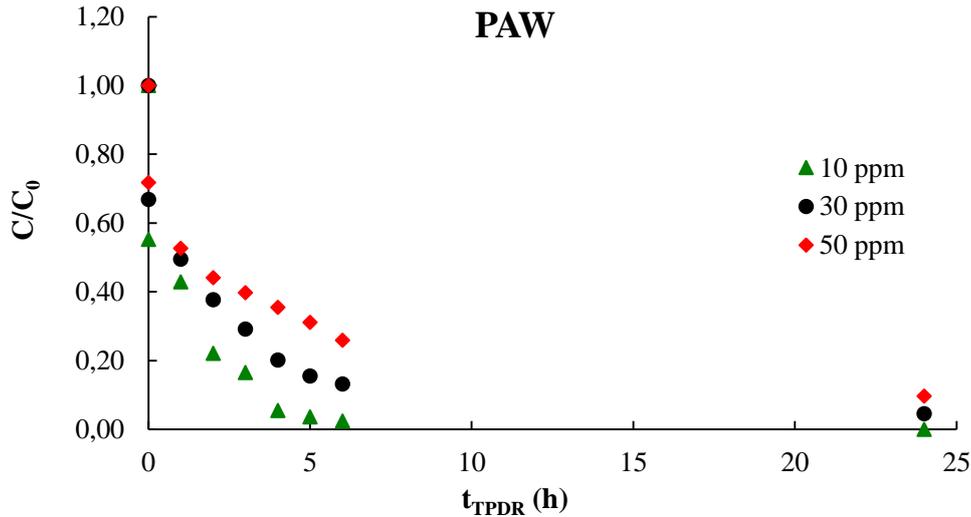
Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau II.4 et montrés par les figures II.8 et II.9.

**Tableau II.4.** Évolution de la décoloration de l'AG25 par GAD II en post-décharge

	$t_{TPDR}$	0*	1h	2h	3h	4h	5h	6h	24h
	[AG25] (ppm)								
<b>GAD</b>	10	58,3	69,3	85,9	93,9	100	100	100	100
	30	37,5	53,5	68,1	77,8	82,2	89,0	92,4	96,0
	50	31,7	45,1	52,5	57,0	61,4	63,4	68,0	89,3
<b>PAW</b>	10	44,8	57,1	77,9	83,4	94,5	96,3	97,5	100
	30	33,1	50,5	62,3	70,9	79,8	82,6	84,4	95,4
	50	28,2	47,4	55,9	60,3	64,5	68,9	74,1	90,3



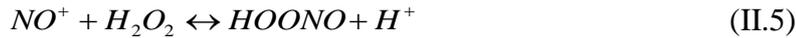
**Figure II.14.** Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par GAD II (GAD,  $t^* = 30$  sec,  $V = 100$  mL)



**Figure II. 15.** Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD II (PAW,  $t^*=30$  sec,  $V=100$  mL)

Au vu des résultats trouvés concernant la décoloration de l'AG25, nous remarquons que :

- ☞ Une décoloration très importante a été obtenue juste après l'arrêt de décharge. Les taux de décoloration pour les concentrations 10, 30 et 50 ppm d'AG25 sont respectivement 58,3 ; 37,5 et 31,7% obtenu par GAD et sont 44,8 ; 33,1 et 28,2% obtenu par PAW.
- ☞ Le taux de décoloration est diminué en fonction de l'augmentation de la concentration du colorant.
- ☞ Le traitement plasmagène se continue malgré que la décharge soit éteinte par 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 responsable de réaction post-décharge temporelles (TPDR) qui se développent dans la phase liquide. Le peroxy-nitrite ( $\text{ONOO}^-$ ) 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 ( $E^\circ(\text{ONO}_2\text{H}/\text{NO}_2) = 2,02$  V/SHE). Le peroxy-nitrite pourrait se former selon les réactions suivantes [33], [34].



☞ Finalement, 6 heures de post-décharge ont permis d'atteindre une décoloration presque totale de l'AG25 pour les concentrations en polluant 10 et 30 ppm et quel que soit le phénomène appliqué GAD ou PAW.

➤ GAD/AG25 :

- $R_{\text{déc}} (10 \text{ ppm}) = 100\%$  seulement en 4 heures de  $t_{\text{TPDR}}$ .
- $R_{\text{déc}} (30 \text{ ppm}) = 92,4\%$  après 6 heures de  $t_{\text{TPDR}}$ .

➤ PAW/AG25 :

- $R_{\text{déc}} (10 \text{ ppm}) = 94,5\%$  après 4 heures de  $t_{\text{TPDR}}$ .
- $R_{\text{déc}} (30 \text{ ppm}) = 84,4\%$  après 6 heures de  $t_{\text{TPDR}}$ .

☞ La décoloration de 50 ppm d'AG25 trouvée est aussi très importante que les autres concentrations ; après 6 heures de post réaction on a obtenu 68,0% par GAD et 74,1% par PAW. Ce taux est presque total après 24 heures de  $t_{\text{TPDR}}$  (GAD : 89,3%, PAW : 90,3%).

☞ L'abattement de décoloration de l'AG25 est presque identique par les deux procédés plasmagènes GAD et PAW après un certain temps de post-décharge. Ce qui confirme les résultats des précédents travaux effectués dans notre laboratoire STEVA [11], [19], [35], [36]

### II.2.1.2 Réacteur Glidarc à film liquide tombant (GAD III)

Les résultats trouvés sont résumés dans le tableau II.5 et présentés graphiquement par les figures II.10 et II.11.

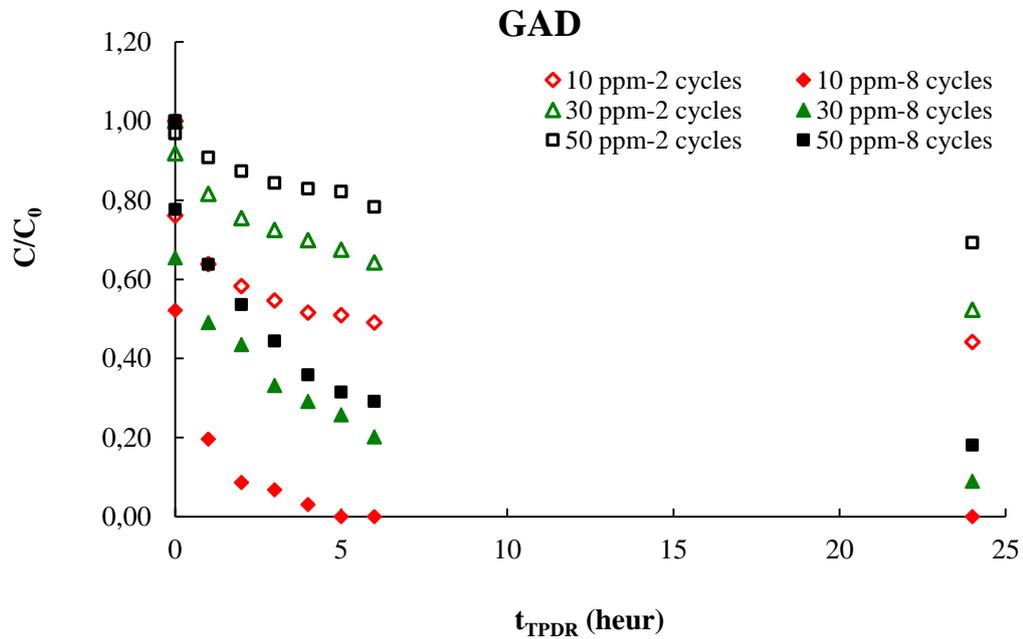
**Tableau II.5.** Évolution de la décoloration de l'AG25 par GAD III en post-décharge.

		t <sub>TPDR</sub>	0*	1h	2h	3h	4h	5h	6h	24h
		[AG25] (ppm)								
2 cycles	GAD	10	23,9	36,2	41,7	45,4	48,5	49,1	52,1	72,4
		30	8,2	18,4	24,6	27,5	30,1	32,5	35,7	47,7
		50	3,2	9,2	12,6	15,7	17,1	17,9	21,7	30,7
	PAW	10	17,8	28,2	32,5	36,2	41,7	44,8	49,1	68,7
		30	4,6	8,2	18,4	22,2	25,3	31,7	34,5	42,9
		50	1,0	3,5	5,3	8,3	11,2	12,9	16,0	22,0
8 cycles	GAD	10	47,9	80,4	91,4	93,3	96,9	100	100	100
		30	34,5	50,9	56,5	66,9	70,9	74,3	79,8	91,0
		50	22,4	36,2	46,4	55,7	64,2	68,5	70,8	81,9
	PAW	10	26,4	67,5	76,7	93,9	96,9	100	100	100
		30	13,2	37,9	48,3	58,1	63,7	70,1	76,0	87,8
		50	6,7	23,1	36,1	42,3	53,2	61,8	65,9	75,9

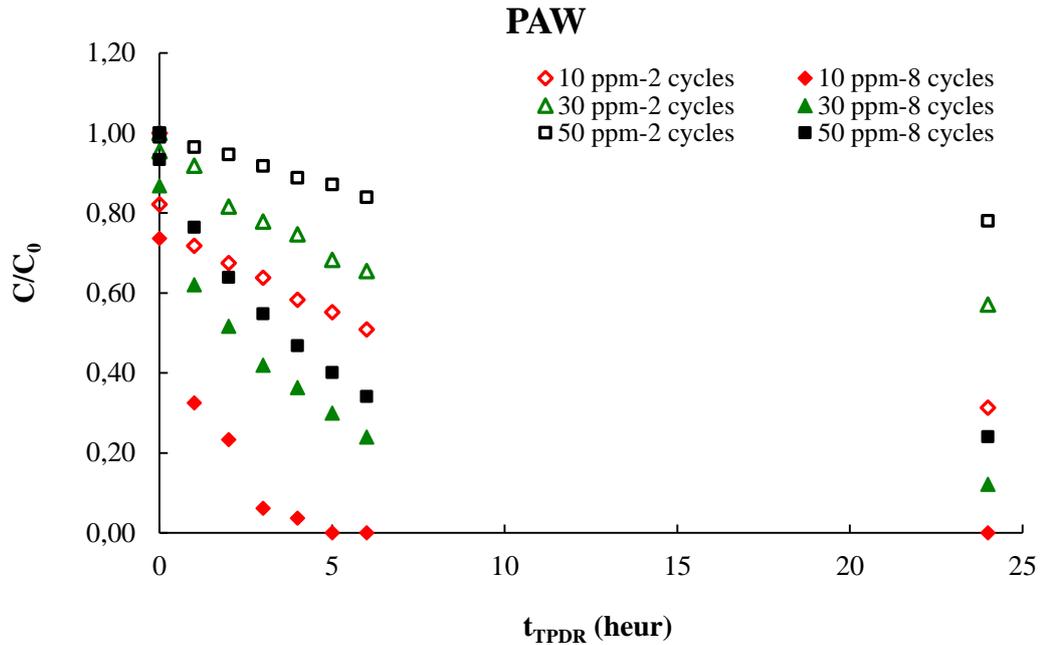
Sans mentionner les observations enregistrées, dans lesquelles certains des résultats étaient similaires en termes de décoloration en utilisant le dispositif GAD II ou GAD III (Phénomène de post-décharge, effet de concentration de l'AG25 sur le taux de décoloration, résultats presque identiques ont été trouvés par GAD et PAW...), il est important pour nous de signaler les résultats différents qui distinguaient le GAD III par apport le premier réacteur.

- Après l'arrêt de décharge (0\* heure de t<sub>TPDR</sub>), il a été constaté que la progression de la décoloration du colorant est inversement proportionnelle à la concentration initiale d'AG25 et parallèle au nombre de cycles. On note aussi une différence dans les taux de décoloration a été trouvée par les deux phénomènes GAD et PAW.
  - GAD/AG25 :
    - R<sub>déc</sub> (10 ppm : 2 ; 8 cycles) : 23,9 ; 47,9%
    - R<sub>déc</sub> (50 ppm : 2 ; 8 cycles) : 3,2% ; 22,4%
  - PAW/AG25 :
    - R<sub>déc</sub> (10 ppm : 2 ; 8 cycles) : 17,8 ; 26,4%
    - R<sub>déc</sub> (50 ppm : 2 ; 8 cycles) : 1,0 ; 6.7%

- L'évolution de décoloration est augmentée avec le temps de post-décharge jusqu'à atteint le maximum après un certain temps de  $t_{TPDR}$ .
  - GAD/AG25 :
    - **10 ppm -8 cycles** : Décoloration totale après  $t_{TPDR} = 5$  h.
    - **30 ; 50 ppm -8 cycles** : 91,0 ; 81,9 % après  $t_{TPDR} = 24$  h.
  - PAW/AG25 :
    - **10 ppm -8 cycles** : Décoloration totale après  $t_{TPDR} = 5$  h.
    - **30 ; 50 ppm -8 cycles** : 87,8 ; 75,9 % après  $t_{TPDR} = 24$  h.
- Finalement après 24 heures de post-réaction les taux de décoloration trouvé par PAW sont intéressante que celle-ci trouvés par GAD direct.



**Figure II.16.** Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD III (GAD, V=100 mL,  $\omega= 30$  rpm, Q=700 L.h<sup>-1</sup>,  $\alpha=45^\circ$ ,  $\Delta=3$  mm, d=5,5 cm)



**Figure II.17.** Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD III (PAW,  $V=100$  mL,  $\omega=30$  rpm,  $Q=700$  L.h<sup>-1</sup>,  $\alpha=45^\circ$ ,  $\Delta=3$ mm,  $d=5,5$  cm)

Par comparaison avec le réacteur Glidarc II, le traitement de l'AG25 par GAD II a donné des meilleurs résultats avec une sensibilisation de 30 seconde de décharge par contre le cas de GAD III et dans 2 cycles de traitement (c'est-à-dire un temps de décharge presque égale 5 minutes) nous avons obtenu une décoloration moins importante par rapport le cas du GAD II. En effet, elle atteint le maximum au bout de 8 cycles (20 minutes) de traitement et après 24 heures de post-décharge comme la montre le tableau II.6 qui récapitule les résultats trouvés par les deux réacteurs. Les résultats trouvés sont en accord avec d'autres travaux Slamani et al [8], Ghezzar et al [11].

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que plus l'interface de contact plasma-solution est large (plasma-film pour GAD III), plus il est facile à se concentrer sur la solution de colorant où on aura une décoloration forte et rapide. Ceci conduit à une intensification de transfert de matière entre le gaz ionisé (plasma) et la solution à traiter.

**Tableau II.6.** Évolution de la décoloration de l'AG25 par GAD II et GAD III après 24h de post-décharge

	Dispositif Procédé	GAD II (0,5 mn)		GAD III (8 cycles $\equiv$ 20mn )	
		GAD	PAW	GAD	PAW
[AG25] (ppm)	10	100	100	100	100
	30	96,0	95,4	91,0	87,8
	50	89,3	90,3	81,9	75,9

### II.2.2 Effet de volume sur le traitement de l'AG25 par PAW

L'objectif de cette partie d'étude est d'appliquer le traitement plasmagène à l'échelle semi-pilot et/ou pilot en utilisant le procédé PAW. Nous avons suivi le même protocole expérimental que le précédent, mais cette fois-ci le volume de 100 mL d'eau UP activé est mise en contact avec la solution contenant l'AG25 pour obtenir un volume d'échantillon soit 250, 500 ou bien 1000 mL. Les concentrations d'AG25 étudiées sont toujours 10, 30 et 50 ppm.

#### II.2.2.1 Réacteur Glidarc Semi Batch (GAD II)

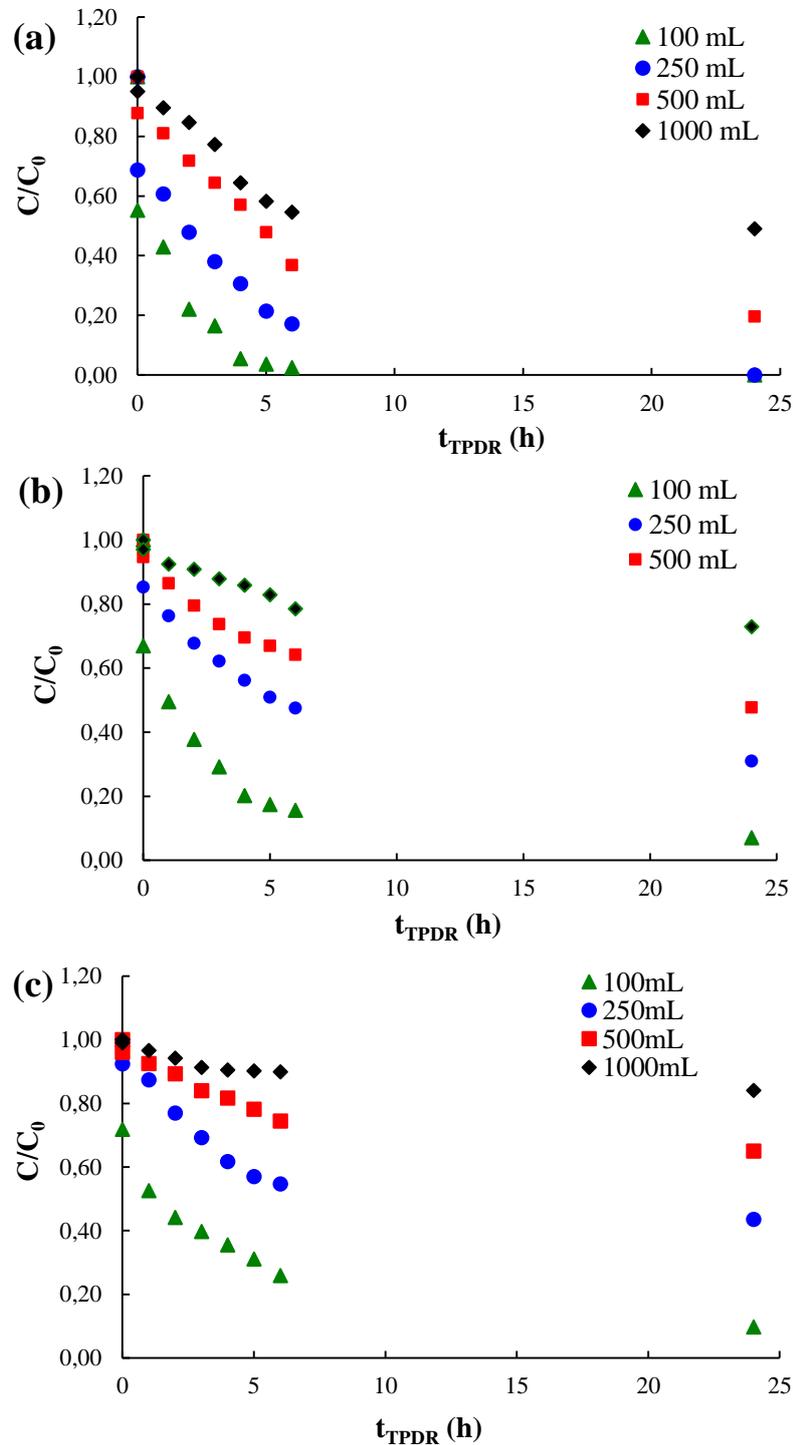
##### II.2.2.1.1 Évolution de la décoloration durant la post-décharge

Les résultats trouvés sont illustrés dans le tableau A.1 (Annexe) et présentés graphiquement par la figure ci-après.

Vus les résultats trouvés on constate :

- Une diminution de décoloration en fonction de l'augmentation de volume de la solution contenant l'AG25 ajouté à 100 mL d'UP activé par plasma et quel que soit la concentration d'AG25.
  - Après 30 secondes de décharge directe on trouve les taux  $R_{\text{déc}}$  pour [AG25] = 10ppm suivants : 31,3 ; 12,3 et 4,9% respectivement pour les volume testés 250 ; 500 et 1000 mL équivaux à un facteur de dilution sont respectivement 2,5 ; 5 et 10. Mêmes effets ont été remarqués pour les concentrations 30 et 50 ppm.
- La décoloration augmente durant le temps de post-décharge quel que soit la concentration du polluant ou bien le volume étudié. Après 24 heures de post-décharge on obtient les  $R_{\text{déc}}$  suivant :
  - 10 ppm : 100 ; 80,4 et 50,9% respectivement pour 250 ; 500 et 1000 mL.
  - 30 ppm : 69,1 ; 52,3 et 27,1% respectivement pour 250 ; 500 et 1000 mL.
  - 50 ppm : 56,5 ; 35,0 et 15,9% respectivement pour 250 ; 500 et 1000 mL.

Ces résultats indiquent la possibilité d'appliquer ce procédé plasmagène à l'échelle pilot et/ou industrielle dans la limite de plusieurs facteurs (la concentration de polluant et le volume testé).



**Figure II.18.** Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD II (PAW,  $t^* = 30$  sec, (a) 10 ppm, (b) 30 ppm, (c) 50 ppm)

**II.2.2.1.1 Analyse des résultats du plan composite centré**

Nos résultats ont été confirmés par l'application de planification des expériences en utilisant le plan composite centré.

Le plan composite centré pour deux facteurs, composé de 10 essais et des réponses réels et expérimentales (prédites) de la décoloration d'AG25 après 6h de post-décharge sont illustrés dans les tableaux II.7.

**Tableau II.7.** Résultats du GAD II par l'application du plan composite centré

N° d'essai	Facteur		Réponse		Résidus	Erreur
	C (ppm)	V (mL)	Y <sub>réel</sub>	Y <sub>prédite</sub>		
1	10	100	97,5	99,96	-2,46	2,52
2	10	500	63,2	63,31	-0,11	0,17
3	50	100	74,1	75,87	-1,77	2,39
4	50	500	25,5	24,92	0,58	2,27
5	10	300	76,7	74,14	2,56	3,34
6	50	300	44,1	42,91	1,19	2,70
7	30	100	84,4	80,17	4,23	5,01
8	30	500	35,9	36,37	-0,47	1,31
9	30	300	48,9	50,78	-1,88	3,84
10	30	300	48,9	50,78	-1,88	3,84

Les résultats de l'analyse effectuée montrent que les valeurs prédites ainsi que les valeurs réelles sont proches, car l'erreur maximale ne dépasse pas les 5%. Le coefficient de détermination (régression)  $R^2$  de ce modèle est égal à 0.99 ( $R^2=0,99$ ). Le  $R^2$  est un paramètre qui nous indique la validité du modèle étudié [37].

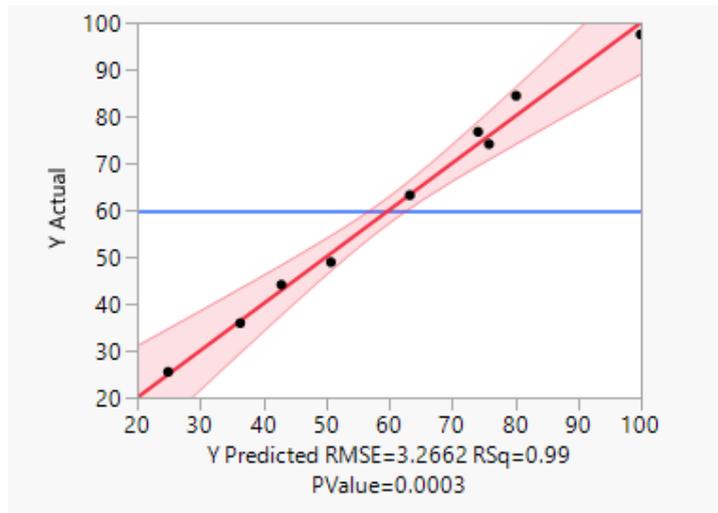


Figure II.19. Plan de prédiction réel pour GAD II

Le graphe de la figure II.13 confirme que la courbe des valeurs observées en fonctions des valeurs prévues, à parfaitement l'allure d'une droite avec un p-value inférieur à 0.05, on constate l'accord étroit qui existe entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques prévus par ce modèle.

➤ **Effet des facteurs**

La figure II.14 représente résumé des effets du chaque facteur.

Parameter Estimates				
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob>  t
Intercept	50.778571	1.951912	26.01	<.0001*
C(10,50)	-15.61667	1.33341	-11.71	0.0003*
V(100,500)	-21.9	1.33341	-16.42	<.0001*
C*V	-3.575	1.633087	-2.19	0.0938
C*C	7.7428571	2.138212	3.62	0.0223*
V*V	7.4928571	2.138212	3.50	0.0248*

Figure II.20. Résumé des effets (GAD II)

☞ **Effet linéaire**

Les résultats trouvés montrent que les deux facteurs la concentration C et le volume V possèdent une influence hautement significative (p-value < 0,01).

☞ **Effet des interactions**

Les résultats obtenus montrent que l'interaction entre la concentration C et le volume V (C\*V) a un effet non significatif comme si p-value égale à 0,09379 (p-value > 0,01).

☞ **Effet quadratique**

La figure II.14 monte que l'effet quadratique pour les deux facteurs sont significatif puisque son p-value sont inférieur à 0,05 (P-value(V\*V) = 0,02480; P-value(C\*C) = 0,02233).

➤ **Modèle mathématique :**

Les résultats obtenus sont résumés sous forme d'une équation polynomiale du second degré comme suit :

$$Y = 50.77 - 15.61C - 2.19V + 7.74 C^2 + 7.49 V^2$$

### **II.2.2.2 Réacteur Glidarc à Film liquide tombant (GAD III)**

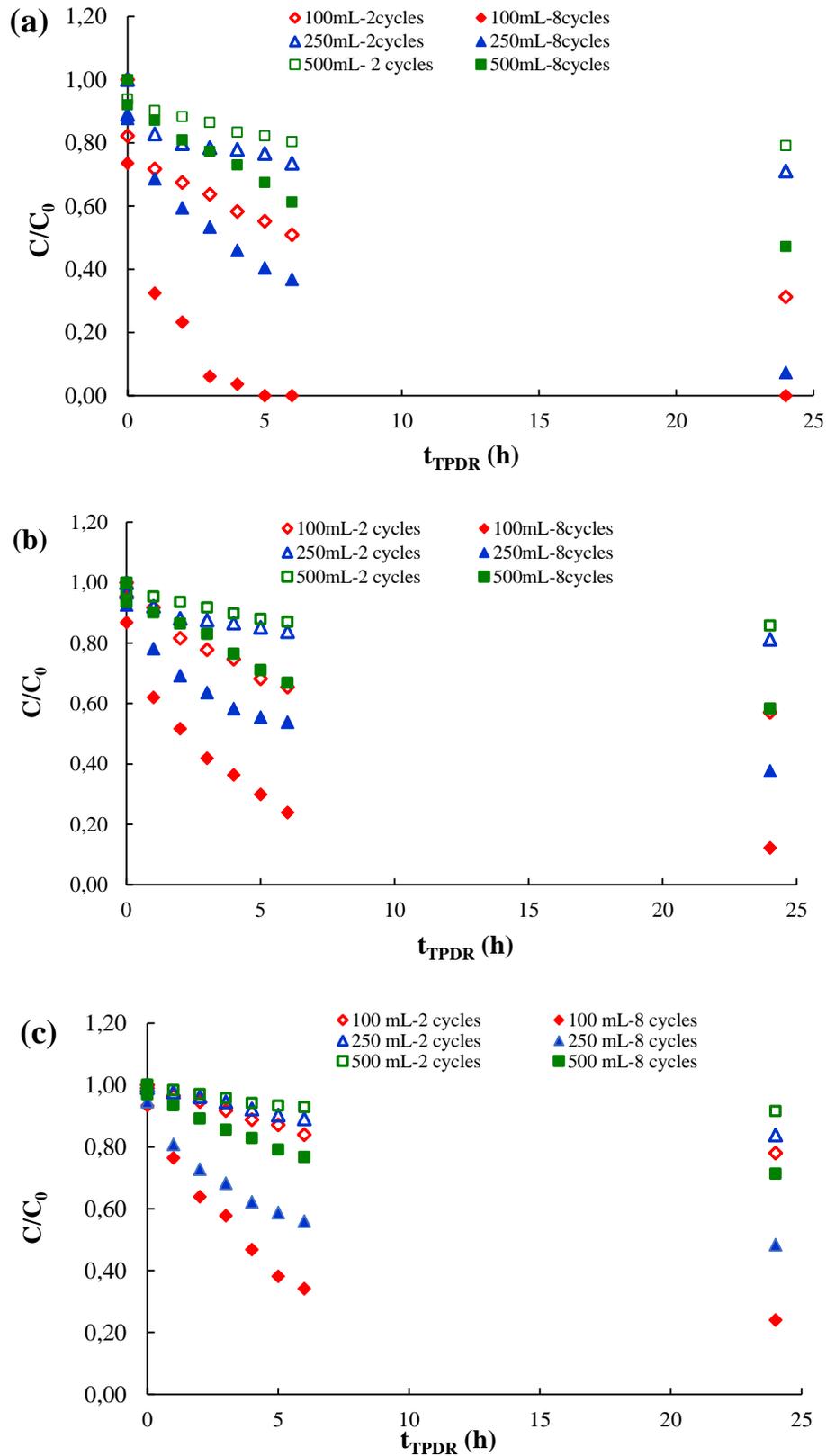
#### **II.2.2.2.1 Évolution de la décoloration durant la post-décharge**

Dans cette partie d'étude, nous avons pratiqué les mêmes expérimentations concernant l'effet de volume avec le réacteur GAD III. Nous avons suivi le même protocole expérimental que pour le traitement par GAD II. Le volume de 100 mL d'eau UP activé est mise en contact avec la solution contenant l'AG25 pour obtenir un volume d'échantillon ne dépasse pas 500 mL afin d'obtenir des concentrations d'AG25 de 10, 30 et 50 ppm.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau A.2 (Annexe) et présentés graphiquement par la figure ci-dessous

Ces résultats montrent les mêmes remarques enregistrées dans le dispositif GAD II telle que :

- Décoloration faible a été trouvé à cause de l'augmentation de volume de la solution contenant l'AG25 ajouté à 100 mL d'UP activé par plasma. Cette observation est notée même pour les faibles concentrations d'AG25 dans un nombre de cycles important. Après l'arrêt de décharge plasmagène, on a trouvé :
  - $R_{\text{déc}}$  (10 ppm, 8 cycles) : 12,3 ; 8,0% respectivement pour les volumes testés 250 et 500 mL.
  - Mêmes effets ont été remarqués pour les concentrations 30 et 50 ppm, les taux sont respectivement pour 250 et 500 mL 7,4 ; 6,4% et 5,3 ; 3,0%.
- La décoloration augmente pendant le temps de post-décharge malgré l'effet négatif du volume ajouté à UP-PAW. La décoloration atteint le maximum après un temps de post-décharge. Après 24 heures de  $t_{\text{TPDR}}$ , on obtient respectivement pour 250 et 500 mL les  $R_{\text{déc}}$  suivant :
  - (10 ppm, 8 cycles) : 92,6 et 52,8%
  - (30 ppm, 8 cycles) : 62,3 et 41,7%
  - (50 ppm, 8 cycles) : 51,6 et 28,7%



**Figure II.21.** Évolution de la concentration de l'AG25 durant le post-décharge par le réacteur GAD III (PAW,  $\omega=30$  rpm,  $Q=700$  L.h<sup>-1</sup>,  $\alpha=45^\circ$ ,  $\Delta=3$  mm,  $d=5,5$  cm, (a)10 ppm, (b)30 ppm, (c)50 ppm)

Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés avec le dispositif GAD II. Le GAD III a été étudié afin (i) d'étendre le champ d'application de la décharge glissante et améliorer le traitement des films liquides (ii) élargi l'usage d'application vise essentiellement à amener le dispositif en question à l'échelle pilot et/ou industrielle.

**II.2.2.2 Analyse des résultats du plan composite centré**

Le plan composite centré pour trois facteurs, composé de 16 essais et des réponses réels et expérimentales de la décoloration d'AG25 après 6 h de post-décharge sont illustrés dans les tableaux II.8

**Tableau II.8.** Résultats du GAD III par l'application du plan composite centré

N° d'essai	Facteur			Réponse		Résidus	Erreur
	C (ppm)	V (mL)	nbr.cycle	Y <sub>réel</sub>	Y <sub>prédite</sub>		
1	10	100	2	49,1	49,27	-0,17	0,35
2	10	100	8	100	100,86	-0,86	0,86
3	10	500	2	19,6	19,58	0,02	0,10
4	10	500	8	38,7	38,42	0,28	0,72
5	50	100	2	16	16,70	-0,7	4,38
6	50	100	8	65,9	66,34	-0,44	0,67
7	50	500	2	7,1	6,66	0,44	6,20
8	50	500	8	23,3	23,55	-0,25	1,07
9	10	300	5	62	61,28	0,72	1,16
10	50	300	5	38,5	37,56	0,94	2,44
11	30	100	5	72	69,84	2,16	3,00
12	30	500	5	33,1	33,60	-0,5	1,51
13	30	300	2	8	7,60	0,4	5,00
14	30	300	8	43,1	41,84	1,26	2,92
15	30	300	5	41,2	42,85	-1,65	4,00
16	30	300	5	41,2	42,85	-1,65	4,00

Les résultats de l'analyse réalisée présentent un coefficient de régression  $R^2$  modèle égal à 1 ( $R^2= 1$ ) qui nous indique la validité du modèle étudié et montrent que les valeurs prédites

ainsi que les valeurs réelles sont proches malgré l'erreur maximale dépasse les 5% avec un écart de 1,2% (6,2%).

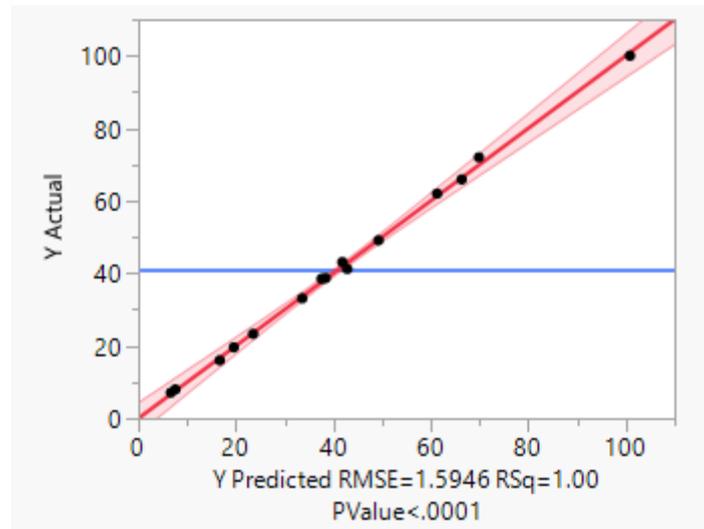


Figure II.22. Plan de prédiction réel pour GAD III

Le plan du figure II.16 confirme que la courbe des valeurs réels en fonctions des valeurs prédites, à parfaitement l'allure d'une droite avec un p-value inférieur à 0.0001, on conclut l'accord étroit qui existe entre les résultats expérimentaux et les résultats théorique prévues par ce modèle.

➤ **Effet des facteurs**

La figure II.17 représente résumé des effets pour les trois facteurs.

Parameter Estimates				
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	42.851724	0.754915	56.76	<.0001*
C(10,50)	-11.86	0.504244	-23.52	<.0001*
V(100,500)	-18.12	0.504244	-35.94	<.0001*
nbr.cycle(2,8)	17.12	0.504244	33.95	<.0001*
C*V	4.9125	0.563762	8.71	0.0001*
C*nbr.cycle	-0.4875	0.563762	-0.86	0.4204
V*nbr.cycle	-8.1875	0.563762	-14.52	<.0001*
C*C	6.5724138	0.982059	6.69	0.0005*
V*V	8.8724138	0.982059	9.03	0.0001*
nbr.cycle*nbr.cycle	-18.12759	0.982059	-18.46	<.0001*

Figure II.23. Résumé des effets (GAD III)

☞ **Effet linéaire**

Les résultats du figure II.17 montrent que les trois facteurs la concentration « C », le volume « V » possèdent et le nombre de « cycle nbr.cycle » ont des effets linéaires hautement significatifs puisque chacun paramètre à une valeur de p-value inférieur à 0,0001.

**☞ Effet des interactions**

Les résultats obtenus montrent que l'effet de l'interaction entre la concentration et le volume C\*V est significatif avec un p-value = 0,00013, même remarque a été enregistré pour le couple V\*nbr.cycle qui a aussi une influence significative comme si son p-value égale à 0,00001. Par contre l'effet de l'interaction de V\*nbr.cycle est n'est pas significatif

**☞ Effet quadratique**

La figure II.14 monte que l'effet quadratique pour les trois facteurs est vraiment significatif comme son p-value sont inférieur à 0,001.

**➤ Modèle mathématique :**

Le modèle final sera :

$$Y = 42.85 - 11.86C - 18.12V + 17.12 (\text{nbr.cycle}) + 4.91(C*V) - 8.187(V*\text{nbr.cycle}) + 6.57C^2 + 8.87V^2 - 18.12(\text{nbr.cycle})$$

# **Conclusion générale**

Cette étude s'inscrit dans le cadre plus large de la compétition environnementale contre la pollution des eaux; il porte sur l'élimination d'un colorant anthraquinonique Acide Vert 25 (AG25) en solution aqueuse. Le traitement plasmagène GAD ou PAW a été choisi pour dégrader ce polluant organique dont le but de montrer l'efficacité de ces procédés oxydatifs.

En effet, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres comme la concentration de l'AG25, le volume à tester et le temps de décharge durant la post-décharge.

À l'issue de cette étude, plusieurs résultats intéressants ont pu être en évidence :

- ☞ Le traitement plasmagène par les procédés GAD ou PAW a permis d'obtenir une décoloration forte après 6 heures de  $t_{TPDR}$  (totale dans le cas de 10 ppm d'AG25).
- ☞ L'efficacité du traitement de l'AG25 est augmentée en fonction de temps post-décharge que ce soit on utilise le dispositif GAD II ou GAD III et dans toutes les conditions de travail (concentration des polluants, volume testé...)

De manière générale, Le traitement plasmagène a donné pleine satisfaction et il sera plus intéressant de sensibiliser de plus grands volumes de polluant par PAW. Il est prometteur et peut faire l'objet d'une application à une plus grande échelle.

# **Références bibliographiques**

- [1] Raouf DJEBAR, « ETUDE DE LA DECOLORATION DU (BM) EN MILIEU HETEROGENE ET HOMOGEN », *Fac. Sci. L'Ingéniorat Dép. Génie Procédés*, p. 44, juin 2019.
- [2] G. Singh, I. McKechnie, T. Braje, et B. Campbell, « Singh et al. 2015 ». 14 septembre 2015.
- [3] R. Selyem, « [The complex clinical picture of lumbar discopathy in a prospective survey] », *Orv. Hetil.*, vol. 144, n° 52, p. 2561- 2564, déc. 2003.
- [4] A. Tiar, L. Askarne, E. Ait Addi, A. Assabbane, H. Boubaker, « Etude de la biodégradation des polluants industriels –cas des colorants azoïques », *SMETox J.*, vol. 1, n° 1, p. 63- 68, 2018.
- [5] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, et P. Lafrance, « Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides – revue de littérature », *Rev. Sci. L'eau*, vol. 29, n° 3, p. 231- 262, févr. 2017, doi: 10.7202/1038926ar.
- [6] D. Gumuchian, « Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse ».
- [7] Brisset JL, « Décharges électriques glissantes à la pression atmosphérique et leurs applications à l'environnement », *Le Bup*, 2009, p. 257- 280.
- [8] Samira Slamani, Fatiha Abdelmalek, Mouffok Redouane Ghezzar, Ahmed Addou, « Initiation of Fenton process by plasma gliding arc discharge for the degradation of paracetamol in water », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, p. 1- 10, 15 mai 2018.
- [9] « <https://www.usinenouvelle.com/article/le-plasma-decontamineles-surfaces.N58888> ».
- [10] F. Abdelmalek, S. Gharbi, B. Benstaali, A. Addou, et J. Brisset, « Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste », *Water Res.*, vol. 38, p. 2338- 46, juin 2004, doi: 10.1016/j.watres.2004.02.015.
- [11] M.R. Ghezzar a, N. Saïm a, S. Belhachemi a, F. Abdelmalek a b, A. Addou a, « 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 », *20 June 2013.*, a Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation, Université de Mostaganem, Algeria b Laboratoire de Spectrochimie LASIR, Université des Sciences et Technologie de Lille 1, Bat C5, Villeneuve d'Ascq, France, 2013.

- [12] F. Abdelmalek, R. Torres-Palma, E. Combet, C. Pétrier, et C. Pulgarin, « Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, oct. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.03.036.
- [13] J.-L. Brisset *et al.*, « Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions », *Ind. Eng. Chem. Res. - IND ENG CHEM RES*, vol. 47, juill. 2008, doi: 10.1021/ie701759y.
- [14] Mohamed Fouad Ferhat a, Mouffok Redouane Ghezzar a, Bentaïba Smaïl a, Cedric Guyon b, Stéphanie Ognier b, Ahmed Addou a, « Conception of a novel spray tower plasma-reactor in a spatial post-discharge configuration: Pollutants remote treatment », *J. Hazard. Mater.*, vol. 321, p. 661- 671, janv. 2017.
- [15] R. Burlica, M. Kirkpatrick, C. Finney, R. Clark, et B. Locke, « Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges », *J. Electrostat.*, vol. 62, p. 309- 321, nov. 2004, doi: 10.1016/j.elstat.2004.05.007.
- [16] R. Burlica, M. J. Kirkpatrick, et B. R. Locke, « Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water », *J. Electrostat.*, vol. 64, n° 1, p. 35- 43, 2006, doi: 10.1016/j.elstat.2004.12.007.
- [17] B. Benstaali, P. Boubert, B. G. Cheron, A. Addou, et J. Brisset, « Density and Rotational Temperature Measurements of the OH° and NO° Radicals Produced by a Gliding Arc in Humid Air », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 22, p. 553- 571, janv. 2002, doi: 10.1023/A:1021371529955.
- [18] J.-L. Brisset et J. Pawlat, « Chemical Effects of Air Plasma Species on Aqueous Solutes in Direct and Delayed Exposure Modes: Discharge, Post-discharge and Plasma Activated Water », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 36, n° 2, p. 355- 381, mars 2016, doi: 10.1007/s11090-015-9653-6.
- [19] Chaa, A., « Élimination d'un colorant par des procédés couplés », *Univ. Most-Abdelhamid Ibn Badis*, 2021.
- [20] Z. Kendour, « Utilisation le plan d'expérience de Box-Behnken pour optimiser les différents facteurs influençant sur le séchage de la pomme de terre ».
- [21] M. Fadil, A. Farah, B. IHSSANE, T. Haloui, et S. Rachiq, « Optimisation des paramètres influençant l'hydrodistillation de Rosmarinus officinalis L. par la méthodologie de surface de réponse Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of Rosmarinus officinalis L. by response surface methodology », *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, p. 2346- 2357, juill. 2015.

- [22] J. Goupy et L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*, 3e édition. Paris: Dunod : L'Usine nouvelle, 2006.
- [23] Belkadi ,T , Makked , L, « Traitement des margines d'olives par co-precipitation en utilisant les plans d'experiences ». Tizi-Ouzou, 2016.
- [24] Hélène Angellier, « Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications aux composites. », Université Grenoble 1, 2005.
- [25] D. K. J. Lin, « Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery, Second Edition », *J. Qual. Technol.*, vol. 38, n° 1, p. 78- 80, janv. 2006, doi: 10.1080/00224065.2006.11918587.
- [26] J. Vaillé et J. Goupy, « Construire et interpréter un Plan d'expériences factoriel complet », 2006.
- [27] J. Goupy, « Modélisation par les plans d'expériences », *Instrum. Méthodes Mes.*, sept. 2000, doi: 10.51257/a-v1-r275.
- [28] W. Tinsson, *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*. in Mathématiques et Applications, no. 67. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg Springer e-books, 2010.
- [29] Sandrine KARAM, « Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt », Université de Limoges. Faculté des sciences et techniques, 2004.
- [30] S. Goldstein, G. L. Squadrito, W. A. Pryor, et G. Czapski, « Direct and indirect oxidations by peroxyne, neither involving the hydroxyl radical », *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 21, n° 7, p. 965- 974, janv. 1996, doi: 10.1016/S0891-5849(96)00280-8.
- [31] MERCK, « Acid Green 25 Dye 4403-90-1 <http://www.sigmaaldrich.com/> ». 1 juin 2022.
- [32] « spectrophotometrie.pdf ».
- [33] E. J. Hart et M. Anbar, *Hydrated electron*. United States: John Wiley and Sons, Inc, 1970. [En ligne]. Disponible sur: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:05126764](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:05126764)
- [34] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft, et S. E. Jørgensen, « Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review », *Chemosphere*, vol. 36, n° 2, p. 357- 393, janv. 1998, doi: 10.1016/S0045-6535(97)00354-8.
- [35] YAYA, A., « Utilisation de procédés de traitement à base de nanoparticules. Application à un colorant anionique, PFE master », *Univ. Most.-Abdelhamid Ibn Badis*, 2021.
- [36] MAMMERI A, « Élimination des composés organiques par un procédé d'oxydation avancée (POA) . PFE master ». Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2022.

[37] J. Goupy, « LES PLANS D'EXPERIENCES », 2006.

# **Annexe**

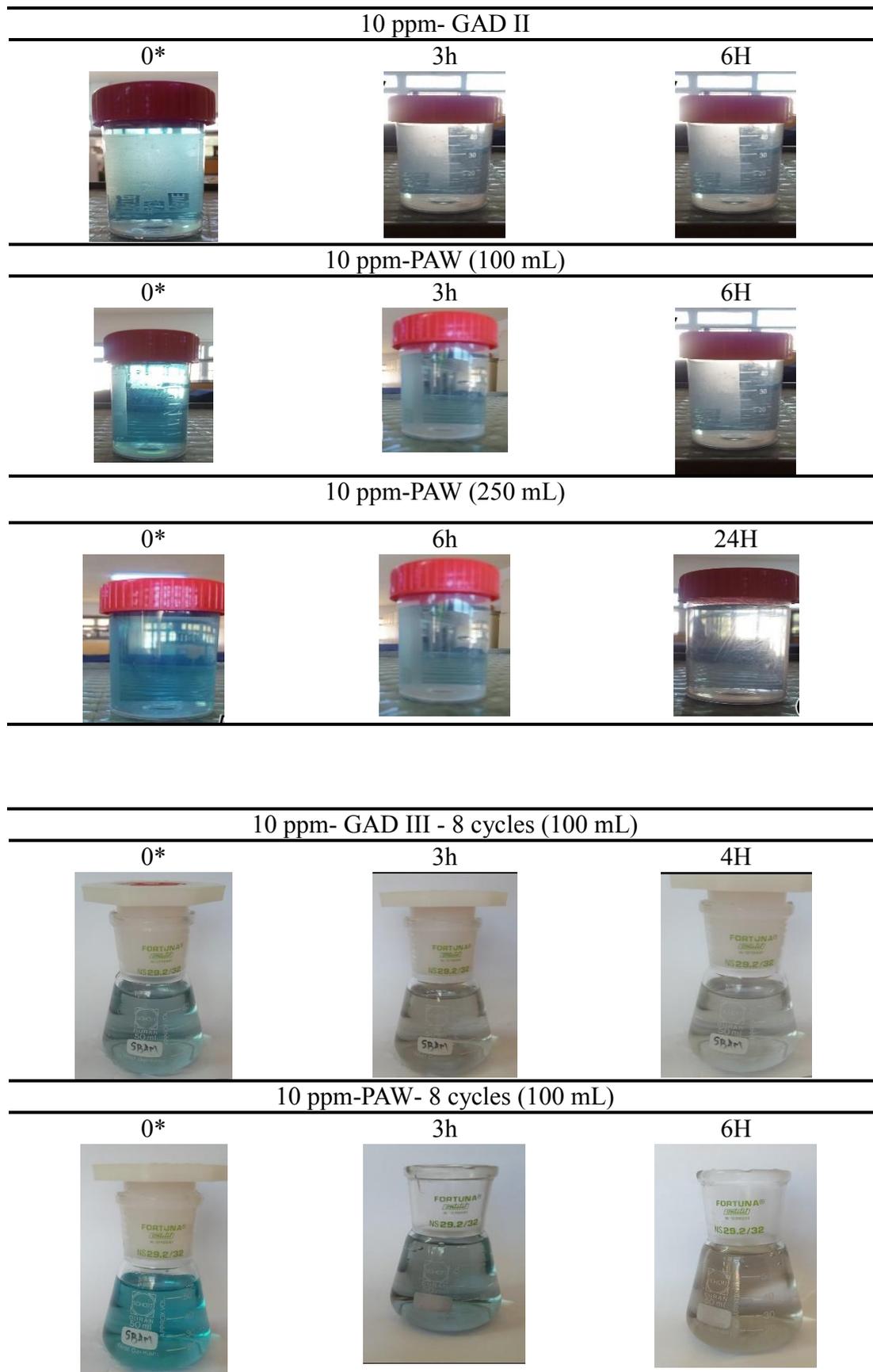
**Tableau A.9.** Évolution de la décoloration de l'AG25 par GAD II en post décharge

		T <sub>TPDR</sub> [AG25] (ppm)	0*	1h	2h	3h	4h	5h	6h	24h
100	mL	10	44.8	57.1	77.9	83.4	94.5	96.3	97.5	100
		30	33.1	50.5	62.3	70.9	79.8	82.6	84.4	93.0
		50	28.2	47.4	55.9	60.3	64.5	68.9	74.1	90.3
250	mL	10	31.3	39.3	52.1	62.0	69.3	78.5	82.8	100
		30	14.8	23.8	32.3	37.9	43.9	49.1	52.5	69.1
		50	7.7	12.6	23.1	30.7	38.3	43.0	45.3	56.5
500	mL	10	12.3	19.0	28.2	35.6	42.9	52.1	63.2	80.4
		30	5.4	13.6	20.6	26.3	30.5	33.1	35.9	52.3
		50	4.0	7.5	10.7	16.0	18.3	21.9	25.5	35.0
1000	mL	10	4.9	10.4	15.3	22.7	35.6	41.7	45.4	50.9
		30	3.0	7.6	9.2	12.2	14.2	17.2	21.6	27.1
		50	1.0	3.4	5.8	8.7	9.5	9.8	10.1	15.9

**Tableau A.10.** Evolution de la décoloration de l'AG25 par GAD III en post décharge.

		t <sub>TPDR</sub> [AG25] (ppm)	0*	1h	2h	3h	4h	5h	6h	24h	
2 cycles	100	mL	10	17.8	28.2	32.5	36.2	41.7	44.8	49.1	68.7
			30	4.6	8.2	18.4	22.2	25.3	31.7	34.5	42.9
			50	1.0	3.5	5.3	8.3	11.2	12.9	16.0	22.0
	250	mL	10	11.0	17.2	20.2	21.5	22.1	23.3	26.4	28.8
			30	3.2	7.8	11.8	12.4	13.4	14.8	16.2	18.8
			50	0.9	2.3	3.8	5.5	7.8	9.7	10.9	16.2
	500	mL	10	6.1	9.8	11.7	13.5	16.6	17.8	19.6	20.9
			30	2.4	4.6	6.4	8.2	10.2	12.0	13.0	14.2
			50	0.7	1.7	2.9	4.3	5.8	6.7	7.1	8.4
8 cycles	100	mL	10	26.4	67.5	76.7	93.9	96.3	100	100	100
			30	13.2	37.9	48.3	58.1	63.7	70.1	76.0	87.8
			50	6.7	23.6	36.1	42.3	53.2	61.8	65.9	75.9
	250	mL	10	12.3	31.3	40.5	46.6	54.0	59.5	63.2	92.6
			30	7.4	21.8	30.7	36.3	41.7	44.5	46.1	62.3
			50	5.3	19.2	27.2	31.7	37.8	41.2	44.0	51.6
	500	MI	10	8.0	12.9	19.0	22.7	27.0	32.5	38.7	52.8
			30	6.4	9.8	13.6	17.0	23.6	28.9	33.1	41.7
			50	3.0	6.6	10.8	14.5	17.1	20.9	23.3	28.7

**Tableau A. 11.** Photographies des quelques solutions d'AG25 traités par plasma Glidarc  
(GAD et PAW)



10 ppm-PAW (250 mL)

0\*



6h



24H

